

УДК 628-30

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ СУМІСНОГО ВИЛУЧЕННЯ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ І АЗОТУ ПРИ ОЧИСТЦІ СТИЧНИХ ВОД НА ЗАТОПЛЕНИХ ФІЛЬТРАХ

*Д.А Ігнатенко, аспірант
(Київський національний університет
будівництва та архітектури)*

На підставі аналізу загальної математичної моделі пропонуються для подальшої реалізації в практичних розрахунках спрощені моделі сумісної очистки стічних вод від органічних забруднень і азоту на затоплених фільтрах в умовах достатнього забезпечення процесів біоокислення киснем. Наведені рекомендації, які дозволяють оцінити вплив різних факторів на швидкість (кінетику) реакцій і масообмінні процеси.

На основе анализа общей математической модели предлагаются для дальнейшей реализации в практических расчетах упрощенные модели совместной очистки сточных вод от органических загрязнений и азота на затопленных фильтрах в условиях достаточного обеспечения процессов биоокисления кислородом. Приводятся рекомендации, которые позволяют оценить влияние разных факторов на скорость (кинетику) реакций и массообменные процессы.

The simplified models of the simultaneously purification of the waste waters from the organic pollutions and the nitroge on the ponded filters at the conditions of the enough supply of the biooxidation processes by the oxygen on the base of the general mathematic model are gropesed for furthe realization in practical calculations. The recommendations which allow to evaluate the influence of the different factors on the velocity (kinetics) of the reactions and the mass transfer processes are presented.

Відомо [1, 2, 3], що основними забрудненнями, які входять до складу господарсько-побутових стічних вод, являються органічні забруднення (ОЗ) і сполуки азоту, переважно амонійної форми ($NH_4^+ - N$). Останнім часом значно підвищились нормативні вимоги до ступеня і якості вилучення зазначених забруднень, а існуючі споруди механічної і біологічної очистки не завжди задо-

© Д.А Ігнатенко, 2012

Розділ 1. Екологічна безпека

вольняють цим вимогам і потребують додаткової очистки. Тому переважно для доочистки стічних вод широке поширення одержав метод біофільтрації, оснований на технології закріпленої з високою концентрацією біомаси (біоплівки) на матеріалі завантаження фільтра [3, 4, 5]. Практично всі стічні води мають у своєму складі і органічні забруднення (ОЗ), і амонійний азот (N), то процеси вилучення амонія (нітрифікація) конкурують з окисленням органіки, оскільки окисляються різними мікроорганізмами, а саме відповідно гетеротрофними і автотрофними мікроорганізмами. Тому вилучення зазначених забруднень переважно відбуваються окремо в дві стадії, а саме: спочатку вилучаються органічні забруднення без нітрифікації, а на другій стадії оптимізується процес нітрифікації, про що більш детально буде сказано нижче. Використання затоплених фільтрів дозволяє найбільш доцільно організувати проведення в об'ємі фільтра сумісне вилучення ОЗ і N на основі використання біоплівкових моделей, які описують процеси біоокислення різних забруднень різними мікроорганізмами в біоплівці. В обох випадках для росту і життєдіяльності мікроорганізмів необхідно забезпечити безперебійне постачання кисню (DO) в необхідній кількості.

Спроби науково обґрунтувати процеси сумісного (одночасного) вилучення органічних забруднень і азоту фільтруванням з урахуванням змішаного біоценозу розглянуті зокрема в роботах [6, 7, 8, 9].

В об'ємі рідини ОЗ, N і DO переносяться фільтраційним потоком. Біля поверхні часток завантаження утворюється тонкий ламінарний пограничний шар (рідинна плівка), через яку відбувається масоперенос зазначених компонентів до поверхні біоплівки. Транспорт (перенос) ОЗ, N і DO в біоплівці контролюється молекулярною дифузією. Припускається, що на поверхні біоплівки накопичення ОЗ, N і DO не відбувається.

З урахуванням наведених вище і існуючих в літературі уявлень про механізми біофільтраційного процесу сумісного вилучення органічних забруднень і амонійного азоту в об'ємі затопленого фільтра побудована загальна математична модель, яка складається із рівнянь матеріального балансу, записаних відносно зміни зазначених концентрацій у стічній воді, що очищається у фільтрі, біоплівці і рідинній плівці [10].

