

# ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ТА ОСНОВИ ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ ENVIRONMENTAL SAFETY AND NATURAL RESOURCES

УДК 628.35

**Oleksandr Ya. Oliynyk**, Corresponding member of NASU, D.S. (Technical), Professor, Chief of the Department of Applied Hydrodynamics

**Sergiy V. Telyma**, PhD, Senior Research Associate  
ORCID ID: 0000-0003-0109-0696 *e-mail*: sertelyma@gmail.com

**Yuriy I. Kalugin**, PhD, Senior Research Associate  
ORCID ID: 0000-00030720-0665 *e-mail*: forkalugin@ukr.net

**Yevheniy O. Oliynyk**, Principal engineer

Institute of Hydromechanics of NASU, Kyiv, Ukraine

## MODELING AND CALCULATIONS OF PARAMETERS OF THE JOINT TREATMENT OF ORGANIC CONTAMINATIONS (OC) AND NITROGEN (N) COMPOUNDS IN BIOREACTORS WITH USING OF THE FIXED BIOCECENOSIS (BIOFILM)

***Abstract.** The mathematical models and the parameter calculations of the simultaneous waste water treatment from the organic contaminants and ammonium nitrogen compounds in the bioreactors-aerotanks with additional fixed biocenosis as a biofilm in their volume are proposed. The questions connected with heterogeneous structure of biofilm from different bacteria and the substantiation of the balance equations system with kinetic reactions for following their realization which are describing of the simultaneous removing organic contaminations (OC) and nitrogen (N) in biofilm taking into account on the oxygen regime  $O_2$  are considered. Detailed analysis of aerotank operation with additional fixed biocenosis shown about the possibility of creation of the new conditions for simultaneous removing of the OC and nitrogen by the suspended and fixed biocenosis. At the same time the arrangement of the aerotank-mixture from the three sections where the simultaneous treatment have a place is recommended taking into account on the theoretical substantiation of these sections in one reactor. It is shown that on the different loads the complex heterogeneous structure of the biofilm is formed which consist of from different bacteria. So near the biofilm surface it consists of the heterotrophs during the removing of OC and at during of removing of nitrogen from the autotrophs. At the same time more active heterotrophs may to grow as in anaerobic as in anoxic conditions and the processes that have a place in the biofilm at the simultaneous treatment are connected with the growing of the competition between the heterotrophs and autotrophs in the fight to oxygen. Heterotrophy that*

© О.Я. Олійник, С.В. Телима, Ю.І. Калугін, Є.О. Олійник, 2022

are situated are near surface of the biofilm are using of more oxygen than autotrophy that are in the lower part of one. As a result of realization of the created models taking into account on the influence of the different factors on the simultaneous waste water treatment from OC and N processes the recommendations to parameter calculations are proposed. Besides of the boundary conditions of necessary bacteria presence at which the simultaneous removing of the OC and N are occurred and at which conditions some of substrates will limit the waste water treatment processes are determined.

**Key words:** simultaneous waste water treatment; organic contaminations (OC), N, O<sub>2</sub> compounds; model; biofilm; concentration; bacteria; bioreactor-aerotank

О.Я. Олійник, С.В. Телима, Ю.І. Калугін, Є.О. Олійник

Інститут гідромеханіки НАН України, м. Київ, Україна

## МОДЕЛЮВАННЯ І РОЗРАХУНКИ ПАРАМЕТРІВ СУМІСНОЇ ОЧИСТКИ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ (ОЗ) І СПОЛУК АЗОТУ (N) В БІОРЕАКТОРАХ З ВИКОРИСТАННЯМ ЗАКРІПЛЕНОГО БІОЦЕНОЗУ (БІОПЛІВКИ)

**Анотація.** Запропоновано математичні моделі та розрахунки параметрів сумісної біологічної очистки стічних вод від органічних забруднень і амонійного азоту в біореакторах-аеротенках з додатковим облаштуванням в їх об'ємі закріпленого біоценозу у вигляді біоплівки. Розглянуто питання, пов'язані з формуванням гетерогенної структури біоплівки із різних бактерій, і обґрунтовано для подальшої реалізації балансові рівняння з кінетичними реакціями, що описують сумісне вилучення органічних забруднень (ОЗ) і азоту (N) в біоплівці із врахуванням кисневого режиму O<sub>2</sub>. Детальний аналіз роботи аеротенків з додатковим закріпленням біоценозом показав можливість створення нових умов сумісного вилучення ОЗ та азоту зваженим та закріпленням біоценозом. При цьому рекомендується облаштовувати аеротенки-змішувачі у вигляді трьох секцій, в кожній із яких відбувається сумісна очистка згідно з обґрунтованими трьома стадіями в одному реакторі. Показано, що на різному завантаженні формується складна гетерогенна структура біоплівки, що складається з різних бактерій. Так, ближче до поверхні біоплівки при вилученні ОЗ вона складається із гетеротрофних бактерій, а при вилученні азоту – із автотрофних бактерій. При цьому більш активні гетеротрофні бактерії можуть зростати як в аеробних, так і в аноксичних умовах, і процеси, що відбуваються в біоплівці при сумісній очистці, пов'язані із зростанням конкуренції між гетеротрофами та автотрофами в боротьбі за кисень. При цьому гетеротрофи, що знаходяться у верхній частині біоплівки, значно більше використовують кисень, ніж автотрофи, що знаходяться в нижній частині біоплівки. В результаті реалізації розроблених моделей із врахуванням різних факторів впливу на процеси сумісної очистки ОЗ і N запропоновані рекомендації з розрахунку параметрів сумісної очистки, зокрема, встановлені граничні умови існування потрібних бактерій, при яких відбувається одночасне вилучення ОЗ і N, і який із субстратів – ОЗ, N чи O<sub>2</sub> – буде лімітувати процес очистки.

**Ключові слова:** сумісна очистка; сполуки органічних забруднень (ОЗ), N, O<sub>2</sub>; модель; біоплівка; концентрації; бактерії; біореактор-аеротенк

DOI: <https://doi.org/10.32347/2411-4049.2022.3.5-21>

## Вступ

В останні роки в практику очистки стічних вод від забруднень різного походження інтенсивно стали впроваджуватись сучасні технології, серед яких найбільшого поширення набули біологічні методи очистки [1–4]. Особливість такої очистки в існуючих біореакторах полягає в тому, що вилучення забруднень, зокрема ОЗ і азоту, відбувається як окремий процес. При цьому окреме вилучення цих забруднень зваженим біоценозом (активним мулом) відбувається в аеротенках-змішувачах і аеротенках-витискувачах. Аналіз їх роботи показав, що ефективність очистки в них можна значно збільшити за допомогою додаткового облаштування в їх об'ємі завантаження у вигляді різних сіток, насадків і т. ін., на поверхні яких утворюються біоплівки з високою концентрацією мікроорганізмів (закріплений біоценоз) [3–6].

