

AGNIESZKA GĄSZCZAK, GRAŻYNA BARTELMUS, MIECZYŚLAW JAROSZYŃSKI,  
ANDRZEJ BURGHARDT

## MODELOWANIE PROCESU OCZYSZCZANIA POWIETRZA Z LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH; MODELE JEDNO- SUBSTRATOWE

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Badano efektywność procesu oczyszczania powietrza z octanu winylu, prowadzonego w systemie ciągłej pracy przez około 115 dni w pilotowej instalacji bioreaktora strużkowego (TBB). Bazę danych eksperymentalnych, otrzymanych dla szerokiego zakresu zmian parametrów procesowych, wykorzystano do weryfikacji dwóch jedno-substratowych modeli procesu. Oba proponowane modele aproksymowały dane eksperymentalne z zadowalającą dokładnością.

*Słowa kluczowe:* usuwanie octanu winylu, bioreaktor trójfazowy, modelowanie

The effectiveness of the air bio-purification process from vinyl acetate carried out in a pilot-scale trickle-bed bioreactor (TBB) was investigated in a continuous system for about 115 days. The experimental database, obtained for a wide range of changes in process parameters, was exploited to validate the two one-substrate models. Both proposed models approximated experimental data with a satisfactory accuracy.

*Keywords:* removal of vinyl acetate, trickle-bed bioreactor, modelling

### 1. WPROWADZENIE

Octan winylu (ang. Vinyl Acetate, VA) jest przedstawicielem dużej grupy związków, znanych pod wspólną nazwą Lotnych Związków Organicznych (ang. Volatile Organic Compounds, VOCs), które są emitowane przez różnorodne źródła, takie jak: układy wydechowe samochodów, przemysł chemiczny i petrochemiczny oraz liczne produkty używane powszechnie w gospodarstwach domowych (lakiery, aerozole, środki czyszczące itp). Zgodnie z Raportem nr 6/2018 Europejskiej Agencji Ochrony Środowiska (ang. European Environmental Agency, EEA) [1], w krajach UE emisja niemetanowych lotnych związków organicznych (ang. Non-Methane VOCs, NMVOCs) zmniejszyła się w okresie pomiędzy rokiem 1990 a 2016 o 62%, z 17 461 Gg do 6 707 Gg. Niestety, w Polsce w tym okresie emisja NMVOCs wzrosła z 495 do

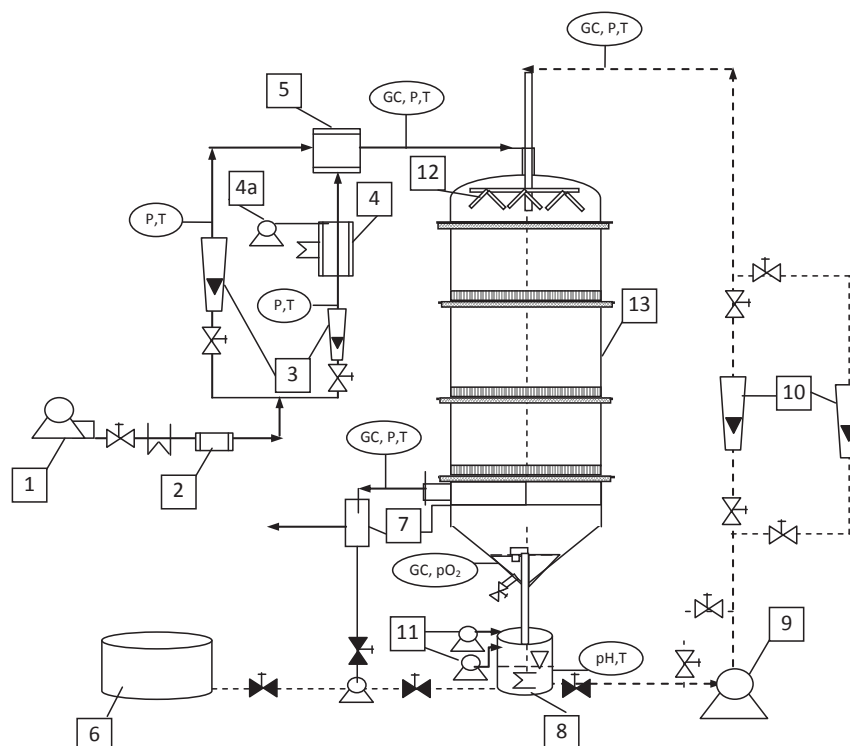
609 Gg, to jest o 23%. W związku z powyższym, wydają się konieczne działania zmierzające do ograniczenia emisji VOCs np. poprzez wprowadzanie korzystnych ekonomicznie i przyjaznych dla środowiska technologii oczyszczania powietrza. W ostatnich latach coraz powszechniej stosowane są w tym celu metody biologiczne, które są szczególnie polecane w sytuacji, gdy konieczne jest oczyszczenie dużych strumieni powietrza ( $>1000\text{m}^3\text{h}^{-1}$ ), zawierających małe ilości zanieczyszczeń ( $<5\text{gm}^{-3}$ ). W Europie pracuje już ponad 600 instalacji biologicznego oczyszczania powietrza, głównie przy dezodoryzacji i usuwaniu różnego typu VOCs [2].