Виконаний аналіз загальної моделі показав, що для використання в практичних розрахунках її можна значно спростити, розглядаючи процес очистки в стаціонарному режимі, тобто потік компонентів в біоплівку і зміну їх концентрацій можна розглядати в стаціонарних умовах [2, 3, 11]. В той же час зростання і зміни товщини біоплівки відбувається в часі і по висоті фільтра. Крім того, в рівняннях матеріального балансу зміни концентрацій, записаних для ємкості фільтра, можна не враховувати дифузійний член переносу (гідродинамічну дисперсію), яким в порівнянні з іншими членами можна знехтувати. Як правило, на практиці процес аеробної очистки в різних реакторах в достатній кількості забезпечений киснем (в

умовах доочистки на затоплених фільтрах де $S > 4-5$ мг/л), тобто не лімітується киснем, що також дозволяє значно спростити загальну модель.

Таким чином, з урахуванням зазначеного вище для подальшої реалізації використання в розрахунках пропонується наступна модель сумісної очистки стічних вод від сполук ОЗ і N біофільтрацією:

а) рівняння матеріального балансу маси ОЗ і N для відносно необмеженої ділянки тонкого активного шару біоплівки в умовах завантаження із сферичних зерен (гранул)

$$D_L \left(\frac{\partial^2 L}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial L}{\partial r} \right) - R_L = 0, \quad (1)$$

$$D_N \left(\frac{\partial^2 N}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial N}{\partial r} \right) - R_N = 0; \quad (2)$$

б) рівняння для потоку ОЗ і N до поверхні біоплівки із об'єму рідини (фільтра) крізь рідинну плівку (пограничний шар)

$$I_L = D_{lp} \frac{dL}{dr} = K_L (L_e - L), \quad (3)$$

$$I_N = D_{Np} \frac{dN}{dr} = K_N (N_e - N); \quad (4)$$

в) рівняння для матеріального балансу ОЗ і N в об'ємі фільтра

$$-V \frac{\partial L_e}{\partial z} - \frac{F_\delta}{W} K_L (L_e - L|_{r=R+\delta}) = 0, \quad (5)$$

$$-V \frac{\partial N_e}{\partial z} - \frac{F_\delta}{W} K_N (N_e - N|_{r=R+\delta}) = 0. \quad (6)$$

Швидкості для реакцій R_L і R_N в цьому випадку, тобто нагадаємо в умовах достатнього забезпечення процесу киснем, описуються такими рівняннями:

$$R_L = k_L \rho_x \frac{L}{K_{Lm} + L} \gamma f_L, \quad (7)$$

$$R_N = k_N \rho_x \frac{N}{K_{Nm} + N} (1 - \gamma) f_N, \quad (8)$$

де $k_L = \frac{\mu_{\max L}}{Y_L}, \quad k_N = \frac{\mu_{\max N}}{Y_N}, \quad f_L = f_{\theta_L} f_{PH_L} f_{CH}, \quad f_N = f_{\theta_N} f_{PH_N} f_{CN},$

$$\gamma = \frac{M_H}{M_H + M_A} = \frac{X_H}{X_H + X_A}, \quad \rho_x = X_H + X_A.$$

У наведених рівняннях позначено: L, N - відповідно концентрації органічних забруднень г/л ХПК і амонійного азоту г/л NH_4^+ , L_e, N_e - теж концентрації у фільтрі, D_L, D_N - коефіцієнти молекулярної дифузії органічних забруднень і азоту в

Розділ 1. Екологічна безпека

біоплівці м²/год; K_L, K_N - коефіцієнти масопереносу забруднень і азоту в рідинній плівці, м/год; $\mu_{\max L}, \mu_{\max N}$ - відповідні питомі максимальні швидкості росту мікроорганізмів, год⁻¹; Y_L, Y_N - відповідні коефіцієнти приросту біомаси $\frac{\rho_{\text{біомаси}} X_H}{\rho_{L, \text{ХПК}}}, \frac{\rho_{\text{біомаси}} X_A}{\rho_{N, \text{NH}_4^+}}$, X_H, X_A - відповідно концентрації (густини) гетеротрофних і автотрофних мікроорганізмів в біоплівці, г/л; V - постійна швидкість фільтрації ($V = \frac{Q}{F}$, Q - витрата, F - площа фільтра), м/год; F_δ - загальна площа поверхні активної біоплівки у фільтрі, м²; $W = F \cdot S$ - об'єм фільтра м³, S - робоча висота фільтра, м; δ - товщина активної (робочої) біоплівки, м; R - радіус сферичної гранули, м; K_{mL}, K_{mN} - відповідно константи півнасичення г/л ХПК, г/л NH_4^+ ; f_θ, f_{pH}, f_C - поправочні коефіцієнти, які враховують вплив температури, рН і інгібування реакцій різними речовинами.