В статті розглянуто та обґрунтовано доцільність застосування інших ефективних технічних способів очистки в найбільш поширених на практиці біореакторах-аеротенках шляхом сумісного вилучення ОЗ і N зваженим і, головне, закріпленим біоценозом. Для таких умов запропоновано технічно облаштувати аеротенки-змішувачі у вигляді трьох секцій, де в кожній із них відбувається очистка ОЗ і N згідно з обґрунтованими трьома стадіями (рис. 1). При цьому, головний технічний процес очистки полягає у тому, що сумісне вилучення ОЗ і N відбувається в одному реакторі при знаходженні в його об'ємі також зваженого біоценозу (активного мулу). Розглянуто особливості формування гетерогенної структури біоплівки із різних бактерій, представлені балансові рівняння з кінетичними реакціями, що описують сумісне вилучення забруднень із врахуванням кисневого режиму в біореакторах, а також наведено рекомендації щодо розрахунку параметрів сумісної очистки та вплив кожного із них на даний процес.

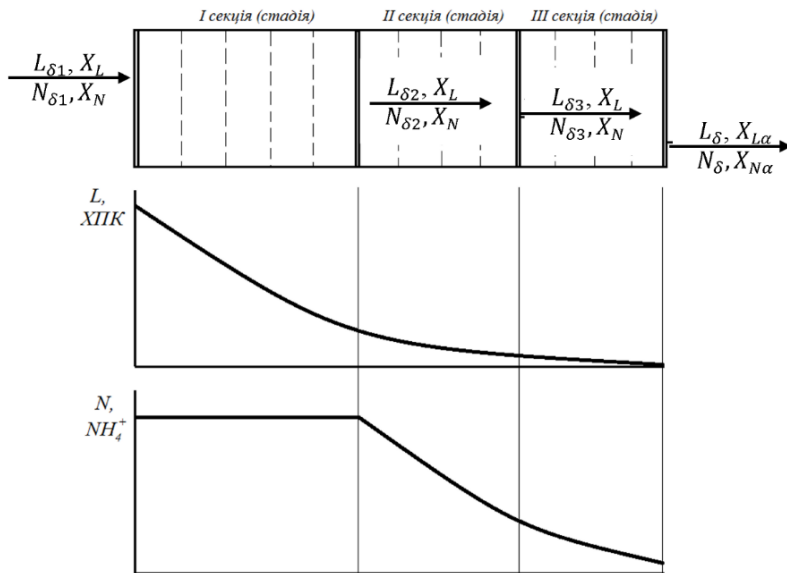


Рис. 1. Технологічна схема аеротенка із закріпленим біоценозом при сумісній очистці від забруднень ОЗ та N (при достатньому забезпеченні киснем у всіх секціях)

## Результати досліджень

При надходженні в біореактор забруднених органічними речовинами та сполуками азоту стічних вод концентрація забруднень (OЗ)  $L$  буде, як правило, значно більшою, ніж концентрація азоту  $N$ . В зв'язку з цим з різних причин, які будуть зазначені нижче, в першій секції біореактора-змішувача при  $L \gg N$  вилучення азоту  $N$  (нітрифікація) не відбувається. Невелика частина невилученого OЗ разом з азотом  $N$  надходять в другу секцію, в якій паралельно відбувається одночасне вилучення  $N$  і OЗ. В третій секції реактора OЗ практично повністю вилучено і проходить тільки процес вилучення  $N$  (нітрифікації). При цьому процеси біологічної очистки від OЗ і  $N$  майже у всіх випадках повинні бути забезпечені киснем  $O_2$  в достатній кількості. Відмітимо, що основні обґрунтовані наукові результати з розробки методів розрахунку технологічних параметрів окремої очистки від сполук OЗ і  $N$  в аеротенках-змішувачах, яка відбувається в секціях 1 і 3, наведені детально в наших роботах [4–6].

При сумісному вилученні OЗ і  $N$  закріпленим біоценозом на різному завантаженні формується складна гетерогенна структура біоплівки, що складається із різних бактерій. Так, ближче до поверхні біоплівки, а саме, при вилученні OЗ, вона складається із гетеротрофних бактерій, а при вилученні  $N$  – із автотрофних бактерій. Питання, пов'язані з вивченням темпів їх зростання, розташування і процесів взаємодії в умовах аеробних процесів очистки і т. ін., потребують проведення окремих досліджень. Слід зазначити, що концентрація автотрофних бактерій  $X_N$  буде значно меншою, ніж концентрація гетеротрофних бактерій  $X_H$ , і з різних причин автотрофи розташовуються в нижній частині біоплівки.

У всіх випадках процеси очистки від OЗ і  $N$  повинні бути забезпечені киснем  $O_2$  в достатній кількості. Проте, на відміну від окремого вилучення OЗ і  $N$ , розглянутого, наприклад, в роботах [5, 6], в першій і третій секціях процеси сумісного вилучення OЗ і  $N$  в умовах гетерогенної структури біоплівки із різних бактерій характеризуються суттєвими особливостями щодо забезпечення очистки киснем  $O_2$ , що потребує додаткового вивчення в обґрунтуванні надійних оцінок і необхідних критеріїв. Одним із важливих питань в цьому випадку буде встановлення, який із компонентів (OЗ,  $N$  чи  $O_2$ ) і в яких умовах буде лімітувати цей процес очистки. Тобто, потрібно оцінити і врахувати взаємодію трьох субстратів, а саме: розчиненого кисню  $O_2$ , розчинених органічних речовин і амонію  $N$ . При цьому, як буде показано нижче, більш активні гетеротрофні бактерії можуть зростати при двох різних умовах в секції 2, а саме, в аеробних і аноксичних умовах. При цьому, для більшості гетеротрофних бактерій для їх зростання при вилученні OЗ кисень є основним і при його наявності в достатній кількості аноксидного процесу (денітрифікації) при вилученні OЗ майже не відбувається. Так, встановлено, що спочатку у верхній ділянці біоплівки відбувається вилучення OЗ за рахунок кисню, а в нижній ділянці біля її основи формується безкиснева зона, в якій вилучення OЗ відбувається за рахунок нітратів  $NO_3$ . Слід зазначити, що для утворення нітратів кисень  $O_2$ , як донор, заздалегідь забезпечує процес денітрифікації в реакторі.

Таким чином, процеси, що відбуваються в біоплівці при сумісній очистці, пов'язані зі зростанням конкуренції між бактеріями гетеротрофами і автотрофами в боротьбі за кисень. Тому гетеротрофи, які розташовуються у верхній частині біоплівки, значно більше використовують кисень, ніж автотрофи, які використовують незначну частину кисню, що пройшов через шар гетеротрофних бактерій, і два види бактерій можуть існувати при незначних концентраціях ОЗ.

Як показав проведений аналіз, розробка методів розрахунку параметрів сумісної очистки стічних вод закріпленим біоценозом (біоплівкою) найбільш предметно може бути здійснена на підставі лише загальних математичних моделей. При складанні таких моделей, в першу чергу, необхідно звернути увагу на обґрунтування складної гетерогенної структури біоплівки із різних бактерій, їх геометричних розмірів і розташування в об'ємі біоплівки. Деякі рекомендації з визначення зазначених факторів можна знайти в роботах [2, 7, 8].

Оцінка ефективності роботи таких біоплівки на основі математичних методів полягає у реалізації балансових рівнянь з кінетичними реакціями, які описують сумісне вилучення ОЗ і N в біоплівці із врахуванням кисневого режиму. В цих рівняннях повинен бути відображений і врахований масовий баланс зміни речовин ОЗ, N і O<sub>2</sub> в біоплівці.

В загальному випадку кінетика (швидкість) реакцій при сумісному вилученні гетерогенною біоплівкою з різним біоценозом забруднень ОЗ і N при забезпеченні процесу киснем в секції 2 має наступний вигляд:

1) Аеробне зростання гетеротрофних мікроорганізмів (вилучення ОЗ)

$$R_{V_i} = V_{L_i} \mu_{m_L} \frac{L}{K_L + L} \cdot \frac{C}{K_{C_L} + C} \cdot \frac{N}{K_N + N} X_L = V_{L_i} p_L, \quad (1)$$

де значення відповідних стехіометричних коефіцієнтів  $V_{L_i}$  при визначенні розрахункових концентрацій  $L, C, N, X_L$  приймається: при  $R_L = L$  маємо  $V_L = -\frac{1}{Y_L}$ ; при  $R_C = C$  маємо  $V_C = -\frac{Y_C - 1}{Y_C}$ ; при  $R_N = N$  маємо  $V_N = -i_N$ ; при  $R_{X_L} = X_L$  маємо  $V_{X_L} = 1$ .

2) Аноксидне зростання гетеротрофних мікроорганізмів (вилучення ОЗ)

$$R_{a_L} = p_L \frac{K_C}{C} \frac{N_{NO_3}}{K_{NO_3} + N_{NO_3}} \eta_L V_{NO_3}, \quad (2)$$

де  $N_{NO_3}$  – концентрація нітрату, при визначенні якої використовується рівняння

$$V_{NO_3} = \frac{Y_L - 1}{2,86Y_N}. \quad (3)$$

$\eta_L \approx 0,5$  – аноксидний (зменшуючий) фактор.

3) Аеробне зростання автотрофних мікроорганізмів (нітрифікація вилучення амонійного азоту  $N - NH_4^+$  автотрофними мікроорганізмами концентрацією  $X_N$ )

$$R_{V_N} = V_N \mu_{m_N} \frac{N}{K_N + N} \frac{C}{K_{C_N} + C} X_N. \quad (4)$$

Як і в попередньому випадку, при визначенні відповідних розрахункових концентрацій при  $R_N$  маємо  $V_N = -i_N - \frac{1}{Y_N}$ ; при  $R_C$  маємо  $V_C = -\frac{Y_N - 3,43}{Y_N}$ ; при  $R_{NO_3}$  маємо  $V_{NO_3} = \frac{1}{Y_N}$ ; при  $R_{X_N}$  при визначенні концентрації автотрофних мікроорганізмів концентрацією  $X_N$  приймаємо  $V_{X_N} = 1$ .

Проведений аналіз наведених рівнянь кінетичних реакцій показав, що при виконанні інженерних розрахунків їх можна дещо спростити і для подальших розрахунків і аналізу застосовувати у наступному вигляді:

$$R_{V_L} = V_X \mu_{\max_L} \frac{L}{K_L + L} \cdot \frac{C}{K_C + C} X_L, \quad (5)$$

де  $V_X = V_L = \frac{1}{Y_L}$  при визначенні  $L$ ;  $V_X = V_{O_2} = -\frac{(1 - Y_{LO_2})}{Y_{LO_2}}$  при визначенні кисню  $C$ ,

$$R_{a_L} = V_y \mu_{\max_L} \frac{L}{K_L + L} \cdot \frac{N_{NO_3}}{K_{NO_3} + N_{NO_3}} \cdot \frac{K_{C_L}}{K_{C_L} + C} \eta_L X_L, \quad (6)$$

де  $V_y = V_{a_L} = -\frac{1}{Y_L}$  при визначенні  $L$ ;  $V_y = V_{NO_3} = -\frac{(1 - Y_L)}{2,86 \cdot Y_L}$ .

При використанні зазначених вище кінетичних рівнянь безпосередньо необхідно враховувати зменшення біомаси в біоплівці за рахунок її розпаду (інактивації і ендогенної респірації дихання). Так, в роботах [8–10] для визначення цього процесу при сумісному вилученні  $L$  і  $N$  в практичних розрахунках пропонуються наступні залежності розпаду гетеротрофів  $R_L$  від  $X_L$

$$R_L = b_L X_L, \quad (7)$$

розпаду автотрофів  $R_N$  від  $X_N$ ,

$$R_N = b_N X_N, \quad (8)$$

де значення констант  $b_L$  і  $b_N$  наводяться в роботах [1, 2, 8].

У роботі [2] у якості прикладу наведені результати сумісної очистки від ОЗ і N в секціях реактора з крупними дисками (таблиця 1). В першій секції нітрифікація майже не відбувається в зв'язку з наявністю значної концентрації ОЗ і за час її вилучення залишається ще настільки значною, що процеси нітрифікації ще не можуть відбуватись. В другій секції вилучення ОЗ і N відбувається паралельно. Тут для забезпечення процесів вилучення як ОЗ, так і N потрібно забезпечити необхідний кисневий режим. В третій секції реактора ОЗ практично повністю вилучено, проходить тільки процес нітрифікації, який може бути обмежений киснем і тому повинен бути забезпечений ним повністю. Можливе існування додаткової, четвертої секції, в якій концентрація амонію  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  буде настільки незначною, що швидкість процесу вже буде лімітуватись не киснем, а амонієм.

Таблиця 1 – Результати проведених розрахунків процесів сумісного вилучення ОЗ і N в 4 секціях при завантаженні  $B = 5$  гБПК/м<sup>2</sup>доба

Q витрата, рециркуляція	м <sup>3</sup> /доба	40 000	Секції			
			1	2	3	4
Об'єм	м <sup>3</sup>	Стічна вода	100	100	100	100
Площа поверхні	м <sup>2</sup>		30 000	30 000	30 000	30 000
$K_2a$	1/доба		600	600	600	600
Кисень O <sub>2</sub>	г/м <sup>3</sup>	2,0	6,3	7,4	7,7	9,3
ХПК розчинене	г/м <sup>3</sup>	150	34,7	7,9	2,1	1,5
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	г/м <sup>3</sup>	25,0	20,1	11,8	2,7	0,6
$\text{NO}_2^- - \text{N}$	г/м <sup>3</sup>	0,5	0,5	0,5	0,3	0,2
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	г/м <sup>3</sup>	1,0	0,6	7,9	17,2	19,8
$\text{HCO}_3$	моль/м <sup>3</sup>	6,0	5,7	4,6	3,3	2,9
ХПК інертне	г/м <sup>3</sup>	30,0	32,9	34,2	35,3	30,1
Гетеротрофна біомаса	г/м <sup>3</sup>	120	107	175.1	170.6	163.0
Nitrosomonas	г/м <sup>3</sup>	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
Nitrobacter	г/м <sup>3</sup>	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0

Таким чином, в наведених умовах сумісної очистки ОЗ і N концентрація амонію зменшилась з 25,0 до 0,6 г  $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{м}^3$ , а концентрація нітрату  $\text{NO}_3^-$  збільшилась з 1,0 до 19,8 г  $\text{NO}_3^- - \text{N}/\text{м}^3$ . Крім того, в 1-й секції маємо

відношення  $\frac{L_{\text{БПК}}}{C_{\text{O}_2}} > 5$ , а в 2-й секції –  $\frac{L_{\text{БПК}}}{C_{\text{O}_2}} > 5$  і  $\frac{N_{\text{NH}_4}}{C_{\text{O}_2}} > 0,4$ , в 3-й –

$\frac{N_{\text{NH}_4}}{C_{\text{O}_2}} > 0,4$ , а в 4-й секції –  $\frac{N_{\text{NH}_4}}{C_{\text{O}_2}} < 0,4$ . Наведені відношення будуть

використані далі при аналізі, який із компонентів лімітує процес окислення (БПК  $\approx 0,80$  ХПК).

В загальному випадку на процеси і механізми очистки стічних вод закріпленим біоценозом значно впливають *pH* (лужність), температура і наявність в стічній воді токсичних і інших речовин, які інгібують (гальмують) процес очистки. Деякі питання, пов'язані із врахуванням зазначених факторів при реалізації рівнянь кінетичних реакцій при сумісній очистці стічних вод від ОЗ і N, наведені, наприклад, в роботах [2, 7, 10].

В окремих випадках при сумісній очистці комунальних стічних вод можуть знаходитись речовини, зокрема органічного походження, які за своїми розмірами не можуть дифундувати (поступати) в біоплівку. Тому умовні вилучення недифундованих речовин потрібно провести розкладанням їх до речовин, які можуть дифундувати всередину біоплівки, де вони будуть вилучені під час окислення. Таке внутрішньоклітинне розкладання називають загальним терміном «гідроліз» [1]. Слід зазначити, що існують особливості врахування процесу гідролізу зваженим біоценозом (активним мулом) і закріпленим біоценозом (біоплівкою), що показано в роботах [9, 10]. При необхідності процеси гідролізу можуть бути враховані при сумісній очистці стічних вод від сполук ОЗ і N при окремій очистці в секціях 1 і 3 [2, 10].

В результаті проведеного аналізу можна констатувати, що в секції 2 при сумісному вилученні органічних забруднень і сполук азоту відбуваються значно складніші конверсійні процеси у порівнянні з процесами при їх окремому вилученні в секціях 1 і 3. Так, при сумісній очистці ОЗ і N для зростання гетеротрофних ( $X_L$ ) і автотрофних ( $X_a$ ) бактерій в загальному випадку потрібно оцінити і врахувати взаємодію трьох субстратів, а саме: розчиненого кисню  $O_2$ , розчинених органічних речовин концентрацією L і амонію концентрацією N.

Деякі результати цих досліджень, одержані на основі моделювання процесів розповсюдження кисню і біомаси по товщині біоплівки при різних значеннях їх концентрацій  $X_L$ ,  $X_N$ ,  $X_I$  і при різних значеннях концентрацій субстратів  $L_{ХПК}$ ,  $L_{NH_4}$ ,  $L_{O_2}$  в реакторі згідно з наведеними в таблиці 2 варіантами, представлені на рис. 2.

Таблиця 2 – Результати моделювання розповсюдження кисню і біомаси по товщині біоплівки

Варіанти	A	B	C	D
$L_{O_{NH_4}}, \frac{zN}{m^3}$	13,0	13,0	13,0	13,0
$L_{O_{ХПК(COD)}}, zХПК_{(COD)}/m^3$	0	3,0	13,0	30,0
$I_N, \frac{zN}{m^2 \text{ доба}}$	3,2	2,3	0,8	0
$I_{ХПК}, zХПК/m^2 \text{ доба}$	0	1,3	7,2	13,2
$I_O, zХПК/m^2 \text{ доба}$	13,8	11,0	7,9	8,3

На основі аналізу проведених досліджень з'ясовано, що гетеротрофне зростання і вилучення ОЗ (ХПК, COD) лімітується автотрофним зростанням і що автотрофне зростання та окислення амонію пов'язані з нестачею кисню, що відбирають бактерії гетеротрофи.



Із розподілу біомаси видно, що гетеротрофи і автотрофи можуть існувати лише у тому випадку, коли концентрація  $O_3$  (COD) в реакторі буде менше 30 мг/л, тобто, при концентрації більше, ніж 30 мг/л, нижче гетеротрофного шару кисню для автотрофного шару вже не буде (рис. 2). Таким чином, існування гетеротрофних і автотрофних бактерій можливе лише тоді, коли окислення  $O_3$  обмежується значенням ХПК (COD), а не киснем [1]. Аналогічні дані отримано відносно критичних значень ХПК (COD) також при дослідженні сумісної очистки  $O_3$  і N в різних реакторах. При цьому більш активні гетеротрофні бактерії можуть зростати при двох різних умовах в секції 2, а саме, при аеробних і аноксидних умовах, хоча для їх зростання при вилученні  $O_3$  основну роль відіграє кисень і при його наявності в достатній кількості аноксидного процесу (денітрифікації) майже не відбувається. Як видно із рис. 3, на якому показано процеси масообміну, що відбуваються всередині біоплівки при вилученні  $O_3$  за рахунок кисню, при окисленні відбувається також і денітрифікація [1].

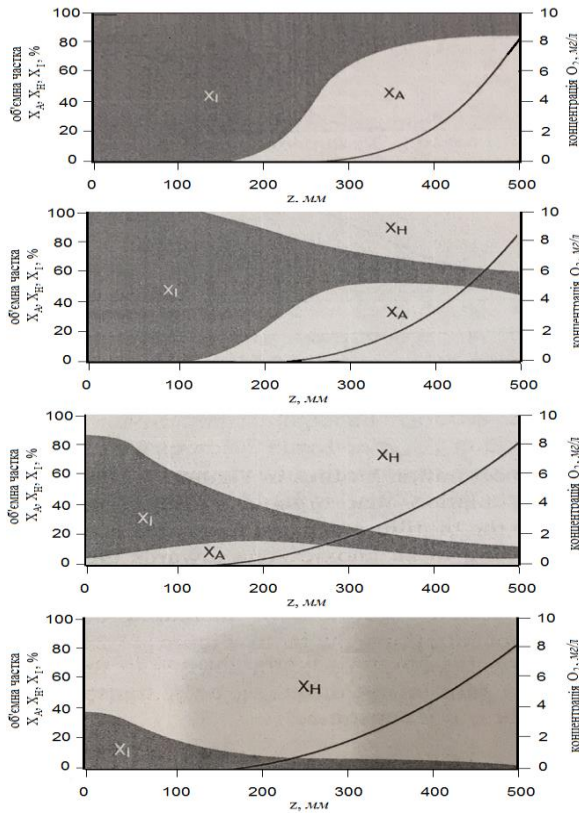


Рис. 2. Концентрація кисню по глибині біоплівки і відповідний розподіл гетеротрофних бактерій ( $X_H$ ), автотрофних бактерій ( $X_A$ ) і інертної біомаси ( $X_I$ ) для різних концентрацій субстрату  $O_3$  (COD) в реакторі (0(A), 3(B), 13(C) і 30 мг/л (D)). Концентрація кисню і амонію в реакторі складає відповідно 8 мг  $O_2$ /л і 13 мг N/л для прийнятих варіантів [12]

Згідно з рис. 3, спочатку на верхній ділянці біоплівки відбувається вилучення  $O_3$  за рахунок кисню, а на нижній ділянці біля її основи формується

безкиснева зона, де вилучення  $O_3$  відбувається за рахунок нітратів  $NO_3$ . Слід відмітити, що для утворення нітратів кисень, як донор, заздалегідь забезпечує процес денітрифікації в реакторі.

Таким чином, процеси, що відбуваються в біоплівці при сумісній очистці, у цьому випадку в основному пов'язані із зростанням конкуренції між бактеріями гетеротрофами і автотрофами в боротьбі за кисень. Тому суттєвим питанням, пов'язаним з міграцією кисню всередині складної структури біоплівки, є вивчення темпів зростання і розташування гетеротрофних і автотрофних бактерій в об'ємі біоплівки. Так як гетеротрофні бактерії значною концентрацією  $X_L$  розташовуються у верхній частині біоплівки, то вони використовують значно більше кисню, ніж автотрофи значно меншою концентрацією  $X$ , які будуть використовувати лише незначну частину кисню, що пройшов через шар гетеротрофних бактерій (рис. 3). Оскільки кисень витрачається переважно на окислення  $O_3$ , то існування гетеротрофних і автотрофних бактерій можливо тільки тоді, коли вилучення  $O_3$  буде обмежуватись переважно концентрацією  $O_3$ , а не киснем  $O_2$ . Такий вплив  $O_3$  при сумісному вилученні  $O_3$  і  $N$  в біореакторі з біоплівкою в основному можна пояснити тим фактором, що кількість кисню, який проходить через шар гетеротрофів, зменшується зі збільшенням  $O_3$  в реакторі і все менше кисню  $O_2$  залишається для автотрофних бактерій, тобто, при сумісній очистці  $O_3$  і  $N$  процес вилучення  $N$  буде лімітуватись  $O_2$  і  $O_3$  і при високих концентраціях  $O_3$  вилучення амонійного азоту  $N$  відбуватись не буде. Так, встановлено, що в умовах достатнього забезпечення процесу окислення  $O_3$  киснем граничні значення концентрацій  $O_3$  на поверхні біоплівки наближено відповідають

відношенню  $\frac{L_\delta}{C_\delta} > 5$ . При концентрації в біоплівці менше граничних можуть

існувати гетеротрофні і автотрофні бактерії і відбувається одночасне вилучення  $O_3$  і  $N$ . Так, в роботах [1, 2, 8] граничні значення концентрації  $L$  приймались відповідно 30, 33, 35 мгХПК/л.

При сумісному вилученні  $O_3$  і  $N$  потоки забруднень  $I_L$  і  $I_N$ , які поступають в біоплівку, у загальному випадку залежать від їх концентрації  $L_0$ , тобто, значення потоку  $I_L$  в біоплівку буде залежати від значення потоку  $I_N$  в біоплівку, про що свідчать результати експериментальних досліджень, представлені на рис. 4, де значення концентрації  $L_N$  знаходились в межах

$$L_N = 4-20 \frac{мгN}{л}.$$

Слід відмітити, що значення потоків  $I_N$  і  $I_L$  одержано за умов використання кінетики реакції нульового порядку при відсутності лімітування киснем і неврахуванні при визначенні потоків зовнішнього масопереносу субстратів через пограничний шар (рідинну плівку).

Але і в цьому випадку, на основі рис. 4, можна зробити висновок, що потік амонію в біоплівку значною мірою більше контролюється концентрацією  $O_3$ , ніж потоком амонію  $I_N$ , особливо при концентрації поступаючого амонію

$$\text{більше ніж } 5 \frac{мгN}{л}.$$

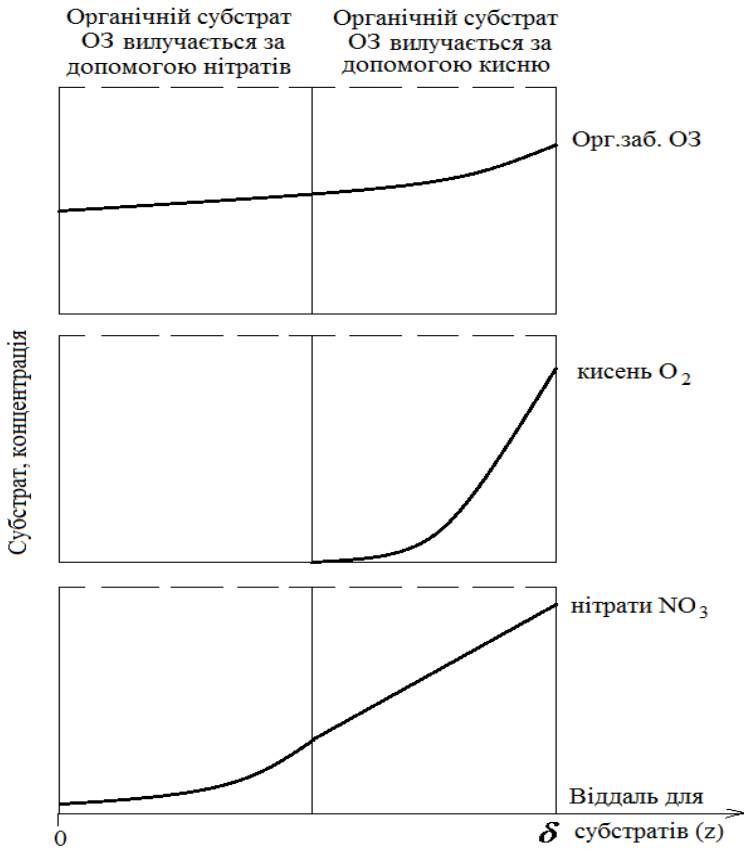


Рис. 3. Зміни концентрації органічних забруднень (O3) по товщині біоплівки при їх вилученні за допомогою кисню O<sub>2</sub> і нітратів NO<sub>3</sub>

На підставі проведених експериментальних досліджень при значенні концентрації кисню  $C_{O_2} = \frac{6\text{мг}O_2}{\text{л}}$  і при значенні потоку у вигляді ацетата

$$I_{La} = (7,5 \div 8,0) \frac{2\text{ХПК}}{\text{м}^2 \text{доба}}, \quad \text{потік амонію в біоплівку складав}$$

$$I_N = (1,5 \div 1,7) \frac{2\text{N}}{\text{м}^2 \text{доба}}, \quad \text{а при значенні потоку } I_{La} = 15 \frac{\text{гХПК}}{\text{м}^2 \text{доба}} \text{ вилучення азоту}$$

майже припинялось [8].

Так як, згідно з наведеними кінетичними рівняннями, зростання гетеротрофів може бути обмежене киснем і тому процеси вилучення азоту при сумісній очистці O<sub>3</sub> і N, які значно обмежені O<sub>3</sub>, будуть також обмежені киснем O<sub>2</sub>. При цьому величину обмеження киснем на зростання гетеротрофних бактерій можна визначити за формулою [9–11]:

$$\gamma_{LO_2} = \left(1 - \gamma_{\text{НЕТТО } O_2}\right) \frac{D_L}{D_{O_2}} \frac{L_\delta}{C_{O_2\delta}}, \quad (9)$$

де  $\gamma_{\text{НЕТТО } O_2}$  – аеробний гетеротрофний приріст біоплівки,  $D_L$  і  $D_{O_2}$  – коефіцієнти дифузії для  $O_3$  і  $O_2$  в біоплівці,  $L_\delta$  і  $L_{\infty O_2}$  – концентрації  $O_3$  і  $O_2$  на поверхні біоплівки. Так, значення  $\gamma_{LO_2} > 1$  свідчить про те, що існує обмеження по кисню для гетеротрофних бактерій і відсутність конкуренції для нітрифікаторів. При значенні  $O_3$  відповідно 10 і  $35 \frac{\text{мгХПК}}{\text{л}}$  значення  $\gamma_{i_2}$  відповідно будуть 0,3 і 1,1, які відповідають значенням, одержаним експериментально [1, 2].

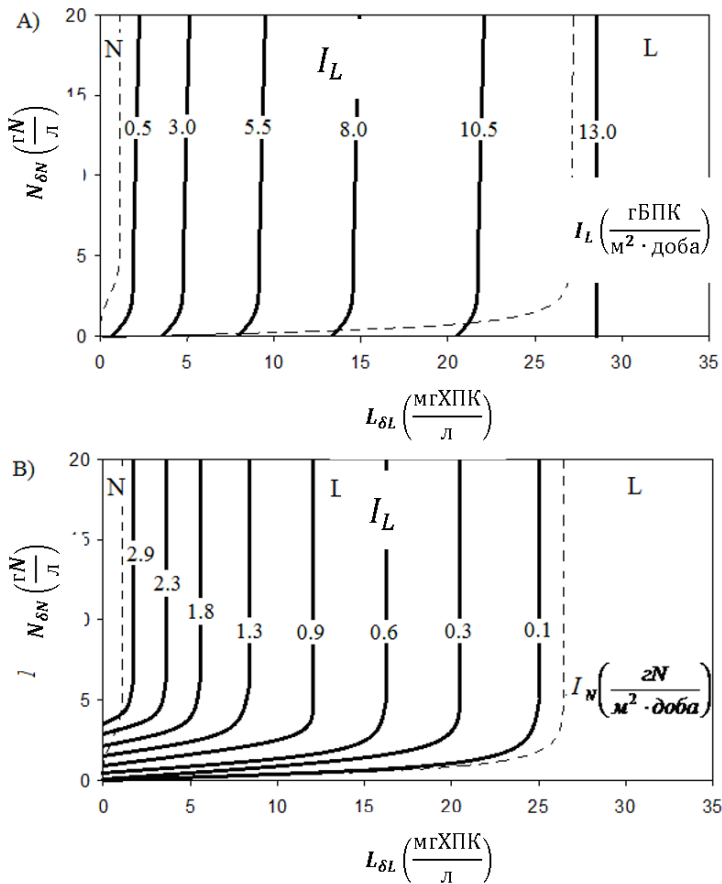


Рис. 4. Потоки органічного забруднення (А) і амонію (В), визначені через концентрацію  $O_3$  в реакторі [2]

У випадку дифузійного переносу всередині біоплівки при стехіометричному зв'язку та утилізації одного із електронних донорів  $O_3$  (секція 1) чи  $N$  (секція 3) в присутності електронного акцептора ( $O_2$ ), зв'язок між ними можна визначити за наступним рівнянням [1, 2]:

$$I_L/V_L = I_C/V_C, I_N/V_N = I_C/V_C. \quad (10)$$

Наприклад, стехіометричний коефіцієнт для ОЗ  $V_L = -\frac{1}{Y_L}$ , а для кисню

$$V_C = -\frac{Y_C - 1}{Y_C}.$$

Таким чином, необхідний потік кисню  $I_C$  при вилученні ОЗ можна визначити за формулою:

$$I_C = (V_C/V_L) I_L = (1 - Y) I_L, Y = 0.4, \quad (11)$$

а в умовах нітрифікації (вилучення амонію) маємо:

$$I_C = (V_C/V_N) I_N = (4.57 - Y_N) I_N, Y_N = 0.22. \quad (12)$$

Слід відмітити, що основною умовою використання рівняння (10) є те, що всі процеси в біоплівці будуть стехіометричними [1].

В загальному випадку потоки в біоплівку залежать від концентрації субстратів, які поступають в біоплівку, тому значення потоку амонію в біоплівку  $I_N$  також буде залежати від значення потоку  $I_L$  в біоплівку, а значить, і від концентрації  $O_2$ , про що свідчать результати експериментальних досліджень, наведені в табл. 3 [1, 2].

Таблиця 3 – Оцінка впливу на значення потоку в біоплівці при сумісній очистці ОЗ,  $O_2$  і N в умовах лімітування процесу концентраціями ОЗ і  $O_2$

$I_{NH_4} / I_{NH_{max}}$	1,0	0,95	0,85	0,70	0,55	0,45	0,30	0,25	0,15	0
$(1 - \gamma_{LO_2}) \frac{D_L L_\delta}{D_{O_2} C_{O_2}}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,9	1,0

В роботі [12] наведено результати теоретичних досліджень сумісного вилучення ОЗ (ХПК) і амонію N біоплівкою в біореакторі-змішувачі в умовах нестационарного режиму очистки. Зазначимо, що вилучення проведено при вхідних концентраціях ОЗ  $L_\delta = 30 \frac{\text{г ХПК}}{\text{м}^3}$ ,  $N_\delta = 30 \frac{\text{г N}}{\text{м}^3}$ ,  $\delta_0 = 10 \text{ мкм}$ ,

$$X_{L_0} = 8700 \frac{\text{г ХПК}}{\text{м}^3}, X_{N_0} = 400 \frac{\text{г ХПК}}{\text{м}^3}.$$

В умовах стаціонарного режиму, який настає приблизно після 10 діб, маємо:  $X_L = 13000 \frac{\text{г ХПК}}{\text{м}^3}$ ,  $X_{N_0} = 7000 \frac{\text{г ХПК}}{\text{м}^3}$ .

Як видно з таблиці 4, стаціонарний режим в біоплівці формується при вилученні ОЗ після 5 діб, а при вилученні N – приблизно після 10 діб роботи реактора. В цьому випадку значення для потоків буде:

$$I_{L\text{ХПК}} = -2,7 \frac{\text{гХПК}}{\text{м}^2 \text{доба}}, \quad I_{N\text{NH}_4} = -8,30 \frac{\text{гN}}{\text{м}^2 \text{доба}},$$

$$I_{N\text{NO}_3} = -8,30 \frac{\text{гN}}{\text{м}^2 \text{доба}}, \quad I_{L\text{O}_2} = 12 \frac{\text{гO}_2}{\text{м}^2 \text{доба}}.$$

Таблиця 4 – Результати проведених розрахунків сумісної очистки стічних вод від органічних забруднень ОЗ і сполук амонійного азоту з використанням кінетичної реакції Моно при концентрації кисню  $C_{\text{O}_2} = 8 \frac{\text{мгO}_2}{\text{м}^3}$

$\delta$ , мкм	10	30	50	70	85	100	120	150	200
час t, доба	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0	>10
$L_\delta$	30	27	20	7,5	5,5	4,0	3,2	3,12	3,10
$N_{\text{NH}_4}$	30	29,5	23,0	23,0	20,0	18,0	13,0	8,0	5,5
$N_{\text{NO}_3}$	0	0,05	2,0	7,0	10,0	12,0	18,0	17,0	22,5

Таким чином, результати проведеного аналізу теоретичних і експериментальних досліджень сумісної біологічної очистки стічних вод від органічних забруднень ОЗ (ХПК) і сполук амонійного азоту N ( $\text{NH}_4^+$ ) дозволяють зробити наступний висновок, що при значенні амонійного азоту близько  $N < 40 \frac{\text{мгN}}{\text{л}}$  і при достатньому забезпеченні процесу вилучення киснем  $\text{O}_2$ , коли процес очистки не лімітується киснем, тобто, переважно при умовах  $C_{\text{O}_2} > 6 \div 8 \frac{\text{мгO}_2}{\text{л}}$ , процес очистки азоту буде лімітуватись органічними речовинами ОЗ, а вилучення азоту N в біоплівці почне відбуватись при вхідних концентраціях ОЗ в біоплівку при їх значеннях на її поверхні в межах  $L_\delta < 30 \div 35 \frac{\text{мг ХПК}}{\text{л}}$ .

Окрім того, слід зауважити, що при сумісному вилученні органічного і азотного субстратів (ОЗ і N) згідно з кінетикою реакцій в загальному випадку при органічному субстраті в умовах гетерогенної біоплівки високої концентрації, цей процес може відбуватись за рахунок двох електронних акцепторів кисню і нітратом (нітритом). В цілому для більшості гетеротрофних бактерій, як це було показано вище, кисень є основним акцептором і в його присутності вилучення ОЗ за рахунок сполук азоту N, тобто денітрифікація, може не відбуватись.

Як відомо, загальне рівняння матеріального балансу забруднень ОЗ і N в секції 2 аеротенка-змішувача має наступний вигляд:

$$V_a \frac{dS}{dt} = Q_a(S_0 - S_a) - A_\delta I_S - P_{a0} V_a. \quad (13)$$

Так як вилучення субстратів в цьому випадку переважно відбувається закріпленим біоценозом, то рівняння (10) можна спростити і для подальшого використання і аналізу прийняти у наступному вигляді:

$$QS_0 - I_S A_F = QS_a, \quad (14)$$

де  $S_a$  – концентрація субстрату у вхідній рідині,  $S_0$  – концентрація субстрату на виході,  $A_F$  – загальна площа поверхні біоплівки в секції 2 аеротенка,  $I_S$  – потік субстрату в біоплівку.

Для визначення значень потоків субстрату на поверхні біоплівки із об'єму рідини, що відбувається через рідинну плівку (пограничний шар), для подальшої їх реалізації закріпленим біоценозом (біоплівкою) можна використовувати наступне рівняння [4, 5, 7]:

$$I_S = -D_S \frac{\partial S}{\partial z} = K_C (S_a - S|_{z=0}), \quad S|_{z=0} = S_\delta \quad \text{при } z = 0. \quad (15)$$

Для умов прийнятої кінетичної реакції нульового порядку для визначення потоків  $I_N$  і  $I_L$  при сумісній очистці забруднень, коли лімітуючим фактором буде концентрація органічного субстрату, рекомендується використовувати наведені на рис. 4 дані розрахунків потоків  $I$  для ОЗ і N, а також параметри біоплівки  $S_\delta$  для інших кінетик реакцій. Детально методика застосування модельних розрахунків представлена в роботах [3–7].

## Висновки

В результаті проведених досліджень можна зробити наступні узагальнюючі висновки: обґрунтована можливість і технологічна доцільність сумісного вилучення органічних забруднень ОЗ і сполук амонію N шляхом біологічної очистки в біореакторі-змішувачі закріпленим біоценозом (біоплівкою). При цьому, біореактор-змішувач необхідно конструктивно облаштувати у вигляді кількох секцій, в яких відбувається очистка ОЗ і N, згідно з обґрунтованими трьома стадіями.

Запропоновано критеріальні параметри та інженерні методи розрахунку з визначення концентрацій органічних забруднень ОЗ, амонійного азоту N і їх потоків  $I_N$  і  $I_L$ , при яких відбувається сумісне вилучення ОЗ і N в 2-й секції біореактора біоплівкою складної гетерогенної структури із різних мікроорганізмів.

Проведена оцінка різних факторів та процесів, у тому числі, субстратів ОЗ, N,  $O_2$ , які впливають та лімітують процеси сумісної очистки органічних забруднень і азоту.

Розроблена комплексна методика кількісної оцінки процесів масопереносу в біоплівках при очистці стічних вод від органічних забруднень та сполук азоту в біореакторах-аеротенках та біореакторах-змішувачах.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Henze M., van Loosdrecht M.E., Ekama G.A., Brdjanovic D. Biological Wastewater Treatment. London: IWA Publishing London. 2008. 511 p.
2. Henze M., Harremoës P., Jansen C., Arwin E. Wastewater Treatment. Berlin, New York: Springer. 2002. 430 p.
3. Олійник О.Я., Айрапетян Т.С. Моделивання очистки стічних вод від органічних забруднень в біореакторах-аеротенках зі зваженим (вільно плаваючим) і закріпленим біоценозом. *Допов. нац. акад. наук України*. 2015, № 5. С. 55-60.
4. Olyinik A., Kalugin Yu., Airapetian T. The use of nonlinear Mono kinetics in modeling a mixing tank with a biofilm on additional loading. *J. Enterprise Technologies*. 2017. 6/10 (90). P. 17-23.
5. Айрапетян Т.С., Телима С.В., Олійник О.Я. Моделивання кисневого режиму в біореакторах-аеротенках при очистці стічних вод від органічних забруднень. *Допов. нац. акад. наук України*. 2017. №6. С. 21-27.
6. Олійник О.Я., Телима С.В., Калугін Ю.І., Олійник Є.О. Моделивання і розрахунки очистки стічних вод від сполук азоту в біореакторах з використанням біоплівкових моделей. *Допов. нац. акад. наук України*. 2021. №5. С. 39-49.
7. Келарева Д.А., Кравчук А.М., Олійник О.Я. Моделивання сумісного вилучення органічних забруднень і азоту при очистці стічних вод біофільтрацією. *Допов. нац. акад. наук України*. 2012, №5. С. 179-183.
8. Elenter D., Milferstedt K., Zhang W., Hausner M., Morgenroth E. Influence of detachment on substrate removal and microbial ecology in a heterotrophic/autotrophic biofilm. *Nat. Res.* 2007. 41. P. 4657-4671.
9. Violi P., Erano B., Boni M.R. et. al. Development and calibration of a mathematical model for the simulation of the biofiltration process. *Advan. Envir. Res.*, №7, 2002. pp. 11-33.
10. Wanner O., Ebert N.I., Rittman B.E. Mathematical modeling of biofilms. *Scientific and Technical report*. 2006. №18. 208 p.
11. Tsuno H., Hidaka T., Nishimura F. A simple biofilm model of bacterial competition for attached surface. *Water. Res.*, vol. 36, 2002. pp. 996-1006.
12. Lee M.W., Park J.M. One-dimensional mixed – culture biofilm considering different space occupancies of particle components. *Water Res.* 2007, 4. P. 4317-4328.

*Стаття надійшла до редакції 24.05.2022 і прийнята до друку після рецензування 02.09.2022*

## REFERENCES

1. Henze, M., van Loosdrecht, M.E., Ekama, G.A., & Brdjanovic, D. (2008). Biological Wastewater Treatment. London: IWA Publishing London.
2. Henze, M., Harremoës, P., Jansen, C., & Arwin, E. (2002). Wastewater Treatment. Berlin, New York: Springer.
3. Olyinik, O.Ya., & Airapetyan, T.S. (2015). Modeling of water treatment from organic contaminations in bioreactors-aerotanks with suspended (free floating) and fixed biocenosis. *Dopov. nac. akad. nauk Ukr.*, 5, 55-60 [in Ukrainian].
4. Olyinik, A., Kalugin, Yu., & Airapetian, T. (2017). The use of nonlinear Mono kinetics in modeling a mixing tank with a biofilm on additional loading. *J. Enterprise Technologies*, 6/10(90), 17-23.
5. Airapetyan, T.S., Telyma, S.V., & Olyinik, O.Ya. (2017). Modeling of the oxygen regime in bioreactors-aerotanks during waste water treatment from the organic contaminations. *Dopov. nac. akad. nauk Ukr.*, 6, 21-27 [in Ukrainian].



6. Oliynyk, O.Ya., Telyma, S.V., Kalugin, Yu.I., & Oliynyk, Ye.O. (2021). Modeling and calculations of waste water treatment from nitrogen compounds in bioreactors with the use of biofilm models. *Dopov. nac. akad. nauk. Ukr.*, 5, 39-49 [in Ukrainian].
7. Kelareva, D.A., Kravchuk, A.M., & Oliynyk, O.Ya. (2012). Modeling of the joint removing of the organic contaminations and nitrogen at the waste water treatment by biofiltration. *Dopov. nac. akadem. nauk. Ukr.*, 5, 179-183 [in Ukrainian].
8. Elenter, D., Milferstedt, K., Zhang, W., Hausner, M., & Morgenroth, E. (2007). Influence of detachment on substrate removal and microbial ecology in a heterotrophic/autotrophic biofilm. *Nat. Res.*, 41, 4657-4671.
9. Violi, P., Erano, B., Boni, M.R. et. al. (2002). Development and calibration of a mathematical model for the simulation of the biofiltration process. *Advan. Envir. Res.*, 7, 11-33.
10. Wanner, O., Ebert, N.I., & Rittman, B.E. (2006). Mathematical modeling of biofilms. *Scientific and Technical report*, 18, 208.
11. Tsuno, H., Hidaka, T., & Nishimura, F. (2002). A simple biofilm model of bacterial competition for attached surface. *Water Res.*, 36, 996-1006.
12. Lee, M.W., & Park, J.M. (2007). One-dimensional mixed – culture biofilm considering different space occupancies of particle components. *Water Res.*, 4, 4317-4328.

*The article was received 24.05.2022 and was accepted after revision 02.09.2022*

**Олійник Олександр Якович**

член-кореспондент Національної академії наук України, доктор технічних наук, професор, завідувачий відділом прикладної гідродинаміки Інституту гідромеханіки НАН України

**Адреса робоча:** 03057, Україна, м. Київ, вул. М. Капніст, 8/4

**Телима Сергій Васильович**

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Інституту гідромеханіки НАН України

**Адреса робоча:** 03057, Україна, м. Київ, вул. М. Капніст 8/4

ORCID ID: 0000-0003-0109-0696 **e-mail:** sertelyma@gmail.com

**Калугін Юрій Іванович**

кандидат фіз.-мат наук, старший науковий співробітник Інституту гідромеханіки НАН України

**Адреса робоча:** 03057, Україна, м. Київ, вул. М. Капніст, 8/4

ORCID ID: 0000-00030720-0665 **e-mail:** forkalugin@ukr.net

**Олійник Євген Олександрович**

провідний інженер Інституту гідромеханіки НАН України

**Адреса робоча:** 03057, Україна, м. Київ, вул. М. Капніст, 8/4