Przedmiotem analizy był w niniejszym opracowaniu proces oczyszczania powietrza z octanu winylu, prowadzony w pilotowej instalacji bioreaktora strużkowego (ang. Trickle-Bed Bioreactor, TBB). O wyborze tego związku jako substancji zanieczyszczającej powietrze zadecydowała z jednej strony duża skala produkcji VA (~4 miliony ton/rok), a co za tym idzie jego emisji do atmosfery (szacowana na ~236 tys. ton/rok) [3], z drugiej zaś brak danych literaturowych odnośnie efektywności biodegradacji VA w TBB. Z powodu negatywnego wpływu na ludzkie zdrowie i środowisko, związek ten umieszczony został przez US EPA-Clean Air Act Amendments (1990) na liście 189 niebezpiecznych i toksycznych zanieczyszczeń atmosfery.

Proces biologicznego oczyszczania powietrza, niezależnie od typu bioreaktora w którym jest prowadzony, jest złożoną sekwencją chemicznych i fizycznych procesów, dla których zrozumienia, a tym samym poprawnego prowadzenia, konieczne jest sformułowanie modelu matematycznego procesu. We wcześniejszym opracowaniu [4] przedstawiono szczegółowy przegląd dostępnych w literaturze modeli matematycznych procesów biologicznego oczyszczania powietrza. W niniejszym opracowaniu uwagę skupiono na jedno-substratowych (jedynie stężenie VA decyduje o szybkości przebiegu procesu) makroskopowych modelach procesu. Jak bowiem wykazały obliczenia wykonane z użyciem modelu dwu-substratowego, uwzględniającego dodatkowo obecność tlenu w układzie i jego wpływ na szybkość procesu, jedynie dla jednego z wyselekcjonowanych zestawów danych pomiarowych zaobserwowano wyczerpywanie się tlenu w biofilmie w górnej strefie TBB[5].

## 2. STANOWISKO BADAWCZE I METODYKA POMIARÓW

Schemat instalacji doświadczalnej przedstawia rysunek 1.



Rys.1. Schemat instalacji doświadczalnej

Fig.1. Schematic diagram of the experimental set-up:

- 1- compressor, 2 - air filter, 3 - gas flowmeters, 4 - vaporizer, 4a - VOC's dosing system 5 - gas mixing chamber, 6 - mineral salt solution container, 7- drops separator, 8 - liquid recirculation tank, 9 - liquid pump, 10 – liquid flowmeter, 11- KOH and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  pumps, 12 - sprinker, 13 - packed bed reactor, the measurements of : P - pressure, T - temperature, pH,  $\text{pO}_2$ , GC - gas chromatography analysis  
 - - - - gas phase, — liquid phas.