В окремих випадках [11] з достатньою для практики точністю замість (7), (8) можна приймати швидкість реакцій при $\beta_L = \frac{K_{mL}}{L_0} > 2, \beta_N = \frac{K_{mN}}{N_0} > 2$ як кінетику реакції першого порядку, тобто

$$R_L = k_L \frac{\rho_x}{K_{mL}} \gamma f_H L, \quad R_N = k_N \frac{\rho_x}{K_{mN}} (1 - \gamma) f_A N \quad (9)$$

і при $\beta_{L,N} < 0,25$ - як кінетику реакції нульового порядку

$$R_L = k_L \rho_x \gamma f_H, \quad R_N = k_N \rho_x (1 - \gamma) f_A. \quad (10)$$

Таким чином, в межах $0,25 < \beta_{L,N} < 2$ при розрахунках реакцій $R_{L,N}$ необхідно використовувати нелінійні рівняння (7) і (8).

Розв'язання наведеної системи рівнянь в стаціонарних умовах виконується при таких граничних умовах:

а) на поверхні розділу плівок ($r = R + \delta$) приймається, що потік в біоплівку дорівнює притоку до неї крізь пограничний шар

$$D_{Lp} \frac{dL}{dr} = K_L (L_e - L|_{r=R+\delta}), \quad (11)$$

$$D_{Np} \frac{dN}{dr} = K_N (N_e - N|_{r=R+\delta}); \quad (12)$$

б) на поверхні розділу поверхні зерен (гранул) і біоплівки ($r = R$) приймається, що перенос в зерна завантаження відсутні і дорівнює нулю

$$D_L \frac{dL}{dr} \Big|_{r=R} = 0, \quad D_N \frac{dN}{dr} \Big|_{r=R} = 0; \quad (13)$$

в) вміст O_3 і N в поступаючому на поверхню фільтру потоці

($z = 0$) приймається

$$L_e(0) = L_0, \quad N_e(0) = N_0. \quad (14)$$

Зазначимо, що вісь z направлена в напрямку руху потоку знизу вгору або зверху вниз. Для реалізації і використання запропонованих моделей наведено деякі рекомендації щодо визначення вихідних параметрів і коефіцієнтів, які входять в ці моделі і одержані на основі критичного аналізу і оцінки наведених в літературі теоретичних і в основному експериментальних досліджень, а також деякі інші результати існуючих досліджень, які стосуються питань сумісної очистки і будуть корисними при реалізації розроблених моделей.

Ефективність вилучення органічних забруднень і сполук азоту в завантаженні фільтра пов'язана з утворенням високої концентрації поверхні біомаси (біоплівки) на одиницю об'єму фільтра. Біоплівка містить в собі воду, але основна її фізична характеристика знаходиться в твердій фазі. Хоча рідина складає основну частину біоплівки, проте тверді частки є основними при моделюванні товщини і складу біоплівки, так як вони визначають її реактивні і структурні якості. Тверда частина біоплівки має складну гетерогенну структуру і складається в основному з активної біомаси (в даному випадку гетеротрофних і автотрофних мікроорганізмів), інертної біомаси і позаклітинних полімерних речовин (EPS) [5, 12, 13]. Наведені результати математичного моделювання гетерогенної структури біоплівки, які дозволяють кількісно оцінити зв'язок між трьома вказаними компонентами біоплівки і показати, що неактивна частина біоплівки складає десь 40-45 %. При цьому структура біоплівки змінюється по її товщині і по висоті фільтра. Більш активні гетеротрофні мікроорганізми (НВ), які ростуть швидко, розташовуються у верхніх шарах біоплівки, а з повільним ростом автотрофні бактерії (АВ) знаходяться в нижніх шарах. Крім того, зазначені шари бактерій мають різну товщину і концентрації мікроорганізмів [9, 12, 14].

У даному випадку сумісного вилучення ОЗ і N для визначення зростання загальної активної товщини біоплівки на сферичній гранулі завантаження фільтра можна використати загальне рівняння, яке має вигляд

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{[Y_L k_L \gamma + Y_N k_N (1 - \gamma)] 4\pi (R + r_\delta)^2 dr_\delta}{A_\delta} - [b_H \gamma + b_A (1 - \gamma)] \delta, \quad 0 \leq r_\delta \leq \delta, \quad (15)$$

де R - радіус гранули, r_δ - радіус біоплівки, A_δ - площа гранули, b_H, b_A - відповідно загальна швидкість втрат бактерій НВ і АВ через розпад та відрив рідиною.

Так, у роботі [15] зокрема показано для різних відношень концентрацій L/N утворення структури і щільності біомаси по товщині біоплівки і оцінено вплив EPS на розподіл біомаси по товщині при різних відношеннях L/N . Так, при значних значеннях L/N автотрофні бактерії майже не утворюються. В роботі [16] проведені дослідження з вивчення конкуренції між НВ і АВ при бактеріальному

Розділ 1. Екологічна безпека

рості біоплівки на поверхні завантаження. При цьому цей процес оцінюється ефектами накопичення і відриву. Бактерії типу АВ потребують більше площі поверхні на одиницю маси в порівнянні з бактеріями НВ, так як вони не можуть рости в такій кількості, як НВ, і мають значно меншу товщину в загальній структурі біоплівки. Наведені фактори і критерії, які обмежують рост і відрив бактерій НВ і АВ.

