

# Modelowanie procesu biofiltracji

*Klaudia Chmiel, Michał Palica*  
*Politechnika Śląska, Gliwice*

## Cz. I. Faza ustalona procesu

### 1. Wstęp

Biofiltracja jest relatywnie nową technologią likwidacji lub ograniczania ilości zanieczyszczeń w gazach odlotowych. Jej główną zaletą w stosunku do stosowanych technicznie metod fizykochemicznych są znacząco niższe koszty jednostkowe [1], a stosuje się ją zarówno do zanieczyszczeń o charakterze odorowym, jak i toksycznym pod warunkiem odpowiednio wysokiej skuteczności. Metoda biofiltracyjna jest szczególnie przydatna, gdy emitowane gazy mają temperaturę zbliżoną do temperatur otoczenia i niezbyt wysokie stężenia zanieczyszczeń, a można ją użyć dla wielu związków organicznych oraz wtedy, gdy w gazach pojawiają się jako domieszki  $H_2S$  lub  $NH_3$  [2÷5]. Efektem rozkładu biologicznego zanieczyszczeń jest oczyszczanie sorbentu, stąd układ z biofiltrem uznaje się jako bezodpadowy, zaś produktami biofiltracji są  $CO_2$ ,  $H_2O$  i biomasa [6÷8].

W biodegradacji  $H_2S$  i  $NH_3$  szczególną rolę odgrywają autotroficzne bakterie siarkowe (*Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thiophysa*, *Thiobacillus*) i nitryfikacyjne (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*) [9].

Materię organiczną przyswajają bakterie heterotroficzne, występujące głównie w glebie i w wodzie [10]. Często spotykanymi w tym wypadku aktywnymi dla związków organicznych bakteriami są: *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Acinetobacter*, *Amykolata*, *Arhobacter*, *Mycoplana*, *Xanthobacter*, *Bacillus* [2].

Do określonych związków organicznych jako źródeł pokarmu przystosowały się w przyrodzie rozmaite mikroorganizmy. Niektóre bakterie potrafią żywić się różnymi związkami, np. bakteria *Pseudomonas* acetonem, formaldehydem, alkanami, alkoholami, aniliną, węglowodorami aromatycznymi, octanem butylu, merkaptoetanołem, metyloketonem, naftalenem, aldehydami, po-

chodnymi siarkowymi. Doniesienia te potwierdzają również własne badania [11], kiedy to po biofiltracji butanolu na korze sosnowej zidentyfikowano bakterie *Pseudomonas*.

Obszar zastosowań biofiltracji jest bardzo szeroki, m.in. w przetwórnictwach starych olejów, suszarniach drożdży, fabrykach mączki z krwi zwierzęcej, suszarniach szczeciny, smaźalniach ryb, składach odpadów, przetwórnictwach pierza, topialniach tłuszczów, wytwórnictwach pasz, fabrykach mączki rybnej, odlewniach, oczyszczalniach ścieków komunalnych i przemysłowych, fabrykach klejów, przetwórnictwach kości, kompostowniach, lakierniach, składach paliw, fabrykach przeróbki olejów i tłuszczów, wędzarniach, ubojniach, zakładach tytoniowych, fermach, wytwórnictwach żelatyny, palarniach kawy i kakao. W zakładach takich neutralizowane są zarówno odory, jak i różnego typu połączenia związków, w tym alifaty, aromaty, związki tlenowe, siarkowe, azotowe czy chlorowe [1]. W [12] podano np. stężenia zanieczyszczeń w gazach odłotowych emitowanych z lakierni oraz podczas produkcji farb i lakierów, w tym dla natryskowej lakierni osi, lakierni puszek do napojów, po kabine lakierowania natryskowego oraz po produkcji farb i lakierów. Wśród występujących tam zanieczyszczeń są m.in. octan etylu i octan butylu, n-butanol i izo-butanol, ksyleny, propanol, pentanol, glikole, toluen, aceton, metyloetyloketon, alkohol diacetonowy, n-oktan, styren i inne odory. Jeszcze większa liczba związków występuje w powietrzu wentylowanym z chlewni [13], gdzie znajdują się liczne kwasy tłuszczowe, fenole i indole, aceton, metan i w znacznej przewadze do tych związków amoniak, siarkowódór, dimetyloamina i trietyloamina. Autorzy pracy [13] zidentyfikowali wokół chlewni aż 136 związków organicznych i nieorganicznych związanych z produkcją zwierzęcą, jednak tylko niewielka (wymieniona wcześniej) grupa związków występuje systematycznie. Wszystkie te dane wskazują na niezwykle skomplikowany charakter problemu oczyszczania gazów z mieszaniny związków organicznych, dla których mogą występować pewne efekty synergiczne. Związki organiczne są w różnym stopniu podatne na biofiltrację. Stosunkowo łatwy przebieg ma biofiltracja dla związków zawierających połączenia tlenowe, nieco gorszy dla węglowodorów pierścieniowych. Trudno prowadzić ją dla aniliny, a substancjami opornymi na biofiltrację okazały się dotąd nitrobenzen i chlorowcopochodne [1], choć jest kwestią czasu, by bakterie dostosowały się i do takich zanieczyszczeń, po stworzeniu im odpowiednich warunków. Należy mieć przy tym na uwadze czynniki środowiska wpływające na aktywność bakterii uczestniczących w rozkładzie zanieczyszczeń [14÷16]. Należą do nich m.in.: dostępność pokarmu, wysuszenie, promieniowanie, ciśnienie osmotyczne, odczyn, temperatura i szkodliwe substancje

chemiczne. Jednak spośród wszystkich organizmów żywych, bakterie są najbardziej odporne na czynniki środowiskowe, a poprzez procesy adaptacyjne mają możliwość zwiększenia swej odporności [17].

Proces biofiltracji prowadzi się w instalacjach z tzw. biofiltrem. W uproszczeniu instalacja biofiltracyjna składa się z węzła przetłaczania zanieczyszczonych gazów, węzła kondycjonowania (wstępnej obróbki gazów) i biofiltru, którego wypełnienie stanowi nawilżona warstwa porowatego i aktywnego biologicznie materiału, przez który przedmuchiwany jest z małą prędkością (rzędu kilkudziesięciu mm/s) gaz. Zanieczyszczenia rozpuszczają się najpierw w filmie cieczy otaczającym ziarna lub w cieczy wypełniającej pory ziaren, skąd przenikają do komórek mikroorganizmów zasiedlających ziarna (niekiedy dla zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w wodzie, a rozpuszczalnych w tłuszczach, przenikają one do wnętrza komórek wskutek powinowactwa do lipidów zawartych w błonie komórkowej). Przy doborze materiału filtracyjnego uwzględnia się m.in. charakterystyki uziarnienia, porowatość złoża, zdolność zatrzymywania wody, trwałość, powierzchnię właściwą, opory przepływu, dostępność, koszty, gęstość zasiedlenia przez mikroorganizmy, niezbędne zabiegi pielęgnacyjne, a nawet zapach własny [10, 18, 19].

Dobrymi złożami dla filtrów biologicznych okazały się m.in.: żyzna gleba o spulchnionej strukturze, torf, komposty z odpadów komunalnych, kora z drzew iglastych i liściastych, wióry drzewne, wrzos, słoma, podłoże po produkcji pieczarek, itp. Często materiały te mają strukturę organiczną, stąd i one ulegają w czasie pracy biofiltru rozkładowi przez mikroorganizmy, co powoduje zmiany zarówno ich właściwości, jak i struktury. Wydłużenie okresu eksploatacji złóż biofiltracyjnych, a także poprawę skuteczności biofiltracji można uzyskać m.in. przez:

- odpowiednie komponowanie materiału filtracyjnego oraz prowadzenie zabiegów pielęgnacyjnych,
- dodawanie do złóż pożywek mineralnych i niewielkich ilości węgla aktywnego,
- użycie odpowiedniej mikroflory.

Trwałość złóż biofiltracyjnych ocenia się na kilka lat.

Aby mieć pewne wyobrażenie o możliwościach użycia biofiltrów w skali przemysłowej, przyjmuje się, że dopuszczalne obciążenie złoża odorantami lub usuwanymi związkami organicznymi, odpowiadające maksymalnej szybkości procesu, sięga setnych ÷ dziesiątych [ $\text{g}/\text{m}^3\text{s}$ ], średnia szybkość biofiltracji jest około 2÷5 razy mniejsza (dane te dotyczą takich związków, jak cykloheksan, formaldehyd, butanol, MEK czyli metyloetyloketon, a także toluenu, ksylenu czy aniliny) [1].

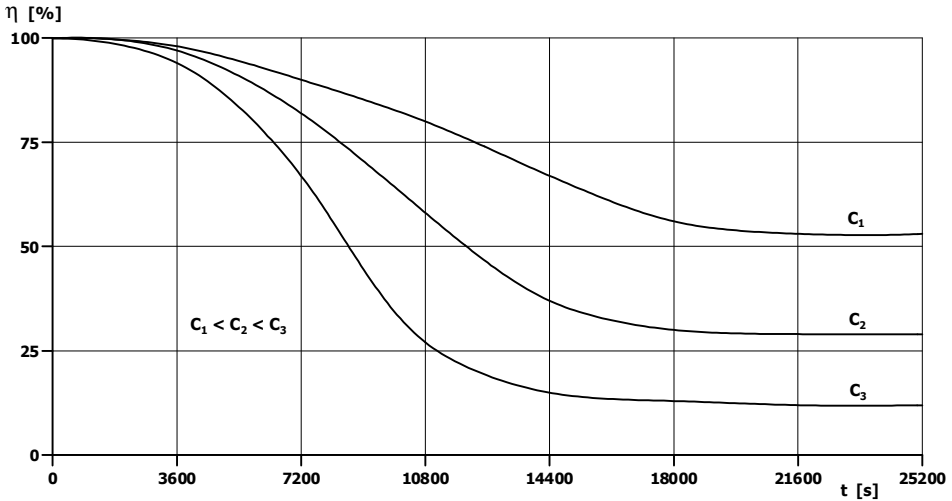
## 2. Jakościowy opis procesu biofiltracji na złożu naturalnym

Opis taki wymaga wyróżnienia etapu dynamicznego procesu, po którym dopiero następuje stan ustalony. Jeśli do powierzchni nawilżonego złoża, zasiedlonego przez przystosowaną do rozkładu danego zanieczyszczenia florę bakteryjną dopłyne gaz zawierający zanieczyszczenie, to zostanie ono zaadsorbowane, a następnie pochłonięte przez mikroorganizmy znajdujące się w złożu. Stąd w pierwszym momencie procesu należy oczekiwać pełnej skuteczności procesu, na który składa się adsorpcja i procesy biologicznego pochłaniania zanieczyszczenia. Ze względu na ograniczoną jednostkową ilość mikroorganizmów, w złożu po pewnym czasie na wlocie ustali się równowaga pomiędzy ilością dostarczonego zanieczyszczenia a możliwością jego biologicznej neutralizacji przez te mikroorganizmy. Część zanieczyszczeń, która nie była pochłonięta na pierwszej warstwie, dotrze do następnej warstwy wypełnienia, na której powtórzy się to, co miało miejsce w poprzedzającym momencie na pierwszej warstwie. Następnie gaz zubożony o pewną ilość zanieczyszczeń dociera do kolejnej warstwy, a po pewnym czasie zanieczyszczenie pojawi się na wylocie ze złoża. Będzie to miało miejsce wówczas, gdy możliwości sorpcyjne złoża i biologicznego rozkładu zanieczyszczeń zostaną wyczerpane. Aż do tego momentu skuteczność będzie pełna, ale zacznie ona spadać i będzie maleć do momentu, gdy pomiędzy ilością dostarczanego zanieczyszczenia a możliwościami biologicznego rozkładu tych zanieczyszczeń nie nastąpi równowaga. Oznacza to, że część zanieczyszczeń nie zostanie zneutralizowana.

W praktyce należy więc szukać takich złóż biologicznych i tak dobierać ich pojemność, aby faza dynamiczna była możliwie krótka. Długość tej fazy zależy też od koncentracji zanieczyszczeń na wlocie do biofiltru, ale decydująca o pracy takiego aparatu jest faza ustalona procesu. Poglądowy przebieg funkcji  $\eta = f(t)$  dla  $C_i =$  idem pokazano na rysunku 1, a eksploatacja biofiltru, przy której uzyskuje się zbyt niskie  $\eta$  jest wówczas bezcelowa (np. dla  $C_2$  lub  $C_3$ ).

W takim systemie pracują m.in. biofiltry eksploatowane dla jednej zmiany w ciągu doby. W analizie procesu formalnie należy przy tym brać też pod uwagę zmiany stopnia zasiedlenia mikroorganizmów wskutek dostępności pożywienia, jakim jest zanieczyszczenie, możliwości adaptacyjne mikroorganizmów, jak również wpływ czynników środowiskowych na kinetykę wymiany masy i bioreakcji, przy czym procesy te zachodzą następczo. Opis ten wskazuje na skomplikowany przebieg procesu i wpływ wielu zmiennych na skuteczność procesu, a generalnie na konieczność rozróżnienia etapu niestacjonarnego

i quasistacjonarnego oraz rozróżnienie procesów wymiany masy i bioreakcji, co winno znaleźć odbicie w modelu procesu.



Rys. 1. Przebieg funkcji  $\eta = f(t)$  dla  $C_i = \text{idem}$

Fig. 1. Function course  $\eta = f(t)$  for  $C_i = \text{idem}$

### 3. Literaturowe modele procesu biofiltracji

Pierwsze propozycje matematycznego opisu procesu biofiltracji lotnych związków organicznych (VOC's) na filtrze kompostowym podali w roku 1983 Ottengraf i van den Oever [20], a dotyczyły one stanu ustalonego. Autorzy ci przyjęli pełne pokrycie złoża płynną warstwą biofilmu, w którym zachodzi absorpcja i bioreakcja zerowego lub pierwszego rzędu, a ponadto, że transport biodegradowanej substancji w biofilmie odbywa się na drodze dyfuzji opisanej efektywnym współczynnikiem dyfuzji  $D$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ].

Rozkład stężenia zanieczyszczenia w biofilmie (przy pełnym pokryciu złoża biofilmem) dla reakcji 0-go rzędu opisuje zależność [20]:

$$D \frac{d^2 C}{dz^2} - k = 0 \quad (1)$$

W stanie stacjonarnym warunki brzegowe mają postać:

$$z = 0 ; C = \frac{C_{i0}}{m} \quad (2)$$

$$z = \delta; \frac{dC}{dz} = 0 \quad (3)$$

Rozwiązanie (1) ma postać:

$$\frac{C}{C_i/m} = 1 + \frac{1}{2} \frac{\Phi^2}{C_i/C_1} \left[ \left( \frac{z}{\delta} \right)^2 - 2 \left( \frac{z}{\delta} \right) \right] \quad (4)$$

gdzie:

$$\Phi = \delta \sqrt{\frac{km}{DC_1}} \quad (5)$$

jest tzw. modułem Thiele'go,  
 $z$  – położeniem w warstwie biofilmu,  
 $\delta$  – grubością biofilmu

$$m = \left( \frac{C_i}{C} \right)_{eq} \quad (6)$$

jest stosunkiem stężenia w fazie gazowej do stężenia w fazie ciekłej w warunkach równowagowych.

Gdy proces dyfuzji w biofilmie jest znacznie szybszy niż reakcja biodegradacji, zachodzi relacja [20]:

$$\frac{C_2}{C_1} = 1 - \frac{ak\delta\varepsilon H}{C_1 w_0} \quad (7)$$

czyli

$$\eta = \mu_0 \frac{\tau}{C_1} \quad (8)$$

gdzie:

$$\tau = \frac{\varepsilon V}{\dot{V}} \quad (9)$$

jest tzw. czasem przestrzennym, równoważnym czasowi przebywania gazu w biofiltrze.

Stała  $\mu_0$  związana jest z warunkami hydrodynamicznymi wpływającymi na grubość biofilmu ( $\delta$ ), reakcyjnymi ( $k$ ) oraz samym złożem ( $a$ ):

$$\mu_0 = ak\delta \quad (10)$$

W przestrzeni międzyziarnowej prędkość rzeczywista jest większa niż wartość  $w_0$  liczona na pusty przekrój biofiltru:

$$w = \frac{w_0}{\varepsilon} \quad (11)$$

Objętość czynna złoża wynosi:

$$V = AH \quad (12)$$

natomiast objętościowe natężenie przepływu gazu:

$$\dot{V} = w_0 A \quad (13)$$

Jeśli procesem kontrolującym jest dyfuzja:

$$\eta = \frac{\varepsilon a H}{w_0} \sqrt{\frac{kD}{2C_1 m}} = \frac{\tau}{C_1} \mu_0 \quad (14)$$

a stała  $\mu_0$  wynosi wówczas:

$$\mu_0 = a \sqrt{\frac{kDC_1}{2m}} \quad (15)$$

a więc zależy ona głównie od współczynnika dyfuzji  $D$  i stałej kinetycznej  $k$ , ale także od  $C_1$ .

Skuteczność procesu jest opisana również wzorem (8), ale stała  $\mu_0$  ma inną budowę. Obydwa przypadki dotyczą reakcji zerowego rzędu.

Dla reakcji pierwszego rzędu rozkład koncentracji zanieczyszczenia w biofilmie wynika z rozwiązania równania różniczkowego:

$$D \frac{d^2 C}{dz^2} - kC = 0 \quad (16)$$

przy takich samych, jak uprzednio warunkach brzegowych, ale stała kinetyczna  $k$  ma tu wymiar [1/s].

Rozwiązanie tego równania ma postać:

$$\frac{C_2}{C_1} = \exp \left[ -\frac{\tau a D}{m} \sqrt{\frac{k}{D}} \operatorname{tg} \left( \delta \sqrt{\frac{k}{D}} \right) \right] \quad (17)$$

czyli:

$$\eta = 1 - \exp \left[ -\frac{\tau a D}{m} \sqrt{\frac{k}{D}} \operatorname{tg} \left( \delta \sqrt{\frac{k}{D}} \right) \right] \quad (18)$$

Jak widać, również dla reakcji pierwszego rzędu skuteczność biofiltracji zależy od warunków hydrodynamicznych ( $\delta$ ), dyfuzyjnych ( $D$ ), reakcyjnych ( $k$ ) oraz od złoża ( $a$ ) i jego możliwości biofiltracji ( $m$ ). Model taki był sprawdzony dla toluenu, octanu etylu, octanu butylu i butanolu. Warto tu dodać, że przy odpowiedniej podaży biogenów narasta biomasa, prowadząc do zmiany  $\delta$  oraz zmiany porowatości złoża. Zatem rozważania te dotyczą określonego momentu eksploatacji złoża. Kinetykę pierwszego rzędu dla reakcji biofiltracji przyjmują z kolei Shareefdeen i Baltzis [21÷24]. Ich model został sprawdzony najpierw dla par metanolu, a następnie rozszerzony do opisu degradacji benzenu i toluenu dla stanu ustalonego, a więc w obszarze quasistacjonarnej pracy biofiltru. W rozważaniach Shareefdeena i Baltzisa wprowadzono po raz pierwszy pojęcie częściowego pokrycia nośnika biofilmem, a także adsorpcję zanieczyszczenia na stałych pakietach nośnika wypełnienia nie pokrytych filmem cieczy.

Hodge i Devinsky [25] również przyjęli kinetykę pierwszorzędowną bio-degradacji, a na przepływ tłokowy fazy gazowej nałożyli dyspersję osiową. Z kolei Deshusses i wsp. [26,27], badając biofiltrację metyloetyloketonu i metyloizobutyloketonu uznali, że można zaniedbać (przy nadmiarze tlenu) adsorpcję zanieczyszczeń, a uwzględnić tylko wnikanie masy do biofilmu. Abumazier i wsp. [28] uwzględnili w modelu modyfikację złoża i dodawanie np. do



biofiltru kompostowego węgla aktywnego do usuwania z gazów benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenu (BTEX). Dla stanu ustalonego przyjęto w [28], że przy niskich stężeniach zanieczyszczenia w biofilmie, bioreakcja przebiega zgodnie z kinetyką I-go rzędu, dla wysokich zgodnie z kinetyką 0-go rzędu. W świetle rozważań związanych z jakościowym opisem procesu, założenia takie są w pełni uzasadnione. Jeśli stężenie zanieczyszczenia jest niewielkie, to istnieją rezerwy w pojemności złoża, by pochłoniąć wszystkie zanieczyszczenia. Wzrost stężenia zwiększa wówczas szybkość procesu. Jeśli koncentracja usuwanego składnika jest tak duża, że złożo jest w pełni nasycone, to jej wzrost nie zmieni szybkości procesu i kinetyka stanie się 0-go rzędu.

Szybkość wzrostu biomasy, odpowiadająca szybkości reakcji, związana ze stężeniem pożywki  $C_i$ , zależnym od  $q_i$ , opisana jest równaniem Monoda:

$$r_i = \mu_{im} \frac{q_i}{K'_{im} + q_i} \quad (19)$$

w którym  $K'_{im}$  to empiryczna stała Monoda,  $\mu_{im}$  – maksymalna szybkość wzrostu biomasy,  $q_i$  – stężenie składnika „i” w fazie stałej.

Również tutaj szybkość wzrostu biomasy w skrajnych przypadkach zależy liniowo od stężenia pożywki, albo jest od tego stężenia niezależna, kiedy to  $q_i \ll K'_{im}$ .

Wówczas:

$$r_i = \mu_{im} \frac{q_i}{K'_{im}} = k_i q_i \quad (20)$$

gdzie:

$$\frac{\mu_{im}}{K'_{im}} = k_i \quad (21)$$

Drugi skrajny przypadek ma miejsce dla  $q_i \gg K'_{im}$ , a szybkość wzrostu biomasy staje się niezależna od stężenia pożywki:

$$r_i = \mu_{im} = \text{idem} \quad (22)$$

Zarook i Shaikh [28] zaproponowali, by uwzględnić również wpływ stężenia tlenu na szybkość biodegradacji. Uzyskali oni dla warstwy biofilmu dwa równania bilansowe: dla zanieczyszczenia w warstwie biofilmu i dla tlenu w tej warstwie:

$$D \frac{d^2 C}{dz^2} = \frac{X_v}{Y} r(C, C_{O_2}) \quad (23)$$

$$D_{O_2} \frac{d^2 C_{O_2}}{dx^2} = \frac{X_v}{Y_{O_2}} r(C, C_{O_2}) \quad (24)$$

przy czym dla:

$$z = 0 \quad C = \frac{C_{go}}{m}, \quad C_{O_2} = \frac{(C_{O_2})_0}{m_{O_2}} \quad (25)$$

$$z = \delta \quad \frac{dC}{dz} = 0, \quad \frac{dC_{O_2}}{dz} = 0 \quad (26)$$

gdzie:

$$r = \frac{\mu_m C}{k + C} \frac{C_{O_2}}{k_{O_2} + C_{O_2}} \quad (27)$$

W równaniach tych  $X_v$  to gęstość zasiedlenia przez mikroorganizmy biofilmu,  $Y$  – stosunek ilości biomasy do ilości substancji, która uległa biodegradacji,  $C_{O_2}$  – stężenie tlenu.

Ostatnie wyrażenie opisuje szybkość wzrostu biomasy w wypadku, gdy szybkość biodegradacji ograniczona jest stężeniem tlenu. Można tu zauważyć, że dla małych  $k_{O_2}$  równanie opisujące szybkość wzrostu biomasy przechodzi w równanie Monoda.

Wreszcie w niektórych modelach uwzględnia się, jak wspomniano, niecałkowite pokrycie biofilmem złoża, czy możliwość bezpośredniej adsorpcji zanieczyszczeń na złożu stałym, ale ze względu na konieczność wyznaczenia dużej ilości parametrów w obliczeniach, modele takie nie znalazły bezpośredniego przeniesienia w projektowaniu urządzeń przemysłowych.

Omówione tu modele procesu biofiltracji (i towarzyszący mu wzrost ilości biomasy) różnią się założeniami związanymi z przepływem płynu, kinetyką reakcji w biofilmie lub w fazie stacjonarnej, szczegółami w transporcie międzyfazowym i sposobem działania w czasie. Obecnie najbardziej akceptowanym modelem fizykalnym procesu jest przepływ tłokowy lub przepływ tło-

kowy z nałożoną dyspersją wzdłużną oraz kinetyka bioreakcji lub wzrostu ilości biomasy pierwszego lub zerowego rzędu, a więc model zaproponowany przez Abumaizera i wsp. [29] oraz przez Mc Nevina i Badforda w [30].

Warto tu wspomnieć, że następuje ciągła ewolucja modeli procesu biofiltracji w kierunku uwzględnienia coraz większej ilości wpływów różnych parametrów na przebieg biodegradacji zanieczyszczeń. W pracy Świsłowskiego [31] uwzględniono np. zmianę współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej w czasie, a więc wymianę masy w warunkach nieustalonych i potwierdzono takie zjawisko eksperymentalnie dla układu etanol – złożo torfowo-kompostowe i MEK – złożo z szyszek olchowych. W pracy tej porównano ponadto zaproponowany model z danymi Deshusses'a i wsp. [26, 27]. Zwarty opis takiego modelu znajduje się ponadto w [32].

#### 4. Statyka biofiltracji

Skuteczność biofiltracji podaje zależność:

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \quad (28)$$

i jest ona zwykle równa sprawności procesu, jako że  $C_2^* \approx 0$ .

Skuteczność biofiltracji jest związana z czasem przebywania, równym czasowi przestrzennemu  $\tau$  (pod warunkiem, że objętościowe natężenie przepływu gazu przez złożo jest stałe, czyli  $\dot{V} = \text{idem}$ ).

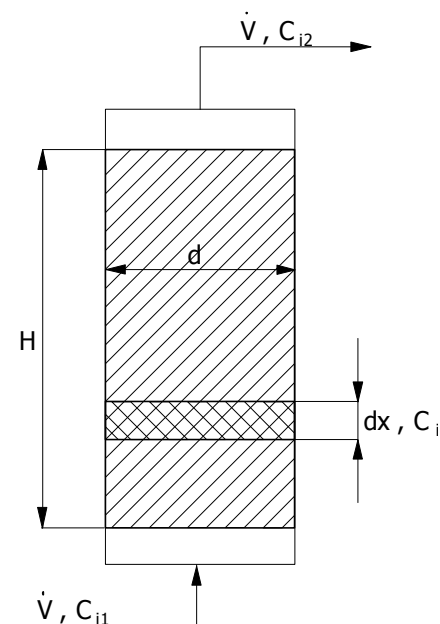
Bilans masowy izotermicznego biofiltru o stałym przekroju  $A$  w stanie ustalonym (rysunek 2) [33]:

uwzględnia, że przy zorientowaniu osi  $x$  w górę na elemencie  $dx$  występuje spadek stężenia składnika  $A_i$ , czyli  $(C_i)|_x > (C_i)|_{x+dx}$ .

Ponadto, jak wspomniano, przyjmuje się dla niskich koncentracji składnika czynnego, że reakcja jest pierwszego rzędu ze względu na  $C_i$

$$(\dot{V}C_i)|_{x+dx} - (\dot{V}C_i)|_x = -\mu_1 C_i \varepsilon A dx \quad (29)$$

$$\frac{dC_i}{dx} = -\mu_1 \frac{C_i \varepsilon A}{\dot{V}} = -\mu_1 \frac{C_i \varepsilon (AH)}{H\dot{V}} \quad (30)$$



**Rys. 2.** Schemat złoża biofiltracyjnego z warstwą elementarną  
**Fig. 2.** Biofiltration bed with elementary layer diagram

W celu rozwiązania tego równania przyjmuje się warunki brzegowe:

- na wlocie do reaktora ( $x = 0$ )  $C_i = C_1$
- na wylocie z reaktora ( $x = H$ )  $C_i = C_2$

Ponieważ

$$V = AH \tag{12a}$$

po rozwiązaniu (30)

$$\frac{C_2}{C_1} = \exp\left[-\frac{\mu_1 \varepsilon V}{V}\right] \tag{31}$$

Oznaczając tzw. czas przestrzenny  $\tau$  jako

$$\tau = \frac{\varepsilon V}{\dot{V}} \tag{9a}$$

można po przekształceniu równania (31) uzyskać:

$$\frac{C_2}{C_1} = \exp(-\mu_1 \tau) \quad (32)$$

Wiążąc (11) z (5) otrzymuje się związek pomiędzy skutecznością procesu a czasem:

$$\eta = 1 - \exp(-\mu_1 \tau) \quad (33)$$

Dla reakcji pierwszego rzędu  $\eta$  jest niezależne od koncentracji neutralizowanego składnika na wlocie do biofiltru. Stała  $\mu_1$  jest stałą szybkości biofiltracji dla kinetyki I-go rzędu i przypisuje się jej znaczenie podatności danego związku organicznego na biodegradację. Przyjęcie reakcji I-go rzędu w bilansie (29) wynika w niniejszych rozważaniach stąd, że analizowany jest proces biofiltracji gazów, w których stężenia zanieczyszczeń są zwykle niskie. Gdyby stężenie to było na tyle wysokie, że kinetyka przeszłaby w kinetykę 0-go rzędu, bilans masowy w stanie quasi-stacjonarnym przyjąłby postać:

$$(\dot{V}C_i)_{|_{x+dx}} - (\dot{V}C_i)_{|_x} = -\mu_0 \varepsilon A dx \quad (34)$$

$$\frac{dC_i}{dx} = -\mu_0 \frac{\varepsilon(AH)}{\dot{V}H} = -\mu_0 \frac{\varepsilon V}{HV} \quad (35)$$

gdzie:

$\mu_0$  – stała szybkości biodegradacji dla reakcji 0-go rzędu

$$C_1 - C_2 = \mu_0 \tau \quad (36)$$

$$\eta = \frac{\mu_0 \tau}{C_1} \quad (8a)$$

Zatem w bioreakcji zerowego rzędu  $\eta$  zależy od koncentracji składnika czynnego na wlocie do biofiltru.

Z rozważań tych wynika, że określenie kinetyki bioreakcji w stanie quasi-stacjonarnym jest stosunkowo proste. Na podstawie badań zmian koncentracji składnika biodegradowanego na wlocie i wylocie z kolumny biofiltracyjnej sprawdza się zgodność przebiegu funkcji  $\eta = f(C_1)$  z założeniem reakcji 1-go lub 0-go rzędu i wyznacza stałą  $\mu_0$  lub  $\mu_1$ . Dla kinetyki pierwszego rzędu liniość takiej funkcji zapewnia układ współrzędnych półlogarytmiczny:

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = f(\tau) \quad (37)$$

natomiast dla kinetyki zerowego rzędu układ:

$$C_1 - C_2 = f \quad (38)$$

Doświadczalna weryfikacja opisu biofiltracji wynikająca z badań biodegradacji butanolu na złożu naturalnym z frakcjonowanej kory sosnowej o granulacji 0,5÷3,0 mm znajduje się w II części pracy. Również literatura do obydwu części pracy oraz spis ważniejszych oznaczeń znajduje się po części II.

## **Cz. II. Dynamika biofiltracji i weryfikacja modelu na podstawie badań biodegradacji butanolu na złożu z kory sosnowej**

### **5. Dynamika biofiltracji**

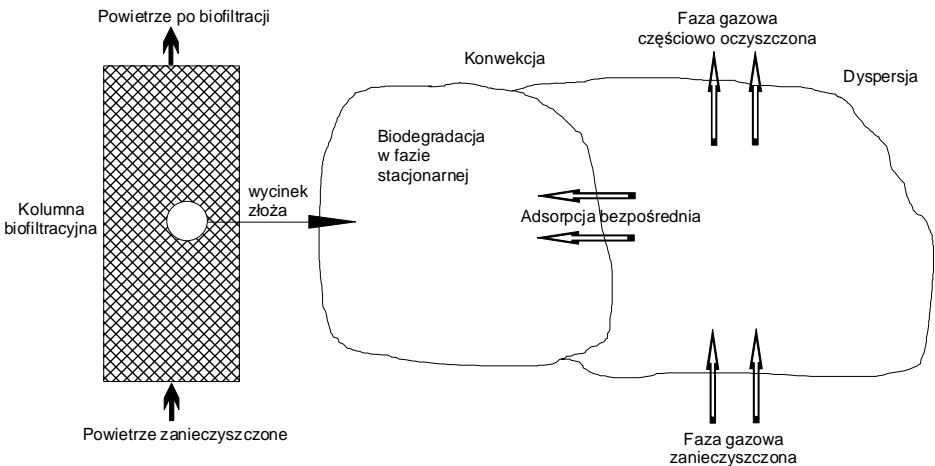
Jakościowy opis procesu wskazuje na inny przebieg bioreakcji w stanie ustalonym i na odcinku niestacjonarnej pracy złoża, kiedy to zmienne stanu są funkcjami czasu. Gdy zmienne stanu charakteryzują się rozkładem tylko wzdłuż jednej współrzędnej przestrzennej, to w równaniu bilansowym wystąpi pochodna cząstkowa względem tej współrzędnej i czasu. Jak wcześniej wspomniano, powszechnie akceptowanym obecnie modelem biofiltru jest jednowymiarowy model reaktora rurowego z dyspersją wzdłużną, jak przyjęli to w [25] Hodge i Deviny. Teoretyczne podstawy takiego modelu w układach heterogenicznych reakcji chemicznych podają Burghardt i Bartelmus [34]. W pracy [33] zaproponowano, by bioreakcję analizować w fazie stacjonarnej (stałej). Model opisany w [33] przyjmuje następujące założenia:

1. przepływ jest tłokowy o prędkości średniej odpowiadającej prędkości objętościowej w głównym kierunku przepływu,
2. brak jest poprzecznych prędkości składowych,
3. mieszanie wzdłużne ujmując dyspersja osiowa opisana współczynnikiem dyspersji wzdłużnej, uwzględniającej mieszanie wzdłużne, związane z prądami konwekcyjnymi i wirami ruchu burzliwego, mieszanie wynikające z profilu prędkości różnego od profilu płaskiego i mieszanie związane z dyfuzją molekularną,
4. proces jest izotermiczny i obowiązuje równanie stanu gazu doskonałego,

5. biodegradacja zanieczyszczenia zachodzi tlenowo przy wystarczającym nadmiarze tlenu,
6. szybkość biodegradacji zależy od stężenia zanieczyszczenia,
7. faza stacjonarna jest w bezpośrednim kontakcie ze strumieniem gazu zawierającym neutralizowany składnik,
8. izotermy adsorpcji są liniowe.

Przyjęcie takich założeń wynikało albo ze studiów literaturowych, albo z analizy fizycznej przebiegu procesu. Ponieważ np. przepływ przez złoża biofiltracyjne z punktu widzenia hydrodynamiki jest laminarny, więc literaturowe założenie mieszania wzdłużnego wskutek prądów konwekcyjnych czy wirów ruchu burzliwego jest w tych założeniach zbędne, a dyspersja wzdłużna wynika głównie z parabolicznego profilu prędkości.

Schemat koncepcji modelu biofiltracji w stanie dynamicznym pokazano na rysunku 3.



**Rys. 3.** Model przebiegu biofiltracji  
**Fig. 3.** Model of biofiltration process

Na bilans masy gazu w stanie niestacjonarnym składają się człony akumulacji, dopływu, odpływu i reakcyjny, a bilans taki dla reaktora rurowego z nałożoną dyspersją wzdłużną w stanie niestacjonarnym ma postać:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + w \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + r_i \quad (1)$$

Ponieważ w reakcji zachodzącej w fazie gazowej następuje zużycie składnika czynnego, człon reakcyjny jest ujemny i ma postać:

$$r_i = -\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k_{ig-ads} (q_i^* - q_i) \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - w \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k_{ig-ads} (q_i^* - q_i) \quad (3)$$

gdzie:

$q_i, q_i^*$  – stężenie składnika czynnego w fazie stacjonarnej  
(i w równowadze)

$k_{ig-ads}$  – współczynnik wnikania masy z fazy gazowej do stacjonarnej.

Warunek początkowy

$$C_i(x, 0) = 0 \quad (4)$$

Warunki brzegowe:

na wlocie do reaktora

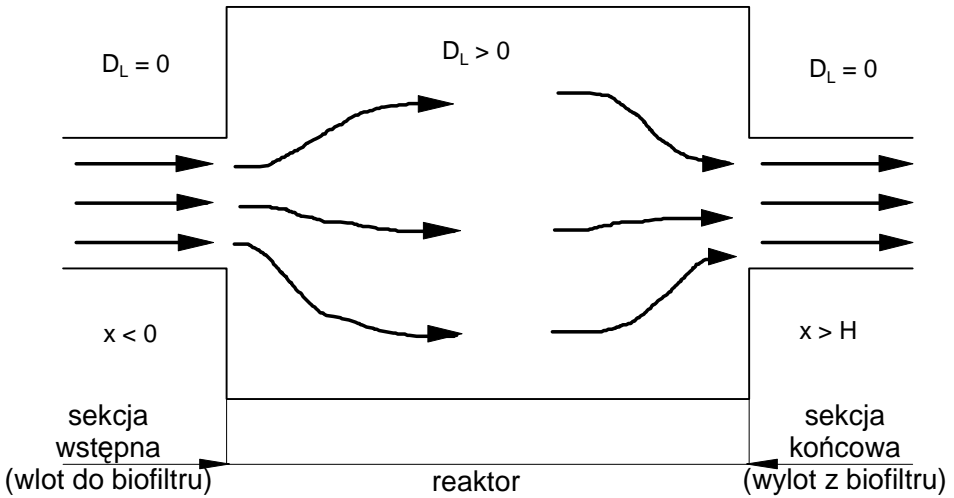
$$D_L \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=0} = -w(C_i|_{0^-} - C_i|_{0^+}) \quad (5)$$

na wylocie z reaktora

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=H} = 0 \quad (6)$$

Przy przyjęciu warunków brzegowych skorzystano z sugestii Danczkwerta [34], że  $D_L > 0$  tylko w reaktorze, natomiast na wlocie i wylocie z reaktora  $D_L = 0$ , co można przedstawić na schemacie – rysunek 4.





**Rys. 4.** Ilustracja warunków brzegowych Danckwerts'a wg [34]

**Fig. 4.** Illustration of Danckwerts' boundary conditions according to [34]

W fazie stacjonarnej występuje pewien rozkład stężeń oznaczonych tu jako  $q_i$ . Stężenie równowagowe do  $q_i$  wynosi w tej fazie  $q_i^*$ . Składnik czynny dostarczany jest do fazy stacjonarnej z szybkością  $k_{ig-ads} (q_i^* - q_i)$ . Stąd bilans masowy dla fazy stacjonarnej:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{ig-ads} (q_i^* - q_i) - r_i \quad (7)$$

Jeśli przyjąć, że szybkość reakcji w fazie stacjonarnej wynosi

$$r_i = k_{rx} q_i^N \quad (8)$$

gdzie:

$N$  jest rzędem reakcji w tej fazie, to

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{ig-ads} (q_i^* - q_i) - k_{rx} q_i^N \quad (9)$$

zaś warunek początkowy

$$q_i(x, 0) = 0 \quad (10)$$

Zwykle przedstawione wcześniej równania przekształca się do postaci bezwymiarowej, wprowadzając następujące zmienne:

- bezwymiarowe stężenie w fazie gazowej  $X_i = \frac{C_i}{C_{i0}}$  (11)

- bezwymiarowa odległość  $Z = \frac{x}{H}$  (12)

- bezwymiarowy czas  $T = \frac{wt}{H}$  (13)

- bezwymiarowe stężenie w fazie stacjonarnej  $S_i = \frac{m_z q_i^*}{C_{i0}}$  (14)

Oznaczając ponadto:

liczbę Pecleta  $Pe = \frac{Hw}{D_L}$  (15)

oraz współczynnik podziału  $m_2 = \frac{C_i}{q_i^*}$  (16)

wówczas bilans masowy w fazie gazowej przyjmuje postać:

$$\frac{\partial X_i}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial Z^2} - \frac{\partial X_i}{\partial Z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \left[ \frac{k_{ig-ads} H}{m_2 w} (X_i - S_i) \right] \quad (17)$$

przy warunku początkowym

$$X_i(Z, 0) = 0 \quad (18)$$

i warunkach brzegowych

$$\left. \frac{\partial X_i}{\partial Z} \right|_{Z=0} = -Pe (X_i|_{0^-} - X_i|_{0^+}) \quad (19)$$

$$\left. \frac{\partial X_i}{\partial T} \right|_{Z=0} = 0 \quad (20)$$

natomiast bilans masowy w fazie stacjonarnej

$$\frac{\partial S_i}{\partial T} = \frac{k_{ig-ads} H}{w} (X_i - S_i) - \frac{k_{rx} H}{w} \left( \frac{C_{i0}}{m_2} \right)^{N-1} S_i^N \quad (21)$$

przy warunku początkowym

$$S_i(Z, 0) = 0 \quad (22)$$

Rozwiązanie układu równań (17) i (21) oprócz odpowiednich warunków początkowych i brzegowych wymaga znajomości porowatości złoża  $\varepsilon$ , współczynnika podziału między fazą gazową i stacjonarną  $m_2$ , współczynnika wnikania masy między fazą gazową a stacjonarną  $k_{ig-ads}$  oraz stałej szybkości reakcji w fazie stacjonarnej  $k_{rx}$ , a ponadto należy znać rząd reakcji w fazie stacjonarnej. Ponieważ niektórych z wymienionych wielkości nie da się zmierzyć, zatem szacuje się je, lub po prostu przyjmuje (korzystając wtedy z odpowiednich wskazówek literaturowych).

Rozwiązanie układu równań różniczkowych cząstkowych (17) i (21) typu parabolicznego można prowadzić przy wykorzystaniu metody różnic skończonych.

Aby określić skuteczność biofiltracji przy pomocy zaproponowanego modelu, potrzebna jest znajomość następujących wielkości:

- stężenia wlotowego  $C_I$  – wynika ono zwykle z założeń technologicznych procesu;
- prędkości przepływu gazu  $w_0$  liczonej na pełny przekrój kolumny (wskaźniki literaturowe zalecają  $w_0 = 0,02 \div 0,08$  m/s);
- wysokości czynnej złoża w biofiltrze – parametr ten jest związany z  $w_0$  i koniecznym czasem przebywania (kontaktu). Przyjmuje się, że  $t_k =$  kilka  $\div$  kilkanaście [s], stąd najczęściej spotykane wysokości kolumny to  $1,0 \div 2,0$  m;
- czasu pracy biofiltru  $t$ . W systemie ciągłej pracy biofiltru, gdy odgrywa rolę jedynie ustalona faza procesu, parametr ten nie jest uwzględniany, dla cyklicznej pracy biofiltru, np. w systemie jednozmianowym, należy przyjmować  $t = t_{zmiany}$  (np. 8 godzin);
- współczynnika podziału zanieczyszczenia między fazą gazową a stacjonarną  $m_2$  – wartość tego współczynnika wyznacza się doświadczalnie, korzystając z tzw. izoterm adsorpcji [35];
- porowatości złoża. Parametr ten jest niezwykle istotny, a w jego wyznaczeniu można skorzystać z metody próżniowej, opisanej w [36];
- współczynnika dyspersji wzdłużnej  $D_L$  – dla  $Pe > 100$  współczynnik ten nie wpływa na  $\eta$ . Najczęściej przyjmuje się  $D_L = (0,034 \div 0,82) \cdot 10^{-4}$  [m<sup>2</sup>/s];

- rzędowości kinetyki bioreakcji  $N$  – dla małych stężeń, jak wspomniano, obowiązuje kinetyka pierwszorzędowa, dla dużych – zerowego rzędu, natomiast dla wartości pośrednich  $N > 0$  (może przekroczyć wartość 1);
- współczynnika wnikania masy z fazy gazowej do stacjonarnej  $k_{ig-ads}$ . Problem jest tu bardzo złożony. Można go rozwiązać przez estymację nieliniową doświadczeń, jak w [33], lub przez doświadczalne wyznaczenie takiego współczynnika, który na dodatek zależy od czasu [31÷32]. W wyniku estymacji uzyskuje się wartość  $k_{ig-ads}$ , a następnie sprawdza dokładność uzyskanego rozwiązania  $C_i = f(x, t_k, t)$ ;
- stałej szybkości wzrostu mikroorganizmów przy założonej kinetyce bioreakcji w fazie stacjonarnej  $k_{rx}$  – zwykle wyznacza się ten parametr przez estymację nieliniową rezultatów doświadczeń, choć najczęściej brak jest wskazówek literaturowych, jak dobrać  $k_{rx}$ .

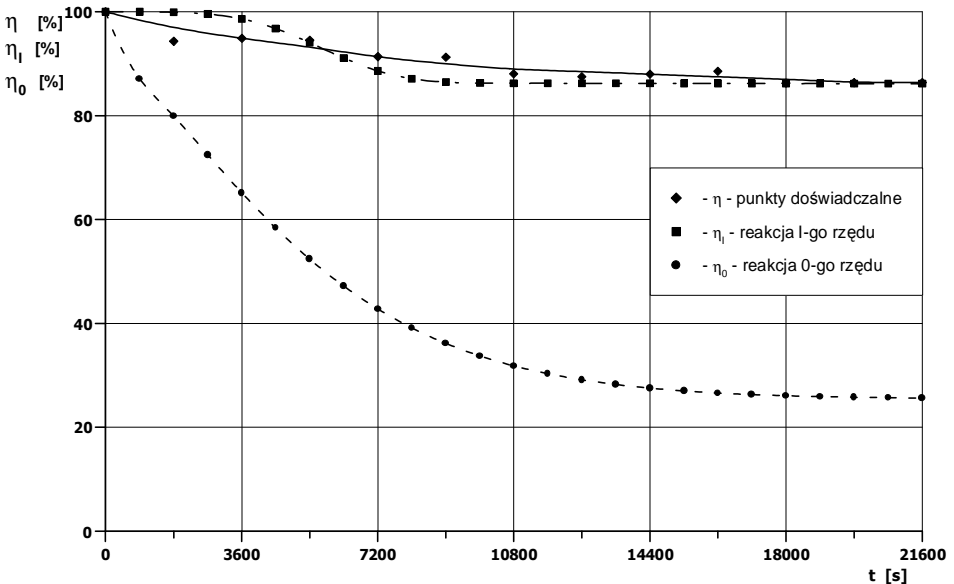
Różnice pomiędzy wartościami symulowanymi a pomiarowymi związane są z uproszczeniami przyjętymi w modelu, a głównie poprawnością kinetyki i ograniczeniem się tylko do dwu faz: gazowej i stacjonarnej. W rzeczywistości zjawisko jest bardziej złożone, bowiem faza stacjonarna zawiera nośnik (faza stała) i biofilm (faza ciekła). Uściśleniem rozważań byłoby wprowadzenie do modelu dodatkowych członów związanych z pokryciem ziaren biofiltru biofilmem oraz wyrazów opisujących zmianę stężenia w tej fazie. Ponadto konieczne mogłoby być rozważenie kinetyki Monoda z niecałkowitym wykładnikiem potęgowym lub kinetyki opisanej krzywą sigmoidalną.

Zaprezentowany tu model biofiltracji ma charakter deterministyczny i został sprawdzony dla następujących układów: butanol – kora sosnowa, butanol – torf i MEK – torf. Własne dane dot. biofiltracji butanolu znajdują się w pracach [33, 37÷42], pozostałe dane w [43].

## 5. Doświadczalna weryfikacja modelu na podstawie badań biofiltracji butanolu na złożu naturalnym z kory sosnowej

Weryfikacji takiej dokonano na podstawie szerokich badań prowadzonych na instalacji doświadczalnej opisanej w [33] w zakresie zmienności czasu kontaktu  $\tau = t_k = 1,42 \div 9,74$  s i stężeń wlotowych butanolu do kolumny  $C_l \cong 1 \div 100$  mg/m<sup>3</sup>. Głównym elementem instalacji była kolumna biofiltracyjna o średnicy wewnętrznej 0,175 m, zaś badania prowadzone w stabilizowanej temperaturze 20°C i przy praktycznie stałej wilgotności powietrza na wlocie, równej 80%, dotyczyły dwu wysokości czynnych złoża: 0,45 m i 0,25 m. Ze względu na niewystarczającą wilgotność powietrza podawanego do kolumny, złoża okresowo nawilżano. Czas pracy kolumny w periodycznym (zmianowym) systemie wynosił do 10,5 godziny, zaś oznaczeń

stężenie na wlocie i wylocie z kolumny dokonywano co 15 lub co 30 min. Ponadto stanowisko było przystosowane do badań hydrauliki złoża. Oprócz badań głównych przeprowadzono niezbędne oznaczenia pomocnicze, w tym porowatości złoża sposobem opisanym w [36], izoterm adsorpcji zgodnie z [35], wilgotności złoża i zawartości materii organicznej wg [44], oporów przepływu zgodnie z [45] (przy czym zaprezentowano w tej pracy szereg sposobów ujęcia hydrauliki kolumny), wreszcie badania mikrobiologiczne, prowadzone zgodnie z obowiązującymi normami. Te ostatnie polegały na przygotowaniu pożywek, barwieniu próbek metodą Grama, oznaczeniu wzrostu hodowli i czystości tej hodowli, izolacji szczepów bakterii i ich identyfikacji odpowiednimi testami. Bliższe informacje dot. tego fragmentu badań znajdują się w [46].



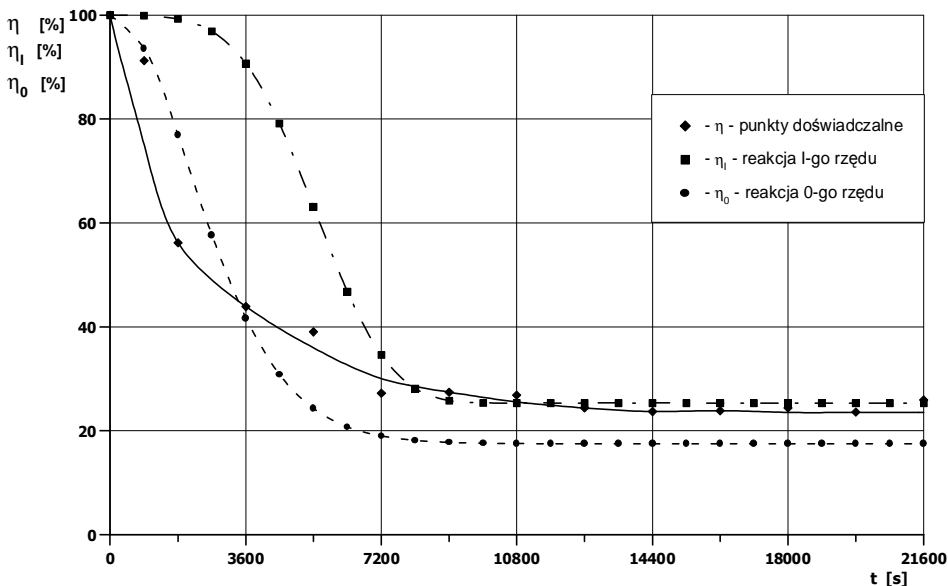
**Rys. 5.** Przebieg zależności  $\eta = f(t)$  dla biofiltracji butanolu przy  $C_I = 0,005 \text{ [g/m}^3\text{]}$ ,  $H = 0,25 \text{ [m]}$  i  $w_0 = 0,0544 \text{ [m/s]}$

**Fig. 5.** Dependence  $\eta = f(t)$  course for butanol biofiltration at  $C_I = 0,005 \text{ [g/m}^3\text{]}$ ,  $H = 0,25 \text{ [m]}$  and  $w_0 = 0,0544 \text{ [m/s]}$

Jak wspomniano, oprzyrządowanie instalacji i metodyka badań pozwalały określać w danym momencie stężenia butanolu na wlocie i wylocie z kolumny (oznaczano je metodą chromatografii gazowej przy użyciu chromatografu Chrom 5 produkcji firmy Laboratorni Pristroje Praha z detektorem FID, kolumną Carbowax 20M i gazem nośnym – azotem). Pełne zestawienie wyników

badania dynamiki i statyki biofiltracji dla butanolu znajdują się w załączniku I pracy [33].

Przykłady przebiegu zależności  $\eta = f(t)$  dla wybranych parametrów pracy biofiltru neutralizującego butanol z powietrza zamieszczono na rysunku 5 i rysunku 6.



**Rys. 6.** Przebieg zależności  $\eta = f(t)$  dla biofiltracji butanolu przy  $C_I = 0,1$  [g/m<sup>3</sup>],  $H = 0,25$  [m] i  $w_0 = 0,0907$  [m/s]

**Fig. 6.** Dependence  $\eta = f(t)$  course for butanol biofiltration at  $C_I = 0,1$  [g/m<sup>3</sup>],  $H = 0,25$  [m] and  $w_0 = 0,0907$  [m/s]

Wyodrębniono na nich punkty uzyskane z doświadczeń oraz obliczone modelem deterministycznym przy przyjęciu kinetyki 0-go lub 1-go rzędu. Dla niskich stężeń butanolu zdecydowanie lepiej oddaje kinetykę biodegradacji reakcja 1-go rzędu, dla wysokich – reakcja 0-go rzędu. Można tu zauważyć, że odwzorowanie rzeczywistości nie jest jednak pełne i w pewnym przedziale stężeń występuje obszar przejściowy. Dlatego podjęto próbę lepszego uzgodnienia danych pomiarowych z obliczonymi modelem, proponując z nim użycie w fazie stacjonarnej zmodyfikowanego równania Monoda w postaci:

$$r_i = \mu_{im} \frac{q_i^n}{K'_{im} + q_i} \quad (23)$$

gdzie:

$$q_i = \frac{C_i}{m_2} \quad (24)$$

Wykładnik  $n$  ujmuje pośrednio zależność asymilacji substratu od stopnia zasiedlenia mikroorganizmów na złożu oraz jego zależność od stężenia odorantu [40]. Stwierdzono, że takie przyjęcie znacząco polepsza zgodność danych pomiarowych i obliczonych z modelu, a np. dla układu butanol – kora sosnowa  $n = 1,5$ , zaś dla układu MEK – torf  $n = 1,35$ .

Stwierdzono ponadto, że przed procesem biofiltracji w korze dominowały bakterie gramujemne *Aeromonas hydrofila* i gramodatnie rodzaju *Bacillus*. Po procesie biofiltracji wzrosła znacząco ilość bakterii *Bacillus mycoides var mesentericus* i namnożyły się bakterie *Pseudomonas vesicularis*, natomiast praktycznie zniknęły *Aeromonas* [33÷46]. Świadczy to o możliwościach adaptacyjnych złoża naturalnego, które potrafi dostosować się do podawanego pokarmu. Równocześnie sugeruje to możliwość sztucznego zasiedlenia takiego złoża odpowiednimi mikroorganizmami przystosowanymi do danego zanieczyszczenia jako pożywienia.

Jeśli chodzi o hydraulikę złoża z frakcjonowanej kory sosnowej, to wyznaczono dla niego następujące parametry:  $\varepsilon = 0,6556$ ,  $d_e = 0,000519$  m,  $a = 3977$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> [45÷47], a zależność na opory przepływu ma postać:

$$Eu = 41600 Re^{-0,938} \quad (25)$$

i obowiązują dla wysokości czynnej złoża  $H_0 = 0,45$  m.

Natomiast dla torfu nawilżonego  $\varepsilon = 0,472$ ,  $d_e = 0,00132$  m,  $a = 2400$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>

$$Eu = 78900 Re^{-0,462} \quad (26)$$

Aby obliczyć opory przy innej wysokości złoża, np.  $H$ , należy  $\Delta P$  wyliczone zależnością (25) lub (26) pomnożyć przez  $(H/H_0)$ .

## 6. Podsumowanie

Przedstawione tu dane pozwalają dobrać biofiltr wypełniony frakcjonowaną korą sosnową o granulacji  $0,5 \div 3,5$  mm, przystosowany do biodegradacji butanolu występującego w powietrzu w ilości do  $100 \text{ mg/m}^3$  i przewidzieć skuteczność procesu w dowolnym momencie czasu i w danym przekroju złoża zarówno w odcinku niestacjonarnej pracy złoża, jak i po ustabilizowaniu się warunków biofiltracji. Dane związane z hydrauliką, a zamieszczone w [45] i [47], pozwalają przy tym określić opory przepływu gazu przez złożo, a więc dobrać urządzenie przetłaczające.

Warto tu również wspomnieć, że dokonano porównania modelu deterministycznego procesu biofiltracji butanolu na złożu z frakcjonowanej kory z danymi opisanymi przy użyciu sieci neuronowych, uzyskując dobra zgodność obydwu sposobów opracowywania danych doświadczalnych. Takie porównanie znajduje się w [42], a wykazano w nim wzajemne uzupełnianie się opisów biofiltracji za pomocą sztucznej sieci neuronowej i modelu deterministycznego. Stwierdzono też, że wykładnik  $n$  w zmodyfikowanym równaniu Monoda może przybierać różne wartości dla różnych zanieczyszczeń i np. w [42] znaleziono dla MEK  $n = 1,35$ . Porównania metod biologicznych i konwencjonalnych oczyszczania powietrza podano w [48].

### Spis ważniejszych oznaczeń

$A$	- powierzchnia przekroju biofiltru, [ $\text{m}^2$ ]
$C$	- stężenie gazu w biofilmie, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$C_i, C_g$	- stężenie składnika „ $i$ ” w gazie, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$C_{i0}, C_{g0}$	- stężenie składnika „ $i$ ” w momencie $t = 0$ lub na wlocie do biofiltru, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$C_{O_2}, (C_{O_2})_0$	- stężenie tlenu na wlocie do biofiltru, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$C_1, C_2$	- stężenie na wlocie i wylocie z biofiltru, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$C_2^*$	- stężenie równowagowe do $C_2$ , [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$C_l$	- stężenie tlenu w gazie, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$D$	- współczynnik dyfuzji zanieczyszczenia w biofilmie, [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$D_L$	- kinematyczny współczynnik dyspersji wzdłużnej, [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$H$	- wysokość czynna biofiltru, [m]
$K_{im}$	- stała Monoda, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$N$	- wykładnik potęgi (rząd reakcji) w równaniu (8) – cz. II
$S_i$	- bezwymiarowe stężenie w fazie stacjonarnej
$T$	- bezwymiarowy czas



$V$	- objętość biofiltru, [m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}$	- objętościowe natężenie przepływu gazu, [m <sup>3</sup> /s]
$X_i$	- bezwymiarowe stężenie w fazie gazowej
$X_V$	- stosunek masy suchych komórek do objętości biofilmu wg [28], [kg/m <sup>3</sup> ]
$Y$	- stosunek ilości produkowanej biomasy do ilości substancji, która uległa biodegradacji
$Y_{O_2}$	- stosunek ilości produkowanej biomasy do ilości zużytego tlenu
$Z$	- bezwymiarowa odległość
$a$	- jednostkowa powierzchnia rozwinięta, [m <sup>2</sup> ]
$d_e$	- średnica ekwiwalentna złoża, [m]
$k$	- stała szybkości reakcji 0-go rzędu w (1) – cz. I, [kmol/m <sup>3</sup> s] lub 1-go rzędu w (16) – cz. I, [1/s]
$k_{ig-ads}$	- współczynnik wnikania masy składnika „i” z fazy gazowej do fazy stałej, [m/s]
$k_{rx}$	- stała szybkości reakcji w fazie stacjonarnej, [kmol <sup>1-N</sup> /(m <sup>3-3N</sup> · s)], [mg <sup>1-N</sup> /(m <sup>3-3N</sup> · s)]
$m, m_2$	- współczynnik podziału zanieczyszczenia między fazą gazową a stacjonarną (lub biofilmem)
$m_{O_2}$	- współczynnik podziału tlenu między fazą gazową a biofilmem
$n$	- wykładnik potęgi w zmodyfikowanym równaniu Monoda (23) – cz. II
$q_i$	- stężenie składnika „i” w fazie stacjonarnej, [kmol/m <sup>3</sup> ], [mg/m <sup>3</sup> ]
$q_i^*$	- stężenie równowagowe składnika „i” w fazie stacjonarnej, [kmol/m <sup>3</sup> ], [mg/m <sup>3</sup> ]
$r_i$	- szybkość bioreakcji, [kmol/m <sup>3</sup> · s], [mg/m <sup>3</sup> · s]
$t$	- czas pracy biofiltru, [s], [h]
$t_k$	- czas kontaktu równy czasowi przebywania i czasowi przestrzennemu, [s]
$w$	- prędkość gazu liczona na pusty przekrój kolumny, [m/s]
$x$	- zmienna położenia wzdłuż wysokości złoża, [m]
$z$	- zmienna w grubości biofilmu, [m]
$\delta$	- grubość biofilmu, [m]
$\varepsilon$	- porowatość wypełnienia biofiltru, [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
$\eta$	- skuteczność biofiltracji
$\mu_0$	- stała szybkości biodegradacji dla reakcji 0-go rzędu, [kmol/m <sup>3</sup> · s], [mg/m <sup>3</sup> · s]
$\mu_1$	- stała szybkości biodegradacji dla reakcji 1-go rzędu, [1/s]

$\mu_m, \mu_{im}$	- maksymalna szybkość wzrostu biomasy, [kml/m <sup>3</sup> · s]
$\tau$	- czas przestrzenny równy czasowi przebywania i czasowi kontaktu, [s]
$\Phi$	- moduł Thiele'ego, $\Phi = \delta \sqrt{\frac{km}{DC_1}}$
$Eu$	- liczba Eulera, $Eu = \frac{\Delta P}{\rho w^2}$
$Pe$	- liczba Pecleta, $Pe = \frac{Hw}{D_L}$
$Re$	- liczba Reynoldsa, $Re = \frac{\rho w d_e}{\eta}$
MEK	- oznaczenie metyloetyloketonu

## Indeksy

$0$	- dotyczy warunków początkowych ( $t = 0$ )
$0$	- dotyczy reakcji 0-go rzędu
$1$	- odnosi się do wlotu na biofiltr
$1$	- dotyczy reakcji 1-go rzędu
$2$	- odnosi się do wylotu z biofiltru
$2$	- dotyczy podziału między fazą gazową a stacjonarną
$i$	- odnosi się do i-tego składnika
$L$	- dotyczy dyspersji wzdłużnej
$m$	- odnosi się do wartości maksymalnej
$rx$	- dotyczy reakcji w fazie stacjonarnej
$ig-ads$	- odnosi się do wnikania masy z fazy gazowej do stacjonarnej

## Literatura do cz. I i II pracy

1. **Szklarczyk M., Czermarmazowicz M., Adamiak W.:** *Biologiczne oczyszczanie gazów – stan obecny i perspektywy rozwoju*. Biotech., **1**, 36, 109. 1997.
2. **Warych J.:** *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*. WNT, Warszawa 1994.
3. **Wani A.H., Branion R.M.R., Lau A.K.:** *Degradation kinetic of biofilter media teating reduced sulfur odoursand VOC's*. J. Air & Waste Menag. Assoc., **48**, 1183. 1998.
4. **Liang Y., Quan X., Chen J., Chung J.S., Sung J.Y., Chen S., Xue D., Zhao Y.:** *Long term results of ammonia removal and transformation by biofiltration*. J. Hazard. Mat., **80**, 1÷3, 259. 2000.