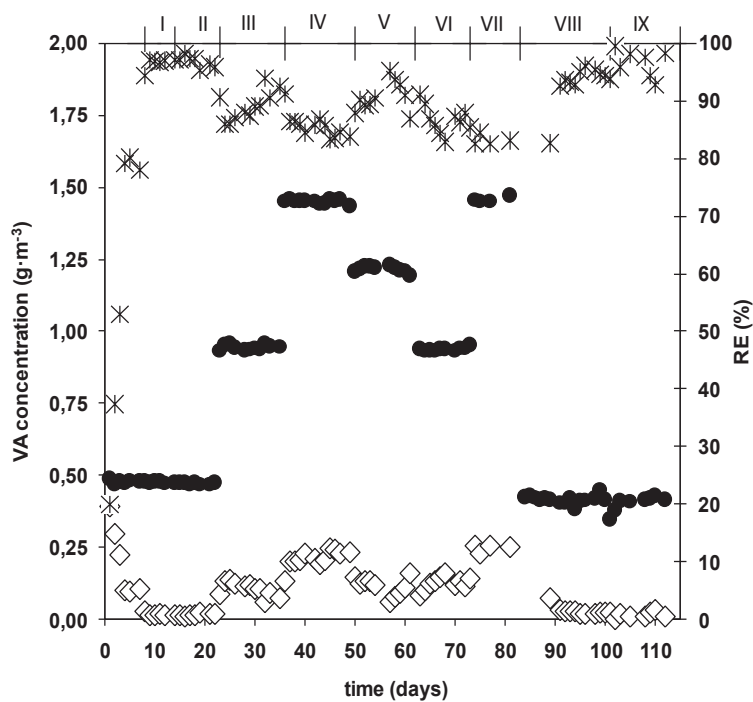
Głównym elementem instalacji była stalowa kolumna o średnicy 1,084m i wysokości 3,51m, wypełniona 1,8m warstwą polipropylenowych pierścieni Ralu o średnicy 50,8mm ( $a=110 \text{ m}^{-1}$ ,  $\epsilon=0,95$ ). Bioreaktor pracował przy współprądowym przepływie w dół zanieczyszczonego powietrza (gaz syntetyczny, sporządzany przez odparowanie OV do strumienia powietrza w ogrzewanym elektrycznie skruberze, wypełnionym szklanymi kulkami) i roztworu soli mineralnych, którego skład przedstawiono w pracy [6]. Na powierzchni wypełnienia unieruchomiono cienką warstwę mikroorganizmów (szczep *Pseudomonas fluorescens* PCM 2123 pochodzący z Polskiej Kolekcji z Wrocławia). Instalacja została zautomatyzowana co umożliwiło także rejestrację następujących parametrów: natężenie przepływu obu faz, temperatury w oznaczonych na schemacie punktach instalacji, pH i stężenie tlenu w fazie ciekłej, spadek ciśnienia gazu w złożu. Raz w ciągu doby oznaczano: stężenia VA w gazie dopływającym i opuszczającym bioreaktor (GC), stężenie mikroorganizmów w cieczy cyrkulującej

w układzie (OD przy  $\lambda=550$  nm), stężenie azotu i fosforu (sonda ISEmax CAS40D, testy kolorymetryczne firmy HACH) oraz VA (GC) w cieczy opuszczającej reaktor.

W czasie eksperymentów, prowadzonych w systemie pracy ciągłej przez około 115 dni, natężenie przepływu gazu zmieniano w granicach  $100 - 150 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$  (EBRT= 38-62 s), cieczy cyrkulującej w układzie w granicach  $5-7 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ , natomiast stężenie VA w gazie dopływającym do reaktora w granicach  $0,4-1,5 \text{ gm}^{-3}$ . Wszystkie eksperymenty prowadzono w optymalnych dla zastosowanych mikroorganizmów warunkach (pH 7,  $30^\circ\text{C}$ ). Szczegółowy opis procedury immobilizacji mikroorganizmów oraz usuwania nadmiaru biomasy przedstawiono we wcześniejszym opracowaniu [4]. Na rys. 2 przedstawiono zmiany stężenia VA na wlocie i wylocie z TBB oraz efektywności oczyszczania powietrza (ang. Removal Efficiency, RE), obliczanej z zależności:

$$RE = \frac{C_{vg}^0 - C_{vg}^H}{C_{vg}^0} \quad (1)$$

w trakcie ciągłego cyklu pracy instalacji.



Rys.2. Zmiany wartości zmiennych stanu w czasie ciągłej pracy TBB

Fig.2. Changes in state variables during continuous TBB operation; black circles - inlet concentration, diamonds - outlet concentration, stars - removal efficiency (RE). The numbers of series correspond to those in Table 1

W Tabeli 1 zestawiono ważniejsze parametry operacyjne dziewięciu zestawów danych pomiarowych, które wykorzystane zostały w dalszej części opracowania do weryfikacji wyników obliczeń ; każdy punkt w Tabeli 1 reprezentuje

średnią wartość mierzonego parametru z 8-10 dni stabilnej pracy instalacji.

Tabela 1. Dane eksperymentalne dla procesu usuwania VA

Table 1. Experimental data for VA removal

$N^*$	$w_g \cdot 10^2$	$\tau_g$	$w_L \cdot 10^3$	$(C_{vg}^0)_{exp}$	$(C_{vg}^H)_{exp}$	$(Y_v^1)_{exp} \cdot 10^2$	$(RE)_{v, exp}$
	$ms^{-1}$	s	$ms^{-1}$	$gm^{-3}$	$gm^{-3}$		%
1	2,896	62,15	1,5	0,4769	0,0161	3,37	96,63
2	2,937	61,28	2,1	0,4730	0,0130	2,75	97,25
3	2,932	61,40	2,1	0,9400	0,1062	11,30	88,70
4	2,919	61,66	2,1	1,4514	0,2083	14,35	85,65
5	2,900	62,09	2,1	1,2214	0,1072	8,78	91,22
6	4,658	38,64	2,1	0,9375	0,1291	13,77	86,23
7	4,638	38,81	2,1	1,4586	0,2471	16,94	83,06
8	4,641	38,88	2,1	0,41072	0,0289	7,04	92,96
9	4,641	38,78	1,5	0,3875	0,0164	4,22	95,78

\*N-number of series

### 3.MODELE MATEMATYCZNE PROCESU

#### 3.1.MODEL JEDNO-SUBSTRATOWY 1 (ANG. ONE-SUBSTRATE MODEL 1, OSM 1)

Dla sformułowania modelu procesu niezbędne było, w oparciu o dostępne dane literaturowe [7, 8] przyjęcie szeregu założeń, a mianowicie :

- reaktor pracuje w stanie ustalonym,
- przepływ gazu i cieczy opisuje model przepływu tłokowego,
- substrat eliminowany z powietrza jest jedynym źródłem węgla dla mikroorganizmów,
- tlen nie jest substratem limitującym szybkość procesu [5]
- na granicy faz gaz-ciecz ustala się stan równowagi opisany prawem Henry'ego
- stężenie substratu limitującego na powierzchni biofilmu równe jest jego stężeniu w rdzeniu cieczy (opór wnikania masy na granicy ciecz –biofilm jest pomijalnie mały),
- proces biodegradacji zachodzi tylko w biofilmie [9],
- grubość biofilmu jest bardzo mała w porównaniu z rozmiarem wypełnienia, a zatem można go rozpatrywać jako płaską płytę,

- stałe równania kinetycznego procesu biodegradacji VA, wyznaczone w reaktorze zawieszonym, obowiązują również w układzie z immobilizowanymi mikroorganizmami,

- zakłada się stałą gęstość i aktywność biofilmu wzdłuż reaktora i w trakcie procesu.

Zgodnie z powyższymi założeniami, bilanse masowe składnika « j » biodegradowanego przez mikroorganizmy w reaktorze strzykowym, mają postać :

faza gazowa:

$$w_g \frac{dC_{jg}}{dh} = -K_{j,ov} \left( C_{jg} - m_j C_{jL} \right) a_s \quad (2)$$

faza ciekła:

$$w_L \frac{dC_{jL}}{dh} = K_{j,ov} \left( C_{jg} - m_j C_{jL} \right) a_s + D_{j,ef} a_s \left( \frac{dS_j}{dx} \right)_{x=0} \quad (3)$$

biofilm:

$$D_{j,ef} \frac{d^2 S_j}{dx^2} = \frac{X_b}{Y_{bj}} \mu(S_j) \quad (4)$$

z przypisanymi im warunkami granicznymi:

$$\text{dla } h = 0 \quad C_{jg} = C_{jg}^0 ; \quad (5)$$

$$C_{jL}(h = 0) = C_{jL}(h = H) \text{ recyrkulacja} \quad (6)$$

$$\text{dla } x = 0 \quad S_{ji} = C_{jL} ; \quad (7)$$

$$\text{dla } x = \delta \quad \frac{dS_j}{dx} = 0 \quad (8)$$

Dodatkowo, w obliczeniach numerycznych zakładano, że dla  $x = \delta$  bezwymiarowe stężenie VA powinno być równe:

$$S_j(x = \delta) \leq \alpha^* C_{jL}(x = 0) \quad (9)$$

co zapewnia bliską zeru szybkość reakcji. W zależności (9)  $\alpha^*$  jest współczynnikiem poprawkowym, którego wartość - w wyniku szeregu obliczeń symulacyjnych - przyjęto jako równą 0,001 [4].

Po wprowadzeniu następujących zmiennych bezwymiarowych:

$$Y = \frac{C_{jg}}{C_{jg}^0}; X = \frac{m_j C_{jL}}{C_{jg}^0}; \bar{S}_j = \frac{S_j}{K_{jM}}; z = \frac{h}{H}; \Theta = \frac{x}{\delta}$$

i bezwymiarowych modułów:

$$N_{j,ov} = \frac{K_{j,ov} H a_s}{w_g}; E_j = \frac{m_j w_g}{w_L}; \eta_j = \frac{D_{j,ef} a_s K_{jM} m_j H}{w_L C_{jg}^0 \delta}; \Phi_j^2 = \frac{X_b \delta^2 \mu_m}{Y_{bi} D_{j,ef} K_{jM}}$$

$$\alpha_j = \frac{C_{jg}^0}{m_j K_{jM}}; \psi = \frac{K_{VM}}{K_{VI}}$$

układ równań bilansowych (2-4) przyjmuje postać:

faza gazowa:

$$\frac{dY}{dz} + N_{j,ov} (Y - X) = 0 \quad (10)$$

faza ciekła:

$$\frac{dX}{dz} - N_{j,ov} E_j (Y - X) - \eta_j \left[ \frac{d\bar{S}_j}{d\Theta} \right]_{\Theta=0} = 0 \quad (11)$$

biofilm:

$$\frac{d^2 \bar{S}_i}{d\Theta^2} = \Phi_i^2 \mu(\bar{S}_i) \quad (12)$$

dla VA:

$$\mu(\bar{S}_i) = \frac{\bar{S}_v}{1 + \bar{S}_v + \psi \bar{S}_v^2} \quad (13)$$

Bezwymiarowe warunki graniczne mają postać:

$$\text{dla } z = 0 \quad Y = 1 \quad (14)$$

$$X(z = 0) = X(z = 1) \quad (15)$$

$$\text{dla } \Theta = 0 \quad \bar{S}_j = \alpha_j X \quad (16)$$

$$\text{dla } \Theta = 1 \quad \frac{d\bar{S}_j}{d\Theta} = 0 \quad (17)$$

i dodatkowo:

$$\bar{S}_j(\Theta = 1) = 0.001 \bar{S}_j(\Theta = 0) \quad (18)$$

Dla wyestymowania profili koncentracji VA w obu fazach płynących wzdłuż złoża konieczne jest rozwiązanie układu równań różniczkowych (10-11), wraz z przypisanymi im warunkami granicznymi (14-15). Traktując układ równań bilansowych jak zagadnienie początkowe układu zwyczajnych równań różniczkowych, zostały one rozwiązane metodą kolejnych przybliżeń; brakujący parametr początkowy ( $X_{z=0}$ ) został znaleziony iteracyjnie przy założeniu, że jego wartość na końcu przedziału całkowania powinna być równa wartości danej przez warunek brzegowy (w tym przypadku:  $X_{z=0} = X_{z=1}$ ).

Układ równań bilansowych (10-11) został rozwiązany metodą Dormand-Prince pakietu obliczeniowego MATLAB. Dla scałkowania układu równań bilansowych, niezbędna jest znajomość wartości pochodnej  $d\bar{S}_j/d\Theta$  dla  $\Theta = 0$ . Zatem, na każdym kroku całkowania równań (10-11), rozwiązywane było równanie różniczkowe (12) z warunkami granicznymi (16-17) i dodatkowym warunkiem (18). Obliczenia wykonano stosując metodę Lobatto IIIA pakietu MATLAB (rodzina metod kolokacyjnych).

### 3.2. PARAMETRY MODELU

W bioreaktorach typu TBB, powierzchnię kontaktu gazu i cieczy kreuje nie tylko powierzchnia elementów wypełnienia ale również pokryte biofilmem elementy strukturalne kolumny (ruszty, ściany itp.). W związku z tym trudno jest określić rzeczywistą wartość powierzchni kontaktu faz, ale niewątpliwie jest ona większa od



geometrycznej powierzchni wypełnienia. W związku z tym w modelach TBB właściwa powierzchnia wypełnienia ( $a_p$ ) mnożona jest przez współczynnik korekcyjny ( $\xi^*$ ), dając najbardziej prawdopodobną wartość powierzchni kontaktu faz ( $a_s$ ); jego wartość jest estymowana w obliczeniach poprzez „dopasowanie” obliczeniowych i eksperymentalnych wartości stężenia VA w powietrzu opuszczającym TBB [8,10, 11,12]. Stąd ten jedyny parametr modelu nazwano parametrem dopasowującym (*ang. fitting parameter*).

Obliczenia przeprowadzono dla dwóch wartości gęstości biofilmu :  $X_b = 75 \text{ kgm}^{-3}$ , a więc wartości zaczerpniętej z prac Diksa i Ottengrafa [10-11] i Mpanisa i Baltzisa [8] oraz  $X_b = 100 \text{ kgm}^{-3}$ ; taką wartość gęstości biofilmu znaleźć można w pracach Shareefdeena i Bltzisa [7] czy Liao i wsp. [13,14].

W tabelach 2 i 3 zestawiono wartości parametrów modelu użyte w obliczeniach.

Tabela 2. Parametry kinetyczne reakcji biodegradacji VA [15]

Table 2. Kinetic parameters of VA biodegradation [15]

Parametr	Jednostka	Wartość
$\mu_{\max}$	$s^{-1}$	$3,34 \cdot 10^{-5}$
$K_{vM}$	$\text{gm}^{-3}$	17,195
$Y_{bv}$	$\text{g}_b\text{g}_v^{-1}$	0,37
$K_{vI}$	$\text{gm}^{-3}$	166,88

Tabela 3. Parametry modelu użyte w obliczeniach

Table 3 Model parameters used in the calculations

Parametr	Jednostka	Wartość	Literatura
$m_v$	(-)	0,0252	
$D_{vg}$	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$	$8,712 \cdot 10^{-6}$	
$D_{vL}$	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$	$10,54 \cdot 10^{-10}$	
$D_{vef} = 0.25 D_{vL}$	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$	$2,6347 \cdot 10^{-10}$	[16]
$K_{v,ov}$	$\text{m s}^{-1}$	$8,52 \div 10,8 \cdot 10^{-4}$	[17,18]
$X_b$	$\text{g dm}^{-3}$	75 ; 100	

### 3.3. JEDNO-SUBSTRATOWY MODEL PROCESU ZE WSPÓLCZYNNIKIEM EFEKTYWNOŚCI BIOFILMU (OSM 2)

W modelu tym wpływ oporów dyfuzyjnych w biofilmie na przebieg reakcji biodegradacji VA ujęty został za pomocą współczynnika efektywności  $\eta$  (*ang. effectiveness factor*). Przy tym założeniu równania bilansów masowych VA w płynących przez bioreaktor fazach przyjmują postać ( $j=VA$ ):

faza gazowa:

$$w_g \frac{dC_{jg}}{dh} + K_{j,av} \left( C_{jg} - m_j C_{jL} \right) a_s = 0 \quad (19)$$

faza ciekła:

$$w_L \frac{dC_{jL}}{dh} - K_{j,av} \left( C_{jg} - m_j C_{jL} \right) a_s + \eta r_j a_s \delta = 0 \quad (20)$$

a przypisane im warunki graniczne:

$$\text{dla } h = 0 \quad C_{jg} = C_{jg}^0 \quad (21)$$

$$C_{jL}(h = 0) = C_{jL}(h = H) \text{ recyrkulacja} \quad (22)$$

Dla rozwiązania równań modelu konieczne jest znalezienie zależności umożliwiającej obliczenie wartości współczynnika efektywności  $\eta$  dla reakcji biochemicznej o nieliniowej kinetyce. Posłużono się w tym celu zależnościami wyprowadzonymi dla porowatej cząstki katalizatora o dowolnym kształcie i reakcji chemicznej o dowolnej kinetyce [19,20]. Po wprowadzeniu bezwymiarowych zmiennych:

- bezwymiarowego stężenia VA w cząstce katalizatora:

$$u = \frac{S_j}{S_j^I} \quad (23)$$

gdzie  $S_j^I = C_{jL}$  jest stężeniