

**ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ  
ПРОЦЕССА БИОФИЛЬТРОВАНИЯ РАСТВОРОВ  
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕРЕЗ ПЛОТНЫЙ  
СЛОЙ АКТИВНОГО УГЛЯ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ**

**А.В. Синельникова<sup>1</sup>, Н.А. Клименко<sup>1</sup>, С.К. Смолин<sup>1</sup>,  
Л.В. Невинная<sup>1</sup>, О.В. Забнева<sup>1</sup>, А.А. Синельников<sup>2</sup>,  
О.Г. Швиденко<sup>1</sup>**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского  
НАН Украины, г. Киев;  
Национальный авиационный университет, г. Киев

Поступила 13.04.2011 г.

*На примере биофильтрации растворов *o*-нитрофенола и антрахиноновой кислоты показана возможность применения компьютерного моделирования для расчета эффективности очистки воды методами ортогональной коллокации и конечных разностей по схеме Кранка – Николсона. Установлено, что результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными. Показана возможность применения компьютерного моделирования для разработки эффективных систем очистки воды.*

**Ключевые слова:** адсорбция, биофильтрация, биологически активный уголь, биодеструкция, моделирование, *o*-нитрофенол, *o*-аминобензойная кислота, очистка воды.

**Введение.** В настоящее время вопросам фильтрации воды от синтетических и природных органических веществ через биологически активный уголь (БАУ) уделяется все большее внимание, так как это достаточно эффективно и экономически выгодно для получения биологически стабильной очищенной воды.

Известно, что биофильтрация с использованием БАУ сопровождается адсорбцией органического субстрата и его биодеструкцией, обеспечивающей биорегенерацию активного угля (АУ). Определить превалирование того или иного механизма затруднительно. Поэтому моделирование процесса биофильтрации является сложной задачей, для решения которой возможны различные подходы.

Ранее авторами [1] был использован подход, в соответствии с которым предполагалось, что адсорбция и биодеструкция происходят параллельно. Согласно их гипотезе бактерии биопленки продуцируют энзи-

мы, способные проникать в структуру пористого сорбента, в то время как сами бактерии являются слишком крупными. В результате продукты реакции энзимов с адсорбированным субстратом легко десорбируются. Следует отметить, что основная часть извлекаемого из раствора компонента адсорбируется в начале процесса, а затем имеет место более медленное протекание биодеструкции. Для построения модели был использован кинетический коэффициент, который трактуется как общий коэффициент массопереноса (линейная движущая сила модели). Она является неравновесной моделью биосорбции в плотном слое адсорбента и для её построения необходимы эмпирические измерения. Система уравнений модели включает материальный баланс в жидкой и твердой фазах, изотерму адсорбции, скорость роста биомассы и соответствующие начальные и граничные условия [2].

Модель CHARBOL [3] описывает кинетику удаления биodeградируемых органических веществ фиксированными и суспендированными бактериями применительно к конфигурации фильтра с гранулированным активным углем (ГАУ). Основным отличием данной модели является адекватность предсказания удаления биологически деградируемых органических веществ в зависимости от температуры, продолжительности контакта раствора с загрузкой фильтра и типа биофильтра.

В работе [4] детально изучен ряд моделей [5 – 9], каждая из которых имеет свои преимущества и недостатки. Интерес к развитию таких моделей обусловлен необходимостью иметь инструмент для определения оптимальных условий работы биофильтров и их эффективности, принятия решений по управлению и проектированию последних.

Следует отметить, что процитированные выше работы были ориентированы в основном на удаление "мягких" органических веществ или биodeградируемой части неидентифицированных органических веществ. Однако при очистке сточных вод химического, фармацевтического и других производств чаще приходится иметь дело с биологически жесткими органическими соединениями (ОС).

Для повышения эффективности применения биофильтрационных установок используют математическую модель, описывающую одновременно несколько процессов: кинетику адсорбции/десорбции, микробную деятельность и разложение ОС. Существует множество различных вариантов моделирования, однако, учитывая сложность уже имеющихся моделей и слабую изученность механизма биосорбции, для практического применения необходима именно упрощенная модель, позволяющая использовать минимальное количество экспериментальных данных [10].

Цель настоящей работы – оценка адекватности моделирования процесса биофильтрации ароматических соединений с различными функциональными группами (*o*-нитрофенол, *o*-аминобензойная (антралиловая) кислота) на БАУ при использовании комбинированной техники вычислений, предложенной в [11 – 13] и включающей методы ортогональной коллокации и конечных разностей по схеме Кранка – Николсона.

**Методика эксперимента.** В качестве объектов исследования были использованы *o*-нитрофенол и антралиловая кислота, содержащиеся в сточных водах текстильной, кожевенной и фармацевтической промышленности, а также в природных водах. Указанные соединения обладают различной растворимостью в воде (соответственно 2,1 и 3,5 г/дм<sup>3</sup>) и включены в список приоритетных загрязняющих веществ. Величины их ПДК в водоемах составляют соответственно 0,06 и 0,1 мг/дм<sup>3</sup> [14, 15].

В качестве сорбента использовали косточковый активный уголь марки КАУ (фракционный состав – 0,5 – 2,0 мм), предварительно биологически активированный бактериями рода *Pseudomonas* (*P. aureofaciens*, *P. mendocina*, *P. putida*) и *Bacillus* (*B. brevis*) [16], которые были выращены на питательных средах *Barnett* в присутствии исследуемых веществ (50 мг/дм<sup>3</sup>) как единого источника углерода [15].