5. **Wani A.H., Lau A.K., Branion R.M.R.:** *Biofiltration control of pulping odours – hydrogen sulfide: Performance, macrokinetics and coexistence effects of organo – sulfur species.* J. Chem. Technol. Biotechnol., 74, 1, 9. 1999.
6. **Koniecznyński J.:** *Oczyszczanie gazów odlotowych.* Wyd. Pol. Śl., Gliwice 1993.
7. **Ottengraf S.P.P., Meesters J.J.P., van den Oever A.H.C., van den Rozema H.R.:** *Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilter.* Bioproc. Engng., 1, 61. 1986.
8. **Kośmider J.:** *Ograniczenia odorowej uciążliwości powietrza w Polsce – koncepcja krajowej strategii,* Integrated air quality control for industrial and commercial sectors, Proceedings of a symposium held in Międzyzdroje, April 1997.
9. **Elias A., Barona A., Arreguy A., Rios J., Aranguiz I., Peñas J.:** *Evaluation of a packing material for the biodegradation of H<sub>2</sub>S and product analysis.* Proc. Biochem., 37, 8, 813. 2002.
10. **Szklarczyk M.:** *Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych.* Wyd. Pol. Wrocl., Wrocław 1991.
11. **Chmiel K., Palica M., Thullie J., Tatoj P.:** *Transformacja flory bakteryjnej zawartej w korze sosnowej po biofiltracji butanolu.* Zesz. Nauk. Wydz. Bud. i Inż. Środ. Pol. Koszal., Seria Inż. Środ., 21, 521. 2003.
12. **Szklarczyk M.:** *Ochrona atmosfery.* Wyd. Un. Warm. – Mazursk., Olsztyn 2001.
13. **Tymczyzna L., Chmielowiec-Korzeniowska A.:** *Biologiczne oczyszczanie powietrza wentylowanego z budynków inwentarskich.* Ekol. Techn., 5/6, 23. 1996.
14. **Bailey J.E., Ollis D.F.:** *Biochemical Engineering Fundamentals.* Mc Graw – Hill Int. Editions, Chem. Eng. Sci. 1986.
15. **Jackson A.T.:** *Process Engineering in Biotechnology.* London-New York, Prentice Hall, 1991.
16. **Schugerl K.:** *Bioreaction Engineering, vol. 2.* Chichester, New York, Wiley & Sons, 1990.
17. **Wojnowska-Baryła I., Klimiuk E.:** *Zastosowanie biosorbentów w procesach usuwania metali z roztworów wodnych.* Biotech., 4, 39, 103. 1997.
18. **Schwarz B.C.E., Devanny J.S., Tsotsis T.T.:** *A biofilter network model – importance of the pore structure and other large – scale heterogeneities.* Chem. Eng. Sci., 56, 2, 475. 2001.
19. **Zilli M., Palazzi E., Sene L., Cionverti A., Del Borghi M.:** *Toluene and styrene removal from air in biofilters.* Proc. Biochem., 37, 4, 423. 2001.
20. **Ottengraf S.P.P., van den Oever A.H.C.:** *Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter.* Biotechnol. Bioeng., 25, 3089. 1983.
21. **Shareefdeen Z., Baltzis B.C., Oh Y.S., Bartha R.:** *Biofiltration of methanol vapour.* Biotechnol. Bioeng., 41, 512. 1993.
22. **Shareefdeen Z., Baltzis B.C.:** *Biological removal of hydrophobic solvent vapours from air streams, in advances in bioprocess engineering.* E. Galindo, O.T. Ramirez, Eds.; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1994.
23. **Shareefdeen Z., Baltzis B.C.:** *Biofiltration of toluene vapour under steady-state and transient conditions: theory and experimental results.* Chem. Eng. Sci., 49, 244, 4347. 1996.

24. **Baltzis B.C., Wojdyła S.M., Shareefdeen Z.:** *Modeling biofiltration of VOC mixtures under steady-state conditions.* J. Environ. Eng. Div., 123, 599. 1997.
25. **Hodge D.S., Deviny J.S.:** *Modeling removal of air contaminants by biofiltration.* J. Environ. Eng. Div., 121, 21. 1995.
26. **Deshusses M.A., Hamer G., Dunn I.J.:** *Behaviour of biofilters for waste air biotreatment. 1. Dynamic model development.* Environ. Sci. Technol., 29, 1048. 1995.
27. **Deshusses M.A., Hamer G., Dunn I.J.:** *Behaviour of biofilters for waste air biotreatment. 2. Experimental evaluation of a dynamic model.* Environ. Sci. Technol., 29, 1059. 1995.
28. **Zarook S.M., Shaikh A.A.:** Chem. Eng. J., 65, 55. 1997.
29. **Abumaizer R.J., Szuth E.H., Kooher W.:** *Analytical model of dual media biofilter for removal of organic air pollutants.* J. Environ. Eng. Div., 123, 606. 1997.
30. **Mc Nevin D., Barford J.:** *Biofiltration as an odour abatement strategy.* Biochem. Eng. J., 5, 231. 2000.
31. **Świsłowski M.:** *Usuwanie par substancji organicznych z powietrza w biofiltrze ze złożami naturalnymi.* Praca doktorska, Pol. Gdańska, Gdańsk 2002.
32. **Kawalec-Pietrenko B., Świsłowski M.:** *Przebieg oczyszczania gazu ze złożu naturalnym w biofiltrze.* Inż. Ap. Chem., 1, 12. 2003.
33. **Chmiel K.:** *Dynamika i statyka biofiltracji butanolu na złożu z frakcjonowanej kory sosnowej.* Praca doktorska Pol. Śl., Gliwice 2003.
34. **Burghardt A., Bartelmus G.:** *Inżynieria reaktorów chemicznych.* T II, PWN, Warszawa 2001.
35. **Paderewski M.:** *Adsorpcja i adsorbery.* Wyd. Pol. Szczecińskiej, Szczecin 1980.
36. **Chmiel K., Kawik M., Palica M., Waluś J.:** *Wyznaczanie porowatości złoża metodą próżniową.* Ochr. Pow. i Probl. Odp., 3, 98. 2000.
37. **Palica M., Chmiel K.:** *Biofiltracja butanolu na frakcjonowanym złożu z kory sosnowej na odcinku niestabilnej pracy złoża.* Inż. Chem. Proc., T22, 3D, 1091. 2001.
38. **Palica M., Chmiel K.:** *The research over butanol biodegradation in the bed of preselected pine tree bark in the ange of unsteady-state working conditions.* 15<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering, P7.40, Praha, Czech Republik 2002.
39. **Chmiel K., Palica M., Jarzębski A.B.:** *Analiza procesu biofiltracji butanolu na złożu naturalnym z kory sosnowej.* Inż. Chem. Proc., 24, 677. 2003.
40. **Chmiel K., Konieczny A., Palica M., Jarzębski A.B.:** *Dynamika biodegradacji butanolu na złożu naturalnym z kory sosnowej.* Inż. Chem. Proc., 25, 173. 2004.
41. **Chmiel K., Piotrowski K., Palica M., Jarzębski A.B.:** *Periodic operation of biofilters simulation and experimental results.* Chem. Eng. & Techn., (in print).
42. **Chmiel K., Konieczny A., Palica M., Jarzębski A.B.:** *Symulacja biodegradacji lotnych substancji organicznych. Porównanie predykcji sieci neuronowych i modelu deterministycznego.* Inż. Chem. Proc., 3/1, 783. 2004.
43. **Chmiel K., Palica M., Jarzębski A.B.:** *Symulacja dynamiki biodegradacji MEK na złożu naturalnym.* Inż. Chem. Proc., 3/1, 777. 2004.
44. **Lityński T., Jurkowska H., Górlach E.:** *Analiza chemiczno-rolnicza. Gleby i nawozy.* PWN, Warszawa 1972.

45. **Palica M., Chmiel K.:** *Hydraulic description of biological bed – a generalization form.* Chem. Biochem. Eng. Q., **16**, (14), 159. 2002.
46. **Chmiel K., Palica M.:** *Identyfikacja drobnoustrojów po procesie biofiltracji butanolu na złożu z kory sosnowej.* Inż. Ap. Chem., **3**, 21. 2002.
47. **Chmiel K., Palica M., Thullie J., Tatoj P., Gierczycki A.:** *Ujęcie zależności kryterialną oporów przepływu wybranych złóż naturalnych używanych w biofiltracji.* Zesz. Nauk. Wydz. Bud. i Inż. Środ. Pol. Koszal., Seria Inż. Środ., **21**, 507. 2003.
48. **Thullie J., Kocur A., Chmiel K., Palica M., Tatoj P.:** Inż. Ap. Chem., **3**, 9. 2003.

## Modelling of Biofiltration Process

### Abstract

In the paper basic information dealing with biofiltration and then a qualitative description of the process carried on in a three-shift system with one active shift are given. Literature models of quasi – steady state biofiltration are discussed. A solution of the own biofiltration statics model under assumptions of first order reaction for low contaminated gas and zero order reaction for higher concentration of pollution is proposed. The method for process statics elaboration on the basis of experiments is presented.

The Hodge and Devinny model assuming plug flow with axial dispersion of polluted gas, reaction in the stationary phase, linearity of adsorption isotherms and Danckwerts' boundary conditions for axial dispersion in a biofilter inlet/outlet was used. The modified Monod kinetics with exponent,  $n$ , was assumed.

Verification of the experimental data was carried out in the butanol – fractionated pine tree bark system of 0.5÷3.0 mm granulation. It was stated that for low butanol concentrations biofiltration dynamics can be described by first-order kinetics, whereas for high concentrations – zero-order kinetics was preferable, however a certain discrepancy was observed in comparison with the experimental data. Accuracy of the model was significantly improved by assuming  $n = 1.5$  in the Monod equation.

Biofiltration dynamics was described for three-shift system with one active shift (ca' 8 hrs) and two passive (ca' 16 hrs). Experiments were carried out during about 6 months with no visible decreasing of bed activity. On the basis of previously undertaken tests it was stated that before biofiltration took place *Aeromonas hydrophila* and *Bacillus* bacteria prevailed in pine tree bark, whereas when the process was finished a number of *Bacillus mycoides var mesentericus* was higher, *Pseudomonas vesicularis* were created and *Aeromonas* practically disappeared.

The bark bed porosity  $\varepsilon = 0.6556$ , specific developed surface  $a = 3977 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , average permeability  $B_0 = 8.634 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ , a form of pressure drop equation as  $Eu = 41600 Re^{-0.938}$ , valid in the range  $Re = 0.400\div 1.781$ , where  $Re = \frac{\rho w d_e}{\eta}$ ,  $Eu = \frac{\Delta P}{\rho w^2}$  and  $H_0 = 0.45 \text{ m}$  were also determined.