

Urszula MILLER, Izabela SÓWKA*

MATEMATYCZNE METODY OPISU KINETYKI BIOFILTRACJI ODOROTWÓRCZYCH GAZÓW

Omówiono zagadnienia związane z matematycznym modelowaniem procesu biofiltracji gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Przedstawiono główne czynniki wpływające na przebieg procesu biofiltracji oraz procesy jednostkowe zachodzące w biofiltrze. Opisano stosowane modele biofiltracji gazów i dokonano przeglądu ich modyfikacji dla usuwania wybranych zanieczyszczeń.

1. WPROWADZENIE

Modelowanie procesów technologicznych pozwala na matematyczny opis skomplikowanych zagadnień, zjawisk i procesów, określenie ich przebiegu i oceny stopnia ich efektywności. Jednoznaczny i uniwersalny matematyczny opis technologii wykorzystujących procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne może być jednak trudny ze względu na wielość i różnorodność typów substratów i ich właściwości. Do takich procesów należy biofiltracja. Jest to metoda oczyszczania gazów szeroko stosowana w obiektach gospodarki komunalnej, szczególnie w celu dezodoryzacji gazów, ale również w oczyszczaniu przemysłowych gazów odlotowych. Biofiltracja jest metodą usuwania zanieczyszczeń wykorzystującą i intensyfikującą naturalne procesy bioremediacji zachodzące w środowisku. Głównym elementem biofiltra jest porowate i wilgotne złożo filtracyjne zasiedlone przez mikroorganizmy. Zanieczyszczenia obecne w gazie zostają zatrzymane w złożu, gdzie ulegają biologicznemu rozkładowi. Dla prawidłowego funkcjonowania biofiltra, a także dla wyznaczenia optymalnych parametrów jego pracy niezbędne jest zrozumienie zjawisk i procesów w nim zachodzących.

Transport zanieczyszczeń z fazy gazowej do biofilmu odbywa się w sposób turbulentny, dlatego głównymi procesami wymiany masy są adwekcja i dyfuzja. Na granicy faz

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inzynierii Środowiska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

przepływ staje się laminarny. Najważniejszym zjawiskiem w procesie biofiltracji jest sorpcja na powierzchni ziaren złoża, która zależy głównie od właściwości fizykochemicznych usuwanych zanieczyszczeń, właściwości wypełnienia biofiltra, wilgotności, temperatury oraz przepływu gazów. Przepływ gazów przez biofiltr uzależniony jest od wielu czynników związanych głównie z właściwościami materiału filtracyjnego: od składu granulometrycznego złoża, wilgotności, sposobu upakowania, a także od przekroju aparatu i sposobu dystrybucji gazów. Te wszystkie parametry wraz z natężeniem przepływu gazu wpływają na opory przepływu. Duża wilgotność złoża jest szczególnie ważna w przypadku biofiltracji zanieczyszczeń dobrze rozpuszczalnych w wodzie. W przypadku substancji hydrofobowych, na przykład węglowodorów aromatycznych, główną rolę odgrywają cienkie warstewki biofilmu pokrywające cząstki materiału filtracyjnego. Droga od granicy faz do komórek mikroorganizmów jest tu krótka, a czas kontaktu gazu ze złożem jest długi, rzędu kilkudziesięciu sekund, co pozwala na usuwanie w biofiltrach zanieczyszczeń słabo rozpuszczalnych w wodzie [19, 20]. W biofilmie wskutek działania mikroorganizmów dochodzi do biodegradacji zanieczyszczeń gazowych z wytworzeniem CO_2 , H_2O i biomasy [17]. Jednak jest to opis uproszczony. Część zanieczyszczeń przekształcana jest w nową biomasę. Zachodzą tu również przemiany energetyczne, a część energii może być uwalniana i prowadzić do podwyższenia temperatury panującej w złożu. Proces utleniania biologicznego ma skomplikowany przebieg, gdyż substancje organiczne zanim ulegną rozkładowi muszą zostać przekształcone do postaci biorących udział w cyklach oddychania tlenowego. Rozkład cząsteczek organicznych zachodzi na ogół wewnątrz komórki, jednak związki wielkocząsteczkowe są najpierw hydrolizowane przez enzymy zewnątrzkomórkowe wydzielane przez bakterie i grzyby, a do wnętrza ustroju dyfundują produkty tego rozpadu. Zanieczyszczenia mogą przenikać do wnętrza komórki w dwojaki sposób. W pierwszym przypadku związki chemiczne po rozpuszczeniu w wodzie przenikają przez błony komórkowe na zasadzie swobodnej lub wspomagananej dyfuzji. Druga możliwość dotyczy substancji nierozpuszczalnych w wodzie, a rozpuszczalnych w tłuszczach, które mogą przenikać do wnętrza komórki dzięki powinowactwu do lipidów występujących w błonie komórkowej [18].

Kluczowym elementem pracy biofiltra jest szybkość wzrostu mikroorganizmów, a tym samym szybkość rozkładu zanieczyszczeń. Biodegradacja jest procesem katalizowanym przez enzymy. Pod ich wpływem pochłonięte substancje są przekształcane z powstaniem produktów pośrednich. Kinetyka usuwania zanieczyszczeń w biofilmie może być opisana równaniem Michaelisa-Menten [11]:

$$k = k_{\max} \frac{C_L}{K_M + C_L} \quad (1)$$

gdzie:

k – szybkość reakcji, $\text{g}/\text{m}^3\text{s}$;

k_{\max} – maksymalna szybkość reakcji, $\text{g}/\text{m}^3\text{s}$;

C_L – stężenie substratu, g/m^3 ;

K_M – stała Michaelisa, g/m^3 .

Równanie to pozwala określić szybkość biodegradacji zarówno w warunkach dużych, jak i małych stężeń zanieczyszczeń. W przypadku dużych stężeń usuwanych substancji czynnikiem limitującym przebieg procesu jest ilość enzymu. Natomiast, gdy zawartość substratu w układzie jest mała szybkość rozkładu jest liniową funkcją jego stężenia. Równanie Michaelisa-Menten stanowi podstawę większości matematycznych modeli opisu kinetyki procesu biofiltracji.

2. MODELOWANIE PROCESU BIOFILTRACJI

Pierwszym, opublikowanym w 1983 roku, modelem opisującym proces biofiltracji gazów był model Ottengraf'a [6, 7, 13]. Na założeniach tego modelu opiera się większość badań nad matematycznym opisem zjawisk zachodzących w procesie biofiltracji zanieczyszczeń gazowych. Model Ottengraf'a został oparty na następujących założeniach:

1. Opór na granicy faz po stronie fazy gazowej jest nieznaczący, zatem można założyć równowagę pomiędzy fazie gazowej i ciekłej;
2. Przepływ gazu jest przepływem tłokowym, zatem w przekroju poprzecznym nie występują gradienty stężeń;
3. Transport zanieczyszczeń w biofilmie następuje na drodze dyfuzji i może być opisywany przy pomocy efektywnego współczynnika dyfuzji (D_e);
4. Ze względu na małą grubość warstwy biofilmu (δ) w stosunku do średnicy cząstek wypełnienia, dla biofilmu można przyjąć geometrię dwuwymiarową;
5. Kinetyka usuwania zanieczyszczeń w biofilmie może być opisywana równaniem Michaelisa-Menten.

W zależności od przebiegu kinetyki reakcji biodegradacji, model Ottengrafa, zakłada występowanie jednej z trzech sytuacji:

1. Biodegradacja przebiega zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu:

$$\frac{C_G}{C_{Gi}} = \exp\left(-\frac{hK_1}{mv_a}\right) \quad (2)$$

2. Biodegradacja przebiega zgodnie z kinetyką zerowego rzędu z ograniczeniem szybkości reakcji:

$$\frac{C_G}{C_{Gi}} = 1 - \left(\frac{hK_0}{C_{Gi}v_a}\right) \quad (3)$$

3. Biodegradacja przebiega zgodnie z kinetyką zerowego rzędu z ograniczeniem dyfuzji:

$$\frac{C_G}{C_{Gi}} = \left[1 - \frac{h}{v_a} \sqrt{\frac{K_0 D_e a}{2m C_{Gi} \delta}} \right]^2 \quad (4)$$

gdzie:

C_G – stężenie zanieczyszczenia w gazie, g/m^3 ;

C_{Gi} – stężenie zanieczyszczenia w gazie na wylocie z biofiltra, g/m^3 ;

h – wysokość złoża biofiltracyjnego, m;

K_I – stała szybkości reakcji I-rzędu, g^{-1} ;

K_0 – stała szybkości reakcji 0-rzędu, g^{-1} ;

D_e – efektywny współczynnik dyfuzji, m^2/s ;

m – współczynnik podziału;

v_a – prędkość powierzchniowa, m/s ;

δ – grubość biofilmu, m;

a – powierzchnia właściwa, m^2/m^3 .

Model Ottengraf'a jest modelem uproszczonym, zakłada występowanie każdego z powyższych wariantów oddzielnie, przy czym w warunkach rzeczywistych może dochodzić do wszystkich tych sytuacji. Ponadto, model ten nie uwzględnia dostępności tlenu, jedynym czynnikiem limitującym proces biofiltracji jest tu dostępność zanieczyszczenia. Model najlepiej opisuje biofiltrację zanieczyszczeń dobrze rozpuszczalnych w wodzie i niskich stężeniach. Na podstawie modelu Ottengraf'a powstało wiele prac stanowiących jego modyfikacje, należą do nich modele: Shareefdeen i in., Shareefdee i Baltzis, Deshusses i in., Van Litha i in. [7].

Drugim znanym modelem jest Model Devinny i Hodge [5, 7]. Zakłada on przebieg procesu biofiltracji w dwóch fazach: gazowej (transport zanieczyszczeń) i składającej się z fazy stałej i wody, nazywanej tu fazą stałą/wodną, w której następuje adsorpcja i biodegradacja. Równanie opisujące stężenie zanieczyszczenia w gazie uwzględnia zjawisko dyspersji, adwekcji oraz transport do fazy stałej/wodnej:

$$\frac{\partial C_G}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} - v_i \frac{\partial C_G}{\partial x} - \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right) [k_t (k_h C_G - C_{sw})] \quad (5)$$

gdzie:

C_G – stężenie zanieczyszczenia w gazie, g/m^3 ;

C_{sw} – stężenie w fazie stałej/wodnej, g/m^3 ;

t – czas, s;

D_L – współczynnik dyspersji, m^2/s ;

x – odległość, m;

v_i – prędkość gazu, m/s;

θ – porowatość;

k_t – współczynnik przenikania masy;

k_h – stała równowagi pomiędzy stężeniem zanieczyszczenia w fazie wodnej a stężeniem w fazie stałej/wodnej.

W warunkach ustalonych, przy założeniu stałego stężenia zanieczyszczeń na wlocie do biofiltra oraz stanu równowagi pomiędzy fazą gazową i fazą stałą/wodną, równanie można uprościć do postaci:

$$C_G = C_{Gi} \exp\left(\frac{-bK_M x}{v_i}\right) \quad (6)$$

gdzie:

C_G – stężenie zanieczyszczenia w gazie, g/m³;

C_{Gi} – stężenie zanieczyszczenia w gazie na wylocie z biofiltra, g/m³;

b – stała biodegradacji pierwszego rzędu, 1/s;

K_M – stała Michaelisa, g/m³;

x – odległość, m;

v_i – prędkość gazu, m/s.

Model ten, podobnie jak model Ottengrafa, znajduje zastosowanie dla niskich stężeń zanieczyszczeń dobrze rozpuszczalnych w wodzie.

Ze względu na to, że stosowalność modeli w warunkach rzeczywistych jest ograniczona, a przyjmowane założenia mogą znacząco wpływać na różnice pomiędzy wynikiem modelowania, a rzeczywistą skutecznością oczyszczania, autorzy prowadzone są badania nad weryfikacją i modyfikacją ww. wymienionych modeli z uwzględnieniem takich czynników limitujących, jak inhibujący wpływ obecności w gazie dodatkowych zanieczyszczeń, czy wpływ deficytu tlenu.

2.1. AKTUALNIE STOSOWANE MODELE I ICH WERYFIKACJA

Większość modeli matematycznych opisuje proces biofiltracji dla warunków ustalonych, co sprawia, że nie można ich często zastosować w warunkach rzeczywistych, gdzie obciążenie źródeł biofiltracyjnych jest zmienne. Amanullah i in. [2] badając i porównując różne modele wykazali konieczność stosowania modeli dynamicznych, bardziej skomplikowanych i lepiej opisujących rzeczywiste zjawiska zachodzące w biofiltrze. Podobnie McNevin i Barford [12] dokonali przeglądu modeli dotyczących usuwania odorów, w tym lotnych związków organicznych, siarkowodoru i amoniaku. Większość modeli opiera się na kinetyce Michaelisa-Menten, jednak trudno jest je porównywać bez podziału na modele opierające się na kinetyce pierwszego i zerowego rzędu. Maksymalną szybkość biofil-

tracji można określić na podstawie pomiarów skuteczności biofiltracji przy stopniowym zwiększaniu obciążenia złoża. Analiza kinetyki biodegradacji wykazuje, że czas przebywania gazu w biofiltrze powinien być wystarczająco długi dla transportu zanieczyszczeń z fazy gazowej do biofilmu. Jednak, jeśli czas przebywania będzie zbyt długi, maksymalna wydajność biofiltra nie zostanie osiągnięta. Ponadto, zwrócono uwagę na konieczność uwzględnienia w modelowaniu wpływu temperatury i pH złoża.

Barquerizo i in. [4] zbadali model dynamiczny biofiltracji amoniaku. Model oparto na bilansach masowych i opisie kinetyki nityfikacji. Uwzględniono hamujące działanie powstającego wolnego amoniaku i kwasu azotowego. Model oparto na założeniach takich jak: tłokowy przepływ gazu, stan równowagi pomiędzy fazami gaz-ciecz, biofilm traktowany jest jako ciecz i właściwości fizyczne biofilmu przyjęto jak dla wody, biofilm tworzy się na powierzchni materiału filtracyjnego, jedna uśredniona wartość współczynnika przenikania masy dla wszystkich form azotu, zjawisko dyfuzji opisane prawem Ficka, brak akumulacji biomasy w złożu filtracyjnym i jednorodność materiału filtracyjnego na całej wysokości złoża. Badania wykazały, że model ten pozwala przewidzieć efekty biofiltracji amoniaku w warunkach dynamicznej pracy instalacji, przy różnych wartościach obciążenia złoża (w zakresie od 3,2 do 17,2 gNH₃/m³h). Wykazano znaczący wpływ odczynu pH na wyniki modelowania. Z tego względu kolejne badania [3] przeprowadzono włączając wartości odczynu pH do zmiennych modelu. Zastosowano metodę bilansu jonowego, a wyniki modelowania porównano z danymi doświadczalnymi uzyskanymi w badaniach biofiltracji w skali pilotowej. Do modelu wprowadzono wartości odczynu pH 7,3, 7,4, 8,2 i 8,7 zaobserwowane przy początkowych stężeniach amoniaku na poziomie odpowiednio 50, 90, 120 i 250 ppm. Wykazano skuteczność modelu w jakościowym i ilościowym szacowaniu parametrów pracy biofiltra.

Przykładem modelowania usuwania siarkowodoru metodą biofiltracji mogą być badania Jiang i Tay [10]. Eksperyment uwzględniał możliwość zastosowania wyczerpanego węgla aktywnego jako złoża filtracyjnego. Porównano dwie identyczne kolumny filtracyjne pracujące przy stężeniach wlotowych H₂S na poziomie kolejno 10, 20, 30 i 50 ppm, przy czym w jednej złożo filtracyjne stanowił świeży węgiel aktywny, a druga wypełniona była węglem wyczerpanym (wykorzystanym już wcześniej do usuwania siarkowodoru). Wykazano, że skuteczność usuwania H₂S w obu kolumnach przy stężeniu wlotowym równym 35 ppm była podobna po 30 dniach pracy biofiltra, w zakresie 95-100 %. Mechanizm usuwania H₂S został wyjaśniony poprzez opracowanie modelu matematycznego, który uwzględniał bilans masy zanieczyszczeń, biodegradację, adsorpcję, a także wzrost biofilmu. W przypadku kolumny wypełnionej świeżym węglem aktywnym wyniki modelowania wykazały znaczący wpływ adsorpcji w usuwaniu siarkowodoru w początkowej fazie pracy biofiltra. W drugiej kolumnie przeważające znaczenie miał proces biodegradacji, któremu sprzyjało większe stężenie biomasy wynikające z obecności wcześniej zaadsorbowanej siarki. Jednak w tym przypadku dobre efekty od początku uruchomienia instalacji uzyskuje się dla niższych wartości stężeń siarkowodoru, zatem zastosowanie wyczerpanego węgla aktywnego

jest możliwe np. w obiektach oczyszczania ścieków, gdzie stężenia siarkowodoru nie przekraczają 40 ppm.

Modelowym zanieczyszczeniem w badaniach nad biofiltracją lotnych związków organicznych jest toluen. Park i Jung [14] dokonali weryfikacji znanych modeli biofiltracji (Deshussess, Devinny-Hodge, Loung) dla usuwania toluenu. Celem badań było znalezienie modelu uwzględniającego zjawisko zahamowania procesu biofiltracji spowodowanego toksycznością gazów o dużym stężeniu zanieczyszczeń. Walidację modeli przeprowadzono dla warunków dużego obciążenia złoża toluenem. Najbardziej zbliżone do wyników pomiarów były stężenia toluenu obliczone przy użyciu zmodyfikowanego modelu Deshussess, zakładającego reakcję pierwszego rzędu. Maksymalne stężenie toluenu, powyżej którego degradacja jest całkowicie zahamowana wyniosło około 19 g/m^3 . Maksymalną szybkość osuwania uzyskano przy stężeniu toluenu na poziomie $2,17 \text{ g/m}^3$. Przewidywane przez model stężenia par toluenu na wylocie z biofiltra, przy założonych dużych wartościach stężenia wlotowego (powyżej 2 g/m^3) były zaniżone, natomiast w przypadku niskich stężeń wlotowych wartości te były przeszacowane. Uproszczony model Devinny-Hodge okazał się nieodpowiedni do prognozowania stężenia gazu w biofiltrze w warunkach dużego obciążenia złoża, gdyż nie uwzględnia on hamującego wpływu dużego stężenia substratu na przebieg reakcji. Ramirez i in. [16] zbadali kinetykę wzrostu mikroorganizmów i biodegradacji metanolu i toluenu dla różnych wypełnień obojętnych. Wyniki badań dla biofiltra pracującego w stanie równowagi pokazały, że zawartość biomasy w złożu wzrastała wraz z czasem trwania procesu, co może wskazywać na to, że biodegradacja lotnych związków organicznych nie jest związana ze stężeniem biomasy w złożu. Wykazano także wpływ stężenia azotu obecnego w roztworze odżywczym i rodzaju materiału filtracyjnego na skuteczność procesu. Porównano dwa materiały filtracyjne: porowate kulki gliniane oraz nieporowaty polipropylen. Badania wykazały, że porowata struktura kulek z gliny pozwala na utrzymanie niemal stałej wilgotności złoża, a także zatrzymywanie roztworu pożywki w jego porach, co sprzyja aktywności mikroorganizmów. Kinetykę biofiltracji przeanalizowano przy zastosowaniu modelu Michaelis-Menten mieszanego rzędu i modelu Haldane. Model Haldane uwzględnia zawartość tlenu jako czynnika limitującego przebieg procesu, hamowanie biodegradacji poprzez wzrost stężenia zanieczyszczenia i oddziaływania pomiędzy substratami. Zdolność biodegradacji substratu jest opisana wzorem:

$$EC = \frac{EC^* C_{in}}{K'_s + C_{in} + (C_{in}^2 / K_I)} \quad (7)$$

gdzie:

EC – zdolność eliminacji, $\text{g/m}^3\text{h}$;

EC^* – zdolność eliminacji przy braku hamowania, $\text{g/m}^3\text{h}$;

K'_s – stała nasycenia, g/m^3 ;

C_{in} – średnia logarytmiczna stężeń, g/m^3 ;

K_I – stała hamowania, g/m^3 .

Wyrażenie w mianowniku opisuje istotny wpływ czynnika hamującego. Badania wykazały, że stężenia zanieczyszczeń na powyżej wartości odpowiednio 11 g/m^3 dla metanolu i 8 g/m^3 w przypadku toluenu, mają hamujący wpływ na przebieg biodegradacji. Z tego względu wyniki modelowania otrzymane przy zastosowaniu równania Haldane dawały dużo bardziej wiarygodne maksymalne obciążenia złoża, niż te otrzymane z modelu Michaelisa-Menten. Przykładowo dla metanolu wyniki badań eksperymentalnych wykazały maksymalne obciążenie złoża na poziomie $80 \text{ g/m}^3\text{h}$, natomiast wartości uzyskane z modelowania wyniosły odpowiednio $70 \text{ g/m}^3\text{h}$ dla modelu Haldane i $175 \text{ g/m}^3\text{h}$ dla modelu Michaelisa-Menten. Równanie Haldane zastosowali również Alvarez-Hornos i in. w dynamicznym modelu usuwania octanu etylu i toluenu [1]. Wyniki badań eksperymentalnych uzyskanych dla dwóch niezależnie działających biofiltrów ze złożem torfowym usuwających octan etylu i toluen jako pojedyncze zanieczyszczenia posłużyły do opisu symulacji usuwania mieszaniny tych zanieczyszczeń w stosunku 1:1. Model oparto na głównych mechanizmach biofiltracji, takich jak przenoszenie zanieczyszczeń z gazu do fazy ciekłej, dyfuzji do biofilmu i biodegradacja. W modelu, poza standardowymi dla biofiltracji założeniami, uwzględniono zmiany gęstości biomasy w profilu pionowym biofiltra, które zostały wyznaczone doświadczalnie. Największe zasiedlenie złoża można zaobserwować w części na wlocie do biofiltra, co wynika z większej dostępności węgla i tlenu. Założono również hamujące oddziaływanie obecności octanu etylu na usuwanie toluenu w przypadku biofiltracji ich mieszaniny, które zostało potwierdzone doświadczalnie. Model został zwalidowany dla szerokiego zakresu warunków pracy biofiltra (obciążenie złoża wynosiło od 20 do $200 \text{ g/m}^3\text{h}$). Badania doświadczalne wykazały, że octan etylu może mieć inhibitujący wpływ na biofiltrację toluenu, podczas gdy hamujący wpływ obecności toluenu na biofiltrację octanu etylu jest pomijalnie mały. Maksymalna zdolność usuwania octanu etylu była około dwukrotnie większa niż toluenu.

Zagadnienie związane z biofiltracją mieszaniny zanieczyszczeń i wzajemnego oddziaływania jej składników poruszyli również Gallastegui i in. [8]. Zbadali oni interakcje zachodzące podczas biofiltracji mieszaniny p-ksylenu i toluenu. W trzech kolumnach filtracyjnych porównano wpływ obciążenia złoża na biofiltrację toluenu, p-ksylenu i ich mieszaniny. Zaobserwowano hamujący wpływ obecności toluenu na biodegradację p-ksylenu, przy jednoczesnym zwiększeniu efektywności usuwania toluenu w mieszaninie z p-ksylenem. Do matematycznego opisu eksperymentu zastosowano modele Michaelisa-Menten i Haldane. Wlotowe wartości stężeń dla p-ksylenu i toluenu wynosiły odpowiednio od 0,6 do $3,1 \text{ g/m}^3$ i 0,5 do $3,9 \text{ g/m}^3$. Wyniki badań eksperymentalnych wykazały maksymalne obciążenie złoża p-ksylenem na poziomie $26,5 \text{ g/m}^3\text{h}$, natomiast wyniki obliczeń na podstawie modelu Michaelisa-Menten wyniosły $30,4 \text{ g/m}^3\text{h}$. W przypadku biofiltracji toluenu bardziej odpowiednim modelem okazał się model Haldane, który uwzględnia inhibitujące działanie substratu przy stężeniu powyżej 3 g/m^3 . Eksperymentalne maksymalne obciążenie złoża wyniosło tu $40,3 \text{ g/m}^3\text{h}$, a wartość oszacowana na podstawie modelu Haldane wyniosła

31,1 g/m³h. Raghuvanshi i Babu [15] zweryfikowali model Ottengraf i van den Oever kinetyki biofiltracji zerowego rzędu [13] dla usuwania metyloetyloketonu (MEK). Badania laboratoryjne przeprowadzono na złożu węglowo-kompostowym przy zmiennych warunkach obciążenia. Maksymalną szybkość biofiltracji uzyskano przy stężeniu MEK równym 0,59 g/m³ (skuteczność wynosiła 82-91 %) Na podstawie modelu oszacowano krytyczne stężenie MEK i obciążenie złoża na wlocie do biofiltra, co pozwoliło na wyznaczenie zakresu warunków pracy dla optymalizacji funkcjonowania biofiltra. Maksymalna zdolność usuwania MEK wyniosła tu 73,723 g/m³h.

Ważnym zagadnieniem w biofiltracji gazów jest usuwanie zanieczyszczeń hydrofobowych. Ikemoto i in. [9] zbadali wpływ obecności w gazie związków hydrofilowych na biodegradację zanieczyszczeń hydrofobowych. W powstałym modelu, poza założeniami typowymi dla procesu biofiltracji, uwzględniono następujące warunki:

1. Niska dostępność składników odżywczych w podłożu może hamować metabolizm mikroorganizmów zasiedlających złożo;
2. Dla niektórych związków, metabolizm może być utrudniony ze względu na brak pojedynczego istotnego składnika odżywczego w podłożu (ko-metabolitu);
3. Hydrofilowe lotne związki organiczne mogą hamować metabolizm hydrofobowych LZO.

Zgodnie z oczekiwaniami wykazano, że obecność w oczyszczanych gazach zanieczyszczeń hydrofilowy w sposób znaczący wpływa hamująco na usuwanie komponentów hydrofobowych. Zmniejszenie stężenia składnika hydrofilowego w mieszaninie pozwala na zredukowanie jego negatywnego wpływu na usuwanie składnika hydrofobowego.

3. PODSUMOWANIE

W modelowaniu procesu biofiltracji gazów odlotowych ważne jest uchwycenie zmienności warunków pracy biofiltra. Modele dynamiczne pozwalają na szacowanie skuteczności usuwania zanieczyszczeń dla różnych wartości obciążenia złoża na wlocie do urządzenia. Ze względu na różnorodność zanieczyszczeń i ich właściwości istotne jest uwzględnienie ich biodostępności, a także możliwych interakcji między nimi. Istotne jest uwzględnienie takich czynników limitujących przebieg procesu biofiltracji, jak zawartość tlenu, hamowanie biodegradacji poprzez wzrost stężenia zanieczyszczenia, inhibujące oddziaływania pomiędzy substratami. Ponadto, niska dostępność składników odżywczych w podłożu może hamować metabolizm mikroorganizmów zasiedlających złożo. Ciekawym zagadnieniem w biofiltracji zanieczyszczeń hydrofobowych może być również stosowanie różnych preparatów mających wpływ na poprawę ich biodostępności. Przykładem może tu być dawkowanie związków powierzchniowo czynnych w celu zwiększenia rozpuszczalności zanieczyszczeń, a tym samym intensyfikacji ich biodegradacji. Modelowanie wpływu takich dodatków do złoża na skuteczność biofil-

tracji powinno uwzględniać nie tylko zmianę rozpuszczalności zanieczyszczeń (prawo Henry'ego), ale także możliwe oddziaływania toksyczne.

Praca współfinansowana w ramach badań statutowych S40-029.

LITERATURA

- [1] ÁLVAREZ-HORNOS F. J., GABALDÓN C., MARTÍNEZ-SORIA V., MARZAL P., PENYARROJA J.-M., *Mathematical modeling of the biofiltration of ethyl acetate and toluene and their mixture*, Biochemical Engineering Journal, 43, 2009, 169–177.
- [2] AMANULLAH M., FAROOQ S., VISWANATHAN S., *Modeling and simulation of a biofilter*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 1999, 2765–2774.
- [3] BAQUERIZO G., GAMISANS X., GABRIEL D., LAFUENTE J., *A dynamic model for ammonia abatement by gas-phase biofiltration including pH and leachate modelling*, Biosystems Engineering, 97, 2007, 431–440.
- [4] BAQUERIZO G., MAESTRE J. P., SAKUMA T., DESHUSSES M. A., GAMISANS X., GABRIEL D., LAFUENTE J., *A detailed model of a biofilter for ammonia removal: Model parameters analysis and model validation*, Chemical Engineering Journal, 113, 2005, 205–214.
- [5] CHMIEL K., JARZĘBSKI A. B., PALICA M., *Biofiltracja lotnych związków organicznych*, Przemysł Chemiczny, 84 (6), 2005, 442–445.
- [6] CHMIEL K., PALICA M., *Modelowanie procesu biofiltracji*, Rocznik Ochrona Środowiska, tom 7, Koszalin 2005, 143–171.
- [7] DEVINNY J. S., DESHUSSES M. A., WEBSTER T. S., *Biofiltration for air pollution control*, Lewis Publishers, London, New York, Washington 1999.
- [8] GALLASTEGUI G., ÁVALOS RAMIREZ A., ELÍAS A., JONES J. P., HEITZ M., *Performance and macrokinetic analysis of biofiltration of toluene and p-xylene mixtures in a conventional biofilter packed with inert material*, Bioresource Technology, 102, 2011, 7657–7665.
- [9] IKEMOTO S., JENNINGS A. A., SKUBAL K. L., *Modeling hydrophobic VOC biofilter treatment in the presence of nutrient stimulation and hydrophilic VOC inhibition*, Environmental Modelling & Software 21, 2006, 1387–1401.
- [10] JIANG X., TAY J. H., *Removal mechanisms of H₂S using exhausted carbon in biofiltration*, Journal of Hazardous Materials, 185, 2011, 1543–1549.
- [11] KONIECZYŃSKI J., *Oczyszczanie gazów odlotowych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1993.
- [12] McNEVIN D., BARFORD J., *Biofiltration as an odour abatement strategy*, Biochemical Engineering Journal, 5, 2000, 231–242.
- [13] OTTENGRAF S. P. P., VAN DEN OEVER A. H. C. *Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter*, Biotechnology and Bioengineering, vol. XXV, 1983, 3089–3102.
- [14] PARK O.-H., JUNG I.-G., *A model study based on experiments on toluene removal under high load condition in biofilters*, Biochemical Engineering Journal, 28, 2006, 269–274.
- [15] RAGHUVANSHI S., BABU B.V., *Experimental studies and kinetic modeling for removal of methyl ethyl ketone using biofiltration*, Bioresource Technology, 100, 2009, 3855–3861.
- [16] RAMIREZ A. A., BÉNARD S., GIROIR-FENDLER A., JONESA J. P., HEITZ M., *Kinetics of microbial growth and biodegradation of methanol and toluene in biofilters and an analysis of the energetic indicators*, Journal of Biotechnology, 138, 2008, 88–95.

- [17] SZKLARCZYK M., *Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1991.
- [18] ULFIG K., *Biofiltracja lotnych związków organicznych za pomocą bakterii i grzybów mikroskopowych*, w: Szynkowska M., Zwoździak J., Współczesna problematyka odorów, Wydawnictwo Naukowo- Techniczne, Warszawa 2010.
- [19] WIECZOREK A., *Biofiltracja gazów odlotowych zanieczyszczonych lotnymi związkami organicznymi. Aspekty techniczne i mikrobiologiczne*, Rozprawa habilitacyjna, Szczecin 2010.
- [20] WIERZBIŃSKA M., *Zastosowanie metod biofiltracji do dezodoryzacji gazów odlotowych przy wykorzystaniu złóż włóknistych*, cz. I, Ochrona powietrza i problemy odpadów, nr 2 (253), 2010, 47–55.

MATHEMATICAL METHODS FOR THE DESCRIPTION OF THE KINETICS OF ODOUROUS GASES BIOFITRATION

Issues related to the mathematical modeling of biofiltration process gases from pollutants are discussed. The main factors affecting the biofiltration process are presented. The main types of gases biofiltration models and their modifications for the removal of selected pollutants are described and reviewed.