Исследования биофильтрации *o*-аминобензойной кислоты (H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH), *o*-нитрофенола (O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH) проводили на экспериментальной установке. Резервуар заполняли рабочим раствором, приготовленным на водопроводной воде, с концентрацией 50 мг/дм<sup>3</sup>. Фильтрацию осуществляли снизу вверх с линейной скоростью 0,1 м/ч через слой загрузки высотой 150 мм. Внутренний диаметр фильтра – 20 мм. Фильтрат поступал в градуированную приемную емкость, при этом периодически отбирали пробы. Контроль концентраций осуществляли спектрофотометрически ( $\lambda = 224,7$  нм) и по ХПК. Более подробно методика эксперимента описана в [16].

**Концепция и формулировка математической модели.** Моделирование биофильтрационного процесса на АУ по своей сути близко к динамическим моделям адсорбции органических веществ из водных растворов, однако необходимо учитывать биохимические составляющие процесса. Именно поэтому целесообразно использование математической модели, основанной на кинетике адсорбции/десорбции, микробной деятельности и разложении ОС.

Концепция модели включает новейшие разработки в области моделирования процессов, протекающих на АУ при биофильтрации. Представленные в [1, 11 – 13] модели описывают состояние двух нестационарных процессов, а именно: адсорбции и биологической деструкции. Изучаемая нами модель является модификацией модели вытеснения для

биологически активного адсорбера, разработанной в [12, 13] для промышленных сточных вод и биосорберов с неподвижным слоем БАУ. Предложенный механизм заключается в массопереносе в жидкой фазе и внутри гранулы, кинетике микробного роста, величине микробиологической деградации органических веществ и адсорбции на твердом адсорбенте. Таким образом, транспортирование вещества к поверхности АУ осуществляется решением трех последовательных задач: массоперенос жидкость – пленка, диффузия сквозь биопленку и диффузия в частицах угля.

При использовании модели предполагается, что частицы АУ имеют сферическую форму, однородны, адсорбция субстратов является обратимым процессом. Кроме того, транспортирование вещества к подложке АУ осуществляется за счет поверхностной диффузии, в то время как адсорбционное равновесие описывается моделью Ленгмюра.

В [11] при моделировании массопереноса первоначально исследовали поверхностную диффузию и диффузию внутри пор адсорбента, однако доминирующая роль принадлежит поверхностной диффузии. Учитывая процесс биодеструкции, модель описывает биодegradацию с использованием кинетики Моно. Кроме того, предполагается, что параметры адсорбции и биодеструкции могут быть определены с использованием псевдомонокомпонентного подхода, при котором загрязняющие вещества (*o*-нитрофенол и антралиловая кислота) являются основными компонентами, а примеси водопроводной воды – фоном. Биопленка считается однородной, образующей тонкий слой вокруг частиц угля. В стационарных условиях прирост биомассы компенсируется ее потерей из-за срыва потоком жидкости и гибели микроорганизмов. Биодеструкция в приповерхностном слое наблюдается преимущественно на поверхности гранул и незначительно в жидкой фазе. Благодаря относительно высокой концентрации растворенного кислорода ( $6 - 8 \text{ мг/дм}^3$ ) в исходном растворе происходит биодеструкция в аэробных условиях [16 – 18]. Следует отметить, что в случае относительно тонкой биопленки (толщиной в диапазоне  $5 - 10 \text{ мкм}$ ) обеспечивается доступ кислорода и питательных веществ [19]. Математическая формулировка толщины пленки модели биосорбера позволяет пренебречь учетом влияния ко-субстрата при расчете баланса массы в жидкой фазе, биопленке и в процессе адсорбции. Кроме того, в модели учитывается изменение во времени толщины биопленки.

Основное уравнение, используемое в расчетах, представляет собой баланс массы субстрата по концентрации в жидкой фазе для колонки с БАУ:

$$\frac{\partial C_{L,i}}{\partial t} = D_{dL,i} \frac{\partial^2 C_{L,i}}{\partial x^2} - v_l \frac{\partial C_{L,i}}{\partial x} - \frac{1-\varepsilon}{V_g} \cdot \int_0^{L_{bf}} \frac{v_{utbf,i} \cdot X_{bf} \cdot C_{bf}}{K_M + C_{bf,i}} \times \\ 4\pi \cdot (r_g + r_{bf})^2 dr_{bf} - (1-\varepsilon) \cdot \rho_{AY} \frac{\partial q_{a,i}}{\partial t} - \varepsilon \left( \frac{v_{utL,i} \cdot C_{bio} \cdot C_{L,i}}{C_{L,i} - K_{ML}} \right), \quad (1)$$

где  $D_{dL,i}$  – коэффициент диффузии в жидкой фазе, м<sup>2</sup>/с;  $C_{L,i}$  – концентрация вещества в жидкой фазе, г/м<sup>3</sup>;  $C_{bf}$  – концентрация вещества в биопленке, г/м<sup>3</sup>;  $v_l$  – линейная скорость м/ч;  $V_g$  – средний объем гранулы угля, м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – порозность слоя сорбента (безразмерная);  $q_a$  – адсорбционная емкость сорбента, кг/кг;  $v_{utl}$  и  $v_{utbf}$  – максимальная специфическая скорость биодеструкции соответственно в жидкой фазе и биопленке, мг/(КОЕ·ч);  $\rho_{AY}$  – насыпная плотность АУ, кг/м<sup>3</sup>;  $r_g$  – радиус гранул АУ, м;  $R_{bf}$  – толщина биопленки, м;  $L_{bf}$  – максимальная толщина биопленки, м;  $X_{bf}$  – коэффициент количества биомассы, КОЕ/мг;  $K_{ML}$  и  $K_M$  – коэффициент Моно соответственно для жидкой фазы и биопленки, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{bio}$  – концентрация микроорганизмов в биопленке, КОЕ/мг.

Изменение концентрации во времени определяется несколькими дифференциальными уравнениями [13]. В уравнении (1) они представлены в виде диффузионного (закон Фика), конвекционного переноса, биодegradации в биопленке (кинетика Моно), адсорбции (согласно уравнению Ленгмюра) и биодegradации в растворе (кинетика Моно).

Граничные условия (ГУ), описывающие диффузионный перенос:

$$\text{ГУ1: на входе в колонку } C_L = C_{L0} \text{ при } x = 0, t \geq 0; \quad (2)$$

$$\text{ГУ2: на выходе из колонки } \frac{\partial C_L}{\partial x} = 0 \text{ при } x = L. \quad (3)$$

Процесс массопереноса и биодegradации (от 0 до 10 мкм) основан на законе Фика и уравнении Моно:

$$\frac{\partial C_{bf}}{\partial t} = D_{bf} \cdot \frac{\partial^2 C_{bf}}{\partial r_{bf}^2} - \frac{v_{utbf} \cdot C_{bf}}{K_M + C_{bf}} \cdot X_{bf}, \quad 0 \leq r_{bf} \leq L_{bf}, \quad (4)$$

где  $D_{bf}$  – коэффициент диффузии в биопленке, см<sup>2</sup>/с.

Уравнение описывает нестационарные условия, протекающие в биопленке, где происходят одновременно диффузия и десорбция.

Граничные условия для уравнения (4) основаны на том, что между объемом раствора и биопленкой существует диффузионный слой:

$$C_{bf} \Big|_{r_{bf}=0} = k_{bf} \cdot C_L, \quad (5)$$

где  $k_{bf}$  – коэффициент массопереноса жидкость/пленка, который является фактором, оценивающим величину концентрации внутри диффузионного слоя.

Граничное условие, описывающее взаимодействие между биопленкой и поверхностью ГАУ, основано на равновесии концентрации субстрата. Используя уравнение изотермы Ленгмюра, рассчитали адсорбционную емкость сорбента:

$$q_a = \frac{q_0 \cdot K_L \cdot C_a}{1 + K_L \cdot C_a}, \quad (6)$$

где  $K_L$  – коэффициент Ленгмюра, см<sup>3</sup>/мг;  $C_a$  – концентрация субстрата на границе жидкость/биопленка, мг/см<sup>3</sup>;  $q_0$  – величина равновесной адсорбции, мг/мг.

Расчет адсорбционной емкости основан на допущении, что субстрат, прошедший сквозь биопленку, идентичен исходному:

$$4\pi r_g^2 \cdot D_{bf} \cdot \frac{\partial C_{bf}}{\partial r_{bf}} \Big|_{r_{bf}=L_{bf}} = \frac{\partial q_a}{\partial t} \cdot m_g, \quad (7)$$

где  $m_g$  – масса гранулы АУ, мг;  $\partial q_a$  – количество адсорбированного вещества на одной грануле.

Часть субстрата, прошедшего сквозь биопленку, разрушается под действием метаболической деятельности микроорганизмов.

Из уравнения Моно в контрольном объеме можно определить среднюю скорость биodeградации, учитывая суммарный объем биопленки:

$$\left[ \int_0^{L_{bf}} \frac{v_{utbf} \cdot C_{bf}}{K_M + C_{bf}} \cdot X_{bf} \cdot 4\pi \cdot (r_g + r_{bf})^2 dr_{bf} \right] \cdot n_{gr}, \quad (8)$$

где  $n_{gr}$  – количество гранул в контрольном объеме, шт.

Что касается толщины биопленки, то главным фактором, влияющим на ее толщину, является размножение микробов, а также срыв биопленки потоком фильтрата и ее саморазрушение (отмирание). Таким образом, толщину биопленки можно описать следующим уравнением:

$$\frac{\partial L_{bf}}{\partial t} = \frac{X_{real} \cdot \int_0^{L_{bf}} \frac{v_{utbf} \cdot C_{bf}}{K_M + C_{bf}} \cdot X_{bf} \cdot 4\pi \cdot (r_g + r_{bf})^2 dr_{bf}}{S_{ay} \cdot X_{bf}} - L_{bf} b_{OTM}, \quad 0 \leq r_{bf} \leq L_{bf}, \quad (9)$$

где  $X_{real}$  – коэффициент реального количества биомассы, КОЕ/мг;  $S_{ay}$  – площадь поверхности активного угля (удельная поверхность), см<sup>2</sup>;  $b_{OTM}$  – коэффициент отмирания и выноса биомассы с потоком за счет ее разрушения, с<sup>-1</sup>.

В работе [9] уравнение (9) приведено в более упрощенном виде. Так как влиянием роста и срывом биопленки в данной модели можно пренебречь, то указанное уравнение, описывающее разложение субстрата биопленкой, запишем в виде

$$\frac{\partial C_{bio}}{\partial t} = \frac{\partial C_{bio}}{\partial x} + \frac{X_{real} \cdot v_{util} \cdot C_L \cdot C_{bio}}{K_M + C_L}. \quad (10)$$

Граничные условия, описывающие плотность клеток в жидкой фазе, следующие:

$$\text{ГУ1: на входе в колонку } C_{bio} = 0 \text{ при } x = 0, t \geq 0; \quad (11)$$

$$\text{ГУ2: на выходе из колонки } \frac{\partial C_{bio}}{\partial x} = 0 \text{ при } x = L. \quad (12)$$

Начальные условия:

$$C_L(x, t) = 0, t = 0; \quad (13)$$

$$q_a(t) = 0, t = 0; \quad (14)$$

$$C_{bf}(r_{bf}, t) = 0, t = 0. \quad (15)$$

На рис. 1. представлена методология моделирования. Она включает исследования адсорбционного равновесия, кинетики адсорбции с исполь-

зованием биосорбционной колонки, биокинетических параметров и параметров биопленки. На основании полученных данных возможно создание пилотной и затем реальной установок.



Рис. 1. Алгоритм моделирования биосорбционной установки.

Модель основывается на представлениях о биохимических процессах, происходящих в приповерхностном слое гранул АУ, и включает в себя комбинацию уравнений, описывающих биологический и адсорбционный процессы.

При разработке модели были приняты следующие допущения:

– гранулы БАУ имеют сферическую форму, биопленка гомогенна и её плотность – постоянная величина;



- реакции биодеструкции не происходят в порах гранул АУ, так как большинство мезо- и микропор меньше размера клеток;
- десорбция после насыщения АУ не берется во внимание, так как эта модель описывает процессы на свежем АУ;
- колебание величины ХПК в фильтрате из-за срыва биопленки в модели не учитывается.

Модель учитывает влияние порозности ГАУ на величину динамической адсорбции и эффективность биодеструкции, базирующиеся на использовании критериальных уравнений, описывающих нестационарные условия процессов, происходящих в биопленке, основанных на кинетике Моно и законе Фика.

Модель не учитывает колебания скорости фильтрования и концентрации раствора, технологические операции (промывка, взрыхление слоев), температурные изменения, влияние формы гранул, изменение количественного и видового составов микробиологического консорциума в течение процесса.

Математические модели физических и иных процессов описываются с помощью дифференциальных уравнений в частных производных. Аргументами функций этих уравнений являются пространственные координаты  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и время  $t$ . В большинстве математических пакетов не имеется средств для непосредственного решения уравнений математической физики. Средств автоматизации проектирования, а именно *Scilab*, *Matlab*, *Mathcad*, достаточно для реализации метода сеток решения дифференциальных уравнений в частных производных.

Для численного решения задачи биофильтрации использовали комбинированную технику вычислений, предложенную в работе [13] и включающую два метода: метод ортогональной коллокации и метод конечных разностей по схеме Кранка – Николсона. Поиск решения задачи ведется вдоль оси колонки адсорбера и является одномерной адвекционно-диффузионной задачей с биодegradацией субстрата.

Метод конечных разностей основан на построении дискретной сетки (рис. 2), разбивающей область решения на интервалы по времени и пространству, а также на замене производных в исходных дифференциальных уравнениях с частными производными на эквивалентные им конечно-разностные выражения и перегруппировки членов полученного алгебраического уравнения.

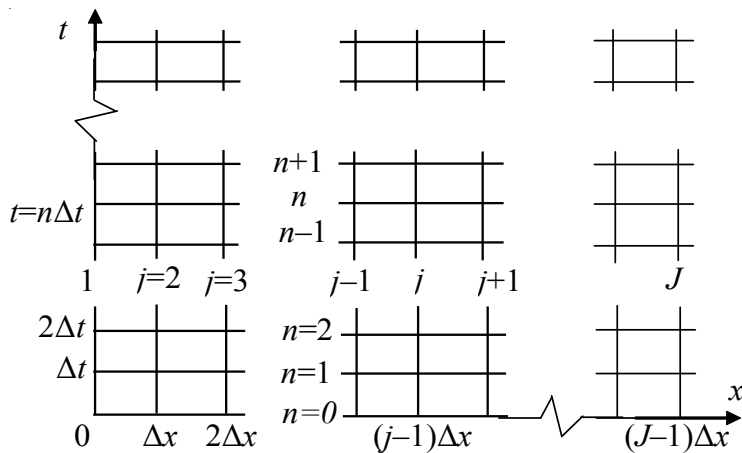


Рис. 2. Дискретная сетка, разбитая на прямоугольные области.

Для схемы Кранка – Николсона справедливы следующие преобразования:

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{T_j^n + T_{j+1}^n}{2}; \\
 \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{T_j^{n+1} - T_j^n}{\Delta t}; \\
 \frac{\partial T}{\partial x} &= \frac{T_{j+1}^n - T_{j-1}^n - T_{j+1}^{n+1} - T_{j-1}^{n+1}}{4\Delta x}; \\
 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} &= \frac{T_{j+1}^n - 2T_j^n + T_{j-1}^n + T_{j+1}^{n+1} - 2T_j^{n+1} + T_{j-1}^{n+1}}{2(\Delta x)^2}.
 \end{aligned} \tag{16}$$

Таким образом, решение одного дифференциального уравнения в частных производных на каждом временном слое  $(n+1)$  сводится к решению системы из  $J$  чисто алгебраических уравнений для узлов сетки  $j = 2, 3, \dots, J-1$ , предполагая, что граничные условия обеспечат решение в точках  $T_1^{n+1}$  и  $T_J^{n+1}$ .

Условно алгоритм решения дифференциального уравнения методом конечных разностей по схеме Кранка – Николсона представлен на рис. 3.

Метод коллокаций является одной из разновидностей метода взвешенных невязок, суть которого заключается в предположении о возможности аналитического представления решения

$$T = \sum a_i(t)\varphi_i(x), \quad (17)$$

где  $a_i(t)$  – неизвестные коэффициенты, а  $\varphi_i(x)$  – известные аналитические функции. Функции  $\varphi_i(x)$  часто называют пробными функциями, а решение (17) – пробным решением. За счет принудительно навязываемого характера аналитической формы решения (17) в последнее вносится некоторая ошибка, если только индекс  $i$  не берется произвольно большим.

Коэффициенты  $a_i(t)$  заранее неизвестны и их следует определять путем решения системы уравнений, получаемых из исходного уравнения.

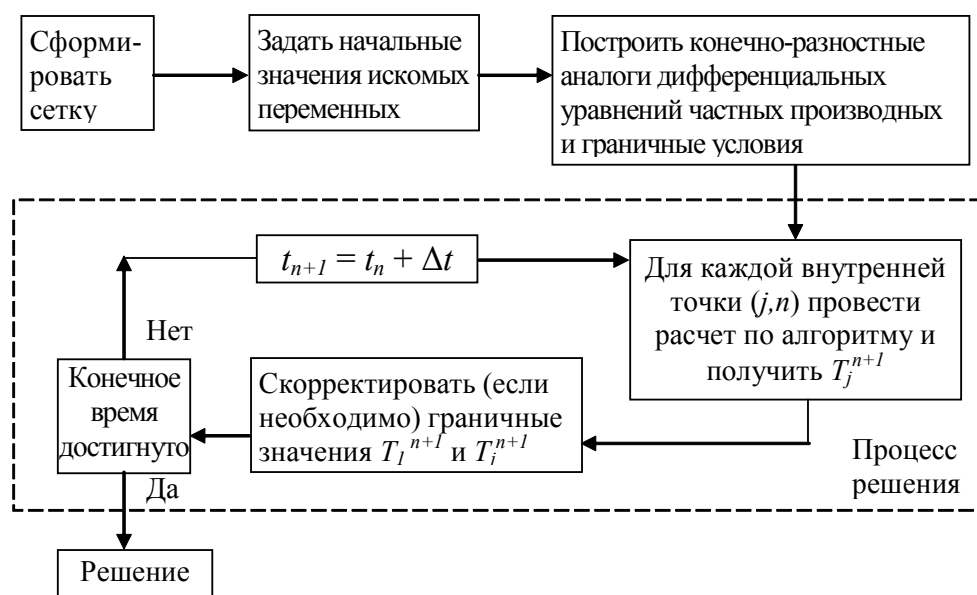


Рис. 3. Алгоритм решения дифференциального уравнения методом конечных разностей по схеме Кранка – Николсона.

Метод ортогональных коллокаций основан на том, что аппроксимирующие функции выбираются из числа ортогональных полиномов (в данной работе полиномы Лежандра), а неизвестными величинами в (16) служат узловые значения  $T$ , рассчитанные в так называемых точках коллокаций, которые выбираются из числа корней ортогональных полиномов (т.е. точки, в которых полином обращается в нуль).

В работе [13] отмечалось, что применение первого либо второго метода по отдельности для решения задачи об адсорбере без биодеструкции субстрата дает устойчивое решение. Однако в случае биоактивного

адсорбера решение по этим методам становится нестабильным, что, видимо, связано с несоизмеримостью скоростей прохождения субстратом биопленки, адсорбции на гранулах и диффузии в жидкости. Для выхода из сложившейся ситуации авторами [13] был предложен комбинированный вычислительный метод, в котором процессы диффузии в биопленке и биодеструкция субстрата аппроксимируются схемой Кранка – Николсона, в то время как решение дифференциальных уравнений для остальных процессов (диффузия в растворе, адсорбция) осуществляется методом ортогональных коллокаций.

Алгоритм решения был реализован в математическом пакете MatLAB 7.0.1. Решение систем алгебраических уравнений осуществляли прямым методом прогонки или методом факторизации Краута, а решение обыкновенных дифференциальных уравнений (возникающих в методе коллокаций) – методом Гира. Общей проблемой этих методов является высокая размерность результирующей системы алгебраических уравнений (несколько десятков тысяч в реальных задачах). Поэтому реализация МКР требует разработки специальных способов хранения матрицы коэффициентов системы и методов решения последней.

**Результаты и их обсуждение.** Данные, полученные при проведении экспериментальных измерений и при компьютерном расчете, приведены на рис. 4. При сравнении представленного графика динамики фильтрования аминокислоты (зависимость изменения отношений концентраций  $(C/C_0)$  от объема фильтрата  $V$ , прошедшего сквозь биосорбционную систему) и результатов компьютерного расчета видно, что полученная кривая моделирования находится ниже экспериментальных значений. Это может свидетельствовать о том, что значения биокинетических параметров (урожайность, плотность биопленки, а следовательно, и скорость деструкции) несколько завышены по сравнению с данными эксперимента.

В случае с *o*-нитрофенолом видно, что биокинетические параметры на начальном этапе фильтрования и принятые при расчете модели, наоборот, несколько занижены по сравнению с экспериментальными данными. А на конечном этапе при величине динамической адсорбции, близкой к максимальной величине, происходит затухание биологических процессов. Одной из причин, объясняющей такую тенденцию, является накопление токсических компонентов, несоизмеримость скорости адсорбции и биодеструкции, вследствие чего адсорбционная емкость сорбента истощается.

В исходную систему уравнений входит ряд параметров, характеризующих биологический процесс:  $L_{bf}$ ,  $X_{bf}$ ,  $K_{ML}$  и  $K_M$ ,  $C_{bio}$ . Нами разработана методика определения этих величин при их последующей корреляции с данными биофильтрационного эксперимента (таблица). Для

этого исследовали адсорбционное равновесие, определяли параметры изотермы Ленгмюра и рассчитывали адсорбционную емкость сорбента  $q_a$ . Кроме того, рассчитывали параметры массопереноса для определения коэффициента диффузии в жидкой фазе  $D_{dl,i}$ . По данным [2, 11] находили значения  $K_{ML}$  и  $K_M$ .

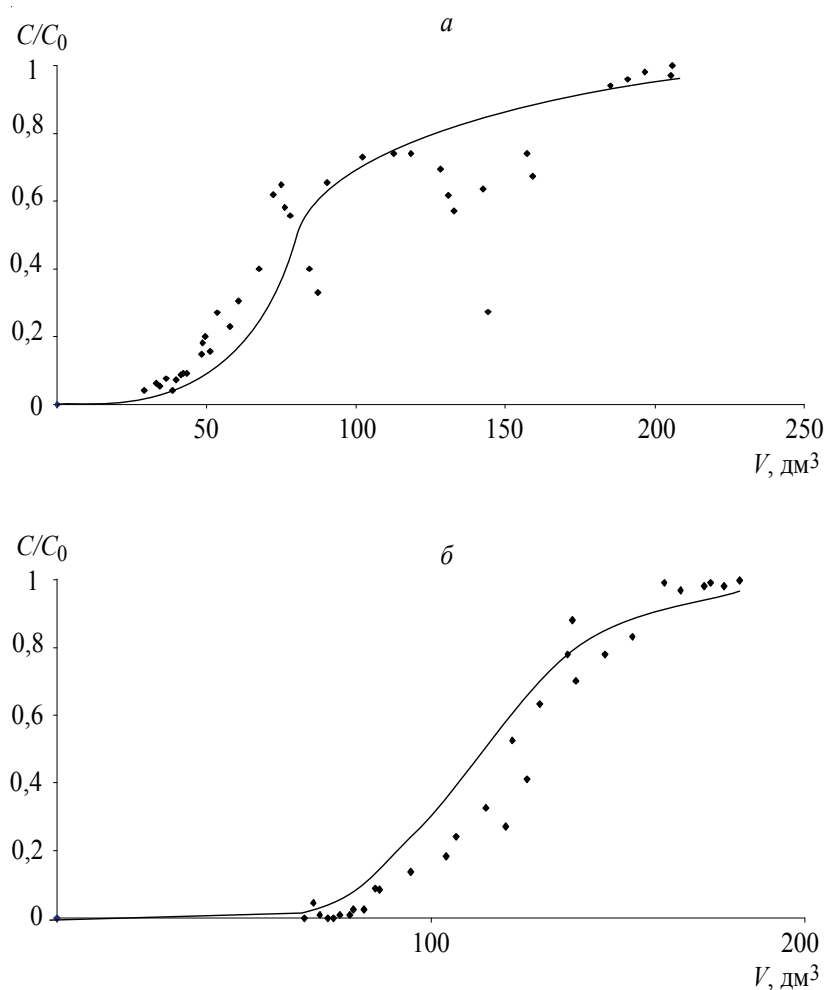


Рис. 4. Изменение динамики фильтрования раствора *o*-аминобензойной кислоты (а) и *o*-нитрофенола (б) на КАУ.

Компьютерная реализация модели показала, что результаты моделирования не имеют принципиальных расхождений с экспериментальными данными. Настройку модели проводили по двум значениям коэффициентов, остальные же значения использовали из экспериментальных данных и литературных источников [2, 11]. Одним из коэффициентов,

который применяли для верификации модели, является скорость роста биопленки (урожайность). В случае малой урожайности (рис. 5, а) наблюдается плавное распределение концентрации микроорганизмов по всей длине колонки (ось  $x$  для построения сетки разбита на 10 отрезков). Напротив, увеличение урожайности почти в два раза – до  $15 \cdot 10^8$  (рис. 5, б) свидетельствует о "зарастании колонки".

*Исходные данные для расчета модели биофильтрационного процесса*

Показатель	<i>o</i> -Аминобензойная кислота	<i>o</i> -Нитрофенол
Диаметр колонки, мм	20	20
Длина колонки, мм	130	130
Порозность	0,4	0,4
Линейная скорость, см/ч	10	10
Радиус гранул АУ, мм	2	2
Насыпная плотность угля, г/см <sup>3</sup>	0,47	0,47
Площадь поверхности АУ, м <sup>2</sup> /г	880	880
Объем гранулы АУ, мм <sup>3</sup>	4,19	4,19
Масса гранулы АУ, г	0,00196	0,00196
Температура, °С	20 (±5 °С)	20 (±5 °С)
Способ подачи раствора на очистку	Противоток	Противоток
Концентрация исходного раствора, мг/дм <sup>3</sup>	50 (±5%)	50 (±5%)
Коэффициент дисперсии, см <sup>2</sup> /ч	10 <sup>3</sup>	–
Коэффициент диффузии в биопленке, см <sup>2</sup> /ч	5,03·10 <sup>-4</sup>	3,89·10 <sup>-4</sup>
Константы изотермы Ленгмюра	3,991	1,521
Адсорбционная ёмкость сорбента, мг/г	397,7 (2,9 ммоль/г)	612,08 (4,4 ммоль/г)
Величина равновесной адсорбции, мг/г	230	206
Кинематическая вязкость, спз	1,0050 спз при 20 С	1,0050 спз при 20 С
Максимальная специфическая скорость биодеструкции в жидкой фазе и биопленке, мг/(КОЕ · ч)	≈ 10 <sup>-10</sup>	≈ 10 <sup>-10</sup>
Коэффициент Моно для жидкой фазы и биопленки, мг/дм <sup>3</sup>	0,1	0,1
Урожайность, КОЕ/мг	7·10 <sup>8</sup>	7·10 <sup>8</sup>
Толщина биопленки, мкм	0 до 10 мкм	0 до 10 мкм
Плотность биопленки, КОЕ/дм <sup>3</sup>	1·10 <sup>13</sup>	1·10 <sup>13</sup>
Плотность клеток в жидкой фазе, КОЕ/дм <sup>3</sup>	1·10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>3</sup>
Коэффициент отмирания, сут <sup>-1</sup>	0,25	0,25

С другой стороны, увеличение урожайности быстрее приводит систему в так называемые "стационарные условия", при которых происходит стабилизация количества адсорбированного вещества (рис. 6, б), и, следовательно, увеличение количества вещества, подвергающегося биодеструкции. Однако, согласно данным рис. 5, при таких условиях наблюдается "зарастание колонки", в результате чего снижается производительность процесса очистки. Данные верификации моделирования на примере *o*-нитрофенола приведены на рис. 6.

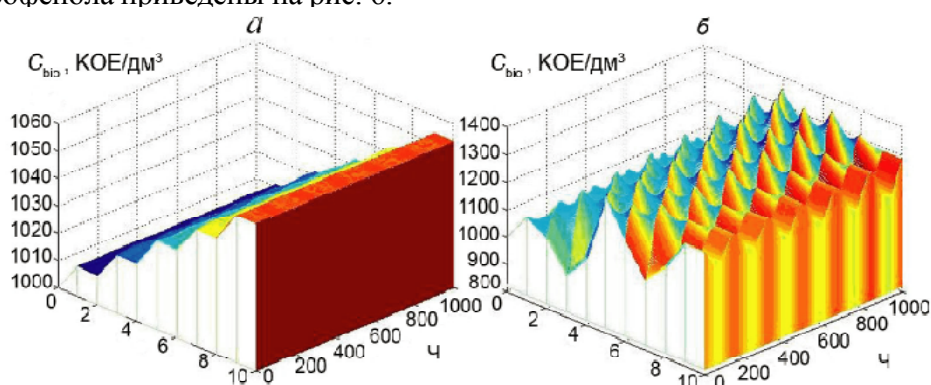


Рис. 5. Изменение количества бактериальных клеток в растворе внутри колонки во времени в зависимости от величины урожайности: а – заниженное, б – завышенное значения.

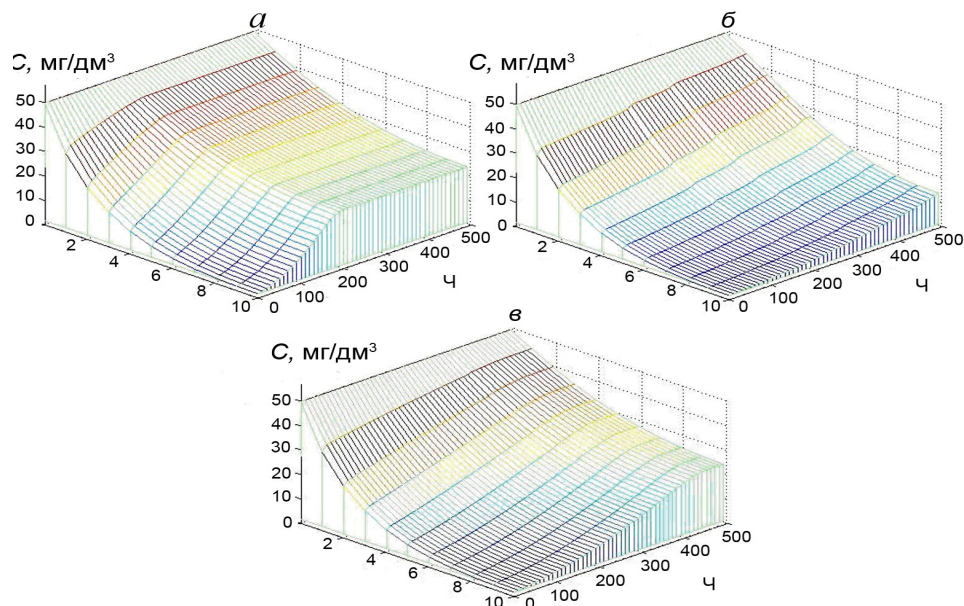


Рис. 6. Изменение концентрации субстрата по длине колонки во времени в зависимости от величины урожайности: а – заниженное, б – завышенное, в – оптимальное (дающее максимальное совпадение результатов моделирования с экспериментальными данными) значения.

При оптимальной величине  $7 \cdot 10^8$ , которая совпадает с экспериментальными данными, происходит плавное накопление концентрации субстрата в системе (см. рис.6,в). Согласно нашим расчетам величина абсолютной погрешности при значениях оптимальных коэффициентов составляет не более 3%, а при других значениях изменяется от 2 до 8%. Также погрешность зависит от количества узлов при построении сетки. Сложность сетки увеличивает сложность дискретизации уравнений, повышает количество вычислений на один узел (ячейку) сетки, затраты расчетного времени, оперативной памяти. Для сетки с прямоугольными ячейками существенно упрощаются пересчет локальных и глобальных координат, алгоритм построения сетки. Для такой сетки требуется относительно немного информации о ней (по сравнению, например, с сеткой из треугольников), что экономит оперативную память.

Как показали полученные данные, уменьшение урожайности ниже возможного для условий очистки от *o*-нитрофенола вызвало "дефицит" бактерий в биопленке, что сказалось на изменении её толщины, а точнее её уменьшении, за счет естественного отмирания биопленки (рис 7, а).

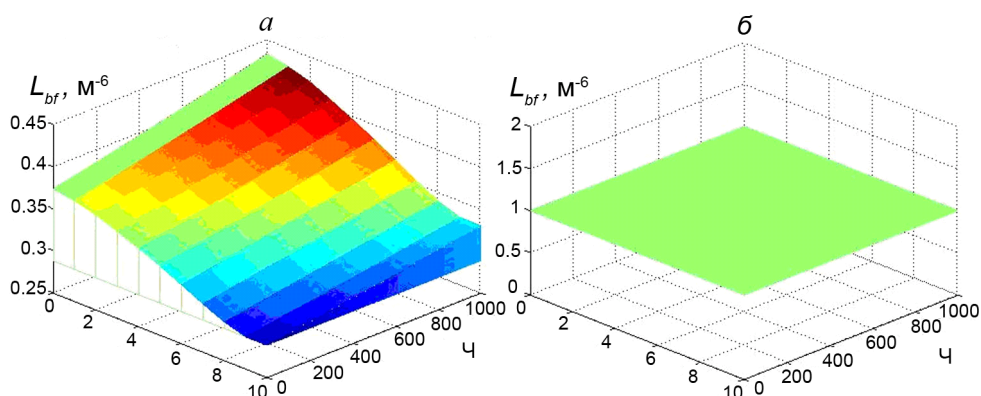


Рис. 7. Изменение толщины биопленки по длине колонки во времени в зависимости от величины урожайности: а – заниженное, б – оптимальное и завышенное значения.

При величинах биокинетических параметров, максимально совпадающих с экспериментальными данными, толщина биопленки остается стабильной (см. рис 7, б). Аналогичная зависимость толщины биопленки от урожайности наблюдается и при значительно завышенной величине урожайности, что свидетельствует об избыточной толщине биопленки, которая срезается потоком жидкости.



Другим коэффициентом, используемым для верификации модели с данными эксперимента, является коэффициент диффузии вещества сквозь биопленку [20]. Как видно из рис. 4, результаты теоретических расчетов и экспериментальных измерений согласуются между собой и практически совпадают на всех этапах проведения процесса очистки.

**Выводы.** Таким образом, используя средства моделирования, возможно определение наиболее эффективных условий для проведения процесса биофильтрации и дальнейшего их использования при проектировании реальных установок.

Анализируя результаты, полученные при помощи измерений на действующей установке биологической очистки и при выполнении компьютерного расчета, можно прийти к заключению, что математическая модель позволяет описать процессы, происходящие в биофильтре при очистке воды от токсических ароматических соединений. Используя предложенную математическую модель и изменяя при этом определенные параметры (концентрацию загрязняющих веществ, скорость подачи сточных вод, поступающих на очистку), можно исследовать их влияние на эффективность очистки и подобрать рациональные условия проведения процесса.

**Резюме.** На прикладі біофільтрування розчинів *o*-нітрофенолу та *o*-амінобензойної кислоти показана можливість застосування комп'ютерного моделювання для розрахунку ефективності очищення методами ортогональної колокації та кінцевих різниць за схемою Кранка – Ніколсона. Встановлено, що результати моделювання добре узгоджуються з експериментальними даними. Показана можливість застосування комп'ютерного моделювання для розробки ефективних систем очистки води.

*A.V. Synelnikova, N.A. Klymenko, S.K. Smolin, L.V. Nevyinna,  
O.V. Zabneva, A.A. Synelnikov, O.G. Shvydenko*

#### **APPLICATION OF MATHEMATICAL MODELS OF BIOFILTRATION PROCESS OF AROMATIC COMPOUNDS SOLUTION THROUGH ACTIVATED CARBON DENSE LAYER UNDER WASTEWATER TREATMENT**

##### Summary

The possibility of computer modelling for calculation of wastewater purification efficiency from aromatic compounds by biofiltration on AC was shown. On the example of *o*-nitrophenol and *o*-aminobenzoic acid. The methods of an orthogonal

collocation and finite difference techniques included the backward difference and Crank-Nicholson schemes were used. It is established that results of modelling will well be coordinated with experimental data. Possibility of application of computer modelling for working out of effective systems of water treating is shown.

#### Список литературы

- [1] Клименко Н.А., Антонюк Н.Г., Невинная Л.В. и др. //Химия и технология воды. – 2000. – **22**, №1. – С. 37 – 55.
- [2] Pidlisnyuk V. V., Marutovski R.M., Radeke K.-H., Klimenko N.A. // Eng. in Life Sci. – 2003. – **3**, N11. – P. 439 – 445.
- [3] Laurent P., Prevost M., Cigana J. et al. // Water Res. – 1999. – **33**, N 6. – P. 1387 – 1398.
- [4] Liang C.-H., Chiang P.-C. // Hazard. Materials. – 2007. – **139**, N2. – P. 316 – 322.
- [5] Chang H.T., Rittmann B.E. // Environ. Sci. and Technol. – 1987. – **21**. – P. 273 – 280.
- [6] Sakoda A., Wang J., Suzuki M. // Water Sci. and Technol. – 1996. – **34**, N5. – P. 222 – 231.
- [7] Walker G.M., Weatherley L.R. // Proc. Biochem. – 1997. – **32**, N4. – P. 327 – 335.
- [8] Abumaizar R.J., Smith E.H., Kocher W. // Environ. Eng. – 1997. – **123**, N 6. – P. 606 – 615.
- [9] Hozalski R.M., Bouwer E.J. // Water Res. – 2001. – **35**, N 1. – P. 211 – 223.
- [10] Kolb F.R., Wilderer P.A. //Water Sci. and Technol. – 1997. – **35**, N1. – P. 169 – 176.
- [11] Badriyha B.N., Ravindran V., Den W., Pirbazari M. // Water Res. – 2003. – **37**, N 17. – P. 4051 – 4072.
- [12] Liang C.H., Chiang P.C., Chang E.E. // Ibid. – 2007. – **41**, N 15. – P. 3241 – 3250.
- [13] Ravindran V., Badriyha B.N., Pirbazari M., Kim S.H. // Appl. Mathematics and Computing. – 1996. – **76**, N 2/3. – P. 99 – 131.
- [14] Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1982. – 216 с.
- [15] Klimenko N., Winter-Nilsen M., Smolin S., Nevynna L., Sydorenko J. // Water Res. – 2002. – **36**, N 20. – P. 5132 – 5140.
- [16] Клименко Н.А., Синельникова А.В., Невинная Л.В. и др. // Химия и технология воды. – 2008. – **30**, №2. – С. 171 – 183.
- [17] Spain J.C., Wyss O., Gibson D.T. // Biochem. Biophys. – 1979. – **88**. – P.634 – 645.
- [18] Tomei M.C., Annesini M.C., Bussolletti S. // Water Res. – 2004. – **38**, N2. – P. 375 – 384.
- [19] Schreyer H.B., Coughlin R.W. // Biotechnol. and Bioeng. – 1999. – **63**, N 2. – P.129 – 140.
- [20] Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. Очистка сточных вод. – М.: Мир, 2006. – 480 с.