У роботі [17] наведені результати теоретичних і лабораторних досліджень по вилученню амоніа на краплинному фільтрі при періодичній і безперервній його роботі. Наведені рекомендації щодо визначення зміни концентрації амоніа по глибині фільтра і по товщині біоплівки, а також щодо визначення товщини біоплівки по глибині фільтра і в часі, на основі використання залежності

$$\frac{d\delta_N}{dt} = \int_0^{\delta_N} \frac{\mu_1 X_{A_1} + \mu_2 X_{A_2} - K_{d_1} X_{A_1} - K_{d_2} X_{A_2}}{\rho_\delta} dz, \quad (16)$$

ρ_δ - густина біоплівки, μ_1 , μ_2 - відповідно питомі швидкості росту бактерій АВ для *NstrosomonasiNitrobater*, X_{A_1} , X_{A_2} - відповідні густини (концентрації) цих бактерій. Зазначається про задовільні результати порівняння між теоретичними і дослідними даними. При цьому встановлено, якщо при зміні початкових умов концентрація амоніа по висоті фільтра досягає квазістабільного стану досить швидко, в той же час зміни концентрації в товщині біоплівки відбуваються значно повільніше. Наведені результати досліджень формування товщини біоплівки по висоті фільтра і в часі. Показана значна залежність товщини δ від початкової концентрації амонію і витрати стічної води. При цьому зміна товщини δ (збільшення чи зменшення) уже сформованої біоплівки відбувається значно швидше.

У роботі [18] наведені ґрунтовні дослідження процесів нітрифікації (вилучення амонійного азоту) на краплинному фільтрі промислової установки при очистці комунальних стічних вод м.Гетеборга (Швеція). Під час дослідів вивчались зміни концентрації амонію і параметрів біоплівки по висоті фільтра при різних витратах стічної води, температурі, рН і т.п. Показано значне зменшення параметрів біоплівки в декілька разів по висоті фільтра висотою $S = 6,5-7,0$ м, що пов'язано зі значним зниженням концентрації амоніа від $7-13$ мг/л^N на вході до $0,8-3,0$ мг/л^N на виході. Досліджена гетерогенна структура біоплівки, яка складається переважно з різних видів класу автотрофних бактерій.

У рівняннях (1) - (2) для характеристики складу біоплівки по глибині фільтра введено функцію γ - відношення мас фракцій гетеротрофних мікроорганізмів до загальної біомаси [6]. Встановлено, що чим більше значення γ , тим менша кількість автотрофних бактерій. Для визначення γ і δ в роботі [6] також наведені графіки, які побудовані в різні часи проведення дослідів, і осереднені графіки

$\gamma = f\left(\frac{z}{S}\right)$ і $\delta = f\left(\frac{z}{S}\right)$, які рекомендуються для використання в практичних розрахунках.

При цьому $\gamma(z)$ визначалось для кожного інтервалу часу, враховуючи ріст двох класів бактерій. Оскільки ріст НВ вищий ніж АВ, спостерігається збільшення $\gamma(z)$ з часом для кожного значення z . Показано, що через деякий час (десь після 5-6 годин) функція $\gamma(z)$ не залежить від часу. Біомаса, утворена в результаті вилучення різних субстратів, розраховувалась з урахуванням різних коефіцієнтів її утворення (заростання) для НВ і АВ. Враховуючи, що в напрямку фільтрації кількість НВ у фільтрі зменшується, для визначення параметрів γ і δ по глибині фільтра і в часі в роботі [6] на підставі численних розрахунків з використанням ітераційних методів і одержаних дослідних даних пропонуються залежності

$$\gamma(z, t) = a + b \exp\left(-c\left(\frac{z}{S}\right)^d\right), \quad (17)$$

$$\delta(z, t) = e + f \left[1 - \exp\left(-g\left(\frac{z}{S}\right)^h\right) \right], \quad (18)$$

де наведені в формулах (17) і (18) параметри визначаються експериментальним шляхом. На підставі численних досліджень, проведених у різні часи і з різним завантаженням на станції очистки стічних вод м.Рима, для визначення цих параметрів одержані такі осереднені їх значення (табл.1).

Таблиця 1

Значення параметрів $\gamma(z)$ і $\delta(z)$

| $\gamma(z)$ | | | | $\delta(z)$ | | | |
|-------------|-------|--------------------|-------|-----------------------|-----------------------|---------------------|------|
| <i>abcd</i> | | | | <i>ef</i> | <i>g</i> | <i>h</i> | |
| 0,188 | 0,812 | 1×10^{-9} | 4,112 | $4,43 \times 10^{-6}$ | $8,79 \times 10^{-5}$ | 1×10^{-16} | 7,86 |

Аналіз цих графіків дозволив визначити середньозважені значення цих параметрів у фільтрі $\gamma = 0,55$ і $\delta = 60-70$ мкм.

У роботі [19] зроблена спроба врахувати в моделях неплоску геометрію поверхні (неоднородність) біоплівки шляхом поправочного параметра A_z , який залежить від геометричної структури біоплівки і буде більшим від плоскої біоплівки, яка має $A_z=1.0$. Показано також, що форма поверхні біоплівки впливає на відомі критерії потоку Re, S_c, Pe, Sh біля біоплівки.

У роботі [20] згідно з рівнянням (15) вивчені втрати біомаси через розпад і відрив біоплівки в умовах конкуренції гетеротрофних і автотрофних бактерій у трубчатому реакторі. Були проведені оцінки впливу при окисленні амонію на

Розділ 1. Екологічна безпека

процеси відриву в умовах з різним органічним завантаженням. Показано, що після тривалого часу роботи реактора (декілька місяців) може спостерігатись відрив у вигляді луцення (sloughing). Проте зазначено, що це луцення незначно впливає на вміст амонію, нітратів чи органічних забруднень. Прийнята одномірна математична модель в умовах стратифікованої біоплівки при порівнянні з дослідними даними добре моделює припинення окислення амонію при значній концентрації органічних забруднень у стічних водах і гірше моделює при низькій концентрації органічних забруднень. Робиться висновок, що прийнята одномірна гетерогенна модель біоплівки, на відміну від спрощеної гомогенної моделі, в цілому дає задовільні результати, проте дослідження механізмів відриву і розпаду необхідно продовжити із залученням більш складних моделей.

Значно впливає на процеси і механізми очистки стічних вод закріпленим біоценозом температура, рН (лужність) і наявність інших речовин [21, 22, 23, 24]. Вважається, що в деякій мірі вплив зазначених факторів посилюється при сумісній очистці стічних вод від органічних забруднень і амонійного азоту (ефект синергізму), проте це питання вивчено ще не достатньо. Дія зазначених факторів у наведених моделях враховується поправочними коефіцієнтами f_{θ} , f_{pH} , f_c . Нижче наведемо деякі відомі в літературі рекомендації для їх визначення. На кінетику біоокислення O_3 і N , а також на процеси переносу впливає температура. Проте відомо [2, 12], що цей вплив в умовах закріпленого біоценозу буде меншим, ніж в умовах незваженого біоценозу, при цьому його вік буде значно більший у процесах нітрифікації.

Відомо, що для практичних цілей врахування впливу температури здійснюється шляхом корегування окремих констант і коефіцієнтів на температурний фактор. При цьому для визначення впливу температури використовується відоме узагальнене рівняння Арреніуса

$$P_T = P_{20} \theta^{T-20^{\circ}C}, \quad (19)$$

де P_T - параметр при температурі $T^{\circ}C$, P_{20} - значення параметра при температурі $20^{\circ}C$, таким чином, у рівняннях (1) і (2) для визначення коефіцієнтів f_{θ_L} , f_{θ_N} маємо

$$f_{\theta_L} = \theta_L^{T-20^{\circ}C}, \quad f_{\theta_N} = \theta_N^{T-20^{\circ}C}. \quad (20)$$

У літературі [2, 16] для визначення параметра θ_L приймається $\theta_L=1.05-1.08$. Зазначимо, що при корегуванні параметрів D_L і K_L , яке відбувається згідно з (20), відповідно приймається $\theta_L=1.02$ і $\theta_L=1.047$.

У роботах [2, 21] для врахування впливу температури на значення деяких констант і коефіцієнтів наводиться узагальнене рівняння Вант-Гоффа

$$P_T = P_{20} \exp(\lambda_T (T - 20)), \quad (21)$$

де λ_T - температурна константа, яка приймається в межах $0,05-0,1$ град $^{-1}$.

Дослідження впливу температури на швидкість реакцій нітрифікації в

закріпленій біоплівці ґрунтовно досліджено в роботі [22]. При цьому зазначається, що процес нітрифікації на закріпленій біоплівці включає вплив температури не тільки на кінетику нітрифікації, а і на інші параметри (дифузію субстрата, коефіцієнти переносу і концентрацію кисню). Вплив температури на швидкість нітрифікації на закріпленій біоплівці набагато складніший, ніж на плаваючому біоценозі, і результати цього впливу можуть значно відрізнятись [2]. На підставі виконаних досліджень для визначення параметра f_{θ} можна запропонувати залежність [22]

$$f_{\theta_N} = \eta_T f_{\theta_N}(20^{\circ}C), \quad (22)$$

де η_T - поправочний температурний коефіцієнт, який приймається; при $T = 27^{\circ}C$, $\eta_T = 1,08$; при $T = 20^{\circ}C$, $\eta_T = 1,0$; при $T = 14^{\circ}C$; $\eta_T = 0,985$; при $T = 8^{\circ}C$, $\eta_T = 0,90$. У роботі [22] також наведені графічні залежності для визначення впливу температури на різні параметри моделі.

Вплив рН (лужність) особливо проявляється в процесах нітрифікації, причому в основному під час її першої стадії. Нітрифікація супроводжується зменшенням лужності середовища, що особливо, на відміну від процесів нітрифікації з активним мулом, проявляється з ряду причин в біоплівках і може призвести при $pH < 6,0$ практично до повного інгібування процесу [16]. Як відомо, для визначення необхідної кількості лужності використовуються стехіометричні коефіцієнти. Так, згідно з стехіометрією на кожний моль амонію NH_4^+ , який окислюється до нітрату NO_3^- витрачається десь 2 моля (1,98 моля) вуглекислоти у вигляді гідрокарбонату (бікарбонату) HCO_3^- , що відповідає 2 екв. лужності (тобто для $7 \text{ г } NH_4^+ / m^3$ потрібно десь 1 моль HCO_3^-). Проте в реальних умовах привилученні амонія потреба в лужності в загальному випадку буде дещо більшою [12]. Молярне відношення між концентраціями субстратів, які в біоплівці контролюються переважно дифузією, є основним критерієм для визначення лімітуючого субстрата [24]. Так, при відношенні 1 моль $HCO_3^- / 1$ моль NH_4^+ цей критерій буде дорівнювати 3,4. Так, при $> 3,4$ процес лімітується лужністю (рН – інгібування) і, навпаки, $< 3,4$ – концентрацією амонія. Для відношення моль $HCO_3^- /$ моль O_2 критерій дорівнює 2,4, тобто при $> 2,4$ процес лімітується киснем і, навпаки, при $< 2,4$ – лужністю. У цьому випадку маємо критичне відношення $\frac{1,4 \text{ моль } O_2}{\text{моль } NH_4^+}$ [2, 24]. В той же час як у звичайних умовах маємо $\frac{1,86 \text{ моль } O_2}{\text{моль } NH_4^+}$, що дає значення стехіометричного коефіцієнта $Y_{NH_4, O_2} = 4,25$. Зазначимо, що відоме в літературі значення $Y_{NH_4, O_2} = 4,57$ одержано на підставі реалізації відомої реакції окислення NH_4^+ до нітрату NO_3^- , в якій приймається відношення $\frac{2,0 \text{ моль } O_2}{\text{моль } NH_4^+}$.

Розділ 1. Екологічна безпека

У роботі [16] для визначення f_{pHN} пропонуються залежність

$$f_{pHN} = 0 \text{ при } pH \leq 6, (23)$$

$$f_{pHN} = 1 - 0.833(7.2 - pH) \text{ при } 6 < pH \leq 7.2, (24)$$

$$f_{pHN} = 1 \text{ при } pH \geq 7.2, (25)$$

де $pH = 5.5 + 2 \frac{A_l}{K_{A_l} + A_l}$, A_l - лужність (мг Са СО₃/л), $K_{A_l} \approx 40$ - трансформація

лужності в рН (мг Са СО₃/л).

Для визначення коефіцієнта f_{pHL} в роботі [2] пропонується залежність

$$f_{pHL} = f_{opt} \frac{K_{pH}}{K_{pH} + \lambda}, (26)$$

де K_{pH} - константа, $K_{pH} = 150-250$, $\lambda = 10^{(pH_{opt} - pH)} - 1$, $f_{opt} = 1$ при значеннях $pH_{opt} = 6,5 - 8,5$. Досить незвичайний вид залежності (максимум швидкості росту при $pH = 6,5-8,5$ і дорівнює нулю при $pH < 4,5$ і $pH > 9,5$) пов'язаний з впливом декількох факторів, зокрема від конкретних мікроорганізмів і їх селекції, дифузійних обмежень в біоплівці.

Відомо [2, 5, 25], що при наявності у стічній воді токсичних і інших речовин швидкість реакції може суттєво зменшуватись за рахунок інгібуючого (тормозного) впливу, який може бути конкурентним, неконкурентним і проміжного типу. На практиці інгібуючий вплив інших речовин, як відомо, зокрема можна врахувати шляхом використання для опису процесу біоокислення замість рівняння Моно (7) відоме рівняння Халдейна, а також інші рівняння кінетики реакцій [26]. При зворотному конкурентному інгібуванні збільшується константа насичення K'_m

$$K'_m = K_m \frac{K_i + I}{K_i}. (27)$$

При зворотньому неконкурентному інгібуванні знижується оптимальна питома швидкість росту, що враховується коефіцієнтом f_c

$$\mu = \mu_{max} f_c, \quad f_c = \frac{K_i}{K_i + I}. (28)$$

K'_m - константа насичення при інгібуванні, K_m - константа насичення без інгібування, K_i - константа інгібування, I - концентрація інгібітора.

У роботі [2] наведені конкретні дані, які дозволяють оцінити інгібуючий вплив

різних металів та інших речовин на процеси нітрифікації. Якщо мікроорганізми одночасно піддаються дії декількох інгібіторів, то вплив (дія) кожного з них звичайно посилюється (ефект синергізму).

У наведених моделях і граничних умовах присутні такі важливі параметри, як коефіцієнт переносу O_3 і N в рідинній плівці K_L і K_N і коефіцієнти молекулярної дифузії O_3 і N в біоплівці D_L і D_N . Для визначення коефіцієнтів K_L і K_N в літературі [2, 6] пропонуються такі наближені залежності та співвідношення

$$K_L = \frac{D_L}{\delta_p/2}, \quad K_N = \frac{D_N}{\delta_p/2}, \quad K_N = \sqrt{\frac{D_L}{D_H}} K_L, \quad K_N = \sqrt{\frac{D_N}{D_C}} K_C,$$
$$K_L = \frac{1.09}{n_c} Re^{1/3} Sc^{1/3} \frac{D_p}{d_p}, \quad (30)$$

де $Re = \frac{Vd_p}{\nu}$ - відоме число Рейнольдса, $Sc = \frac{\nu}{D_L}$ - відоме число Шмідта, d_p -

діаметр біочастинки, $v = \frac{Q}{F}$ - швидкість фільтрування, $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ - кінематична в'язкість

рідини м/с, D_p - коефіцієнт осьової дисперсії м²/с.

Коефіцієнти молекулярної дифузії D_L , D_p через біоплівку в рівняннях залежать від густини (щільності) біоплівки ρ .

На підставі експериментальних досліджень визначено ефективний коефіцієнт дифузії D_L для середньої щільності мікроорганізмів у стічних водах, які зростають на завантаженні біореактора. За результатами цих досліджень одержана залежність [27,28]

$$D_L = D \left[1 - \frac{0.43X^{0.92}}{11.19 + 0.27X^{0.99}} \right], \quad (31)$$

де D - коефіцієнт дифузії в чистій воді, см²/с; X - концентрація забруднень (глюкози), кг/м³. У практичних розрахунках можна використати такі співвідношення

$$\frac{D_L}{D_N} = 0.25 - 0.60; \quad \frac{D_C}{D_N} = 0.7 - 1.2; \quad \frac{D_L}{D_C} = 0.25 - 0.35. \quad (32)$$

У подальшому на підставі реалізації запропонованої математичної моделі передбачається розробка інженерної методики розрахунку технологічних і

Розділ 1. Екологічна безпека

конструктивних параметрів сумісної очистки стічних вод від органічних забруднень і амонійного азоту на затоплених фільтрах і будуть запропоновані необхідні передумови для реалізації цієї методики на практиці.

1. Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод. – М.: АСВ, 2002 – 704 с.

2. Henze M., Harremoes P., Jansen C., Arwin E. Wastewater Treatment – Springer – Berlin, New York, 2002 – 430 p.

3. Henze M., M van Loosdrecht M.E., Ekama G.A., Brdjanovic D. Biological Wastewater Treatment. IWA Publishing London, 2008 – pp. 511.

4. Олейник А.Я., Василенко Т.В., Рыбаченко С.А., Хамад Ихаб Ахмад. Моделирование процессов доочистки хозяйственно-бытовых сточных вод на фильтрах. // Проблемы водопостачання, водовідведення та гідравліки. – вип.7., 2006, - 85-97 с.

5. Wanner O., Ebert N.I., Rittman B.E. Mathematical modeling of biofilms // Scientific and Technical report, 2006 – №18 - 208 p.

6. Viotti P., Erano B., Boni M.R., Carucci S., Leccese M., Scaffoni S. Development and calibration of a mathematical model for the simulation of the biofiltration process // Advan. Envir. Res., №7, - 2002 – pp. 11-13.

7. Ni B.I., Yu H.Q., Sub Y.I. Modeling simultaneous autotrophic and heterotrophic growth in aerobic granules // Wat. Res., 2008 – 42 – P. 1583-1594.

8. Yang P.Y., Zhang Z.Q., Jeong B.G. Simultaneous removal of carbon and nitrogen using an entrapped-mixed-microbial cell // Wat. Res., vol. 31, 1997 – №10 – pp. 2617-2625.

9. Гироль Н.Н., Журба М.Г., Семчук Г.М., Якимчук Б.Н. Доочистка сточных вод на зернистых фильтрах. // Ровно, Специальное издание СПООО “Типография, Левобережная”, 1998 – 92 с.

10. Келарєва Д.А., Кравчук А.М., Олійник О.Я. Моделювання сумісного вилучення органічних забруднень і азоту при очистці стічних вод біофільтрацією // Доповіді НАНУ – 2012 - № 5 – с.179-183.

11. Рыбаченко С.О. Аеробна доочистка стічних вод на затоплених фільтрах // Автореферат дисертації канд.техн. наук, 05.23.04 – К. КНУБА – 2011 – 21 с.

12. Lapidou C.S., Rittman B.E. Modeling the development of biofilm density including active bactericide, inert biomass and extra cellular polymeric substances // Wat. Res. 2004 – Vol. 38, - pp. 3349-3361.

13. Wimpenny I., Manz W., Szewzyk U. Heterogeneity in biofilms // FEMS Microb. Rev. – 2000 - Vol. 24. – pp. 661-671.

14. Rauch W., Vanhooren H., Vanrolleghem P.A. A simplified mixed-culture biofilm model // Wat. Res., 1999, vol. 33, №9 – pp. 2148-2162.

15. Lee M.W., Park J.M., One-dimensional mixed-culture biofilm model considering different space occupancies of particulate components // *Wat. Res.*, 2007 – 41 - pp. 4317-4328.
16. Tsuno H., Hidana T., Nishimura F. A simple biofilm model of bacterial competition for attached surface // *Wat. Res.*, 2002 – vol. 36 - pp. 996-1006.
17. Vayenas D.V., Palvou S., Lyberatos G. Development of a dynamic model describing nitrification in trickling filters // *Wat. Res.*, 1997 – vol. 31, №5 - pp. 1135-1147.
18. Person F., Wik T., Sorensson F., Hermanson M. Distribution and activity of ammoniacal bacteria in a large-scale trickling filter // *Wat. Res.*, 2002 – 36 - pp. 1439-1448.
19. Ebert H.I., Picioareanu C., Heijnen J.J., M. Van Loosdrecht // A three-dimensional numerical study on the correlation of spatial structure hydrodynamic conditions and mass transfer and conversion in biofilms // *Chem. Eng. Sc.* 55 – 2000 – pp. 6209-6222.
20. Elenter D., Milferstedt K., Zhang W., Hausner M., Morgenroth E. Influence of detachment on substrate removal and microbial ecology in a heterotrophic / autotrophic biofilm // *Wat. Res.*, 2007 – 41 – pp. 4657-4671.
21. Олейник А.Я., Тетеря А.И. Моделирование процессов удаления азота из сточных вод на малогабаритных установках биологической очистки // *Прикл. Гидромеханика* – 2001 – 3, № 3 - С. 59-65.
22. Zhu S., Chen S. The impact of temperature on nitrification rate in fixed film biofilters // *Aquacul. Eng.* – 2002 – 26 – P. 221-237.
23. Gheewala S.H., Pole R.K., Annachatre A.P. Nitrification modeling in under inhibitory conditions // *Wat. Res.*, 2004 – 38 – pp. 3179-3189.
24. Szwerinski H., Arvin E., Harrerhoes P., pH-Decrease in nitrifying biofilms // *Wat. Res.*, 1986 – V. 20, – pp. 971-976.
25. Олейник А.Я., Тетеря А.И. Особенности моделирования процессов удаления органических загрязнений из сточных вод на установках малой производительности. // *Прикладная гидромеханика.* - 2001, т. 3. (75) № 4, -2—27 с.
26. Хиггинс И., Бест Д., Джонс Дж и др. Биотехнология (перев. с англ.) – М., Мир, 1988 – 488 с.
27. Beyenal H., Tanyalac A. A mathematical model for hollow fiber biofilm reactors // *The Chemical Eng. Youn.*, 1994, №56 – pp. 53-59.
28. Fan L.S., Ramos R.L., Wisecarver and Zehner B. Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube fluidized bed bioreactor // *Biotechnol. Bioeng.*, 1990 - №35 – pp. 279-286.

Отримано: 28.05.2012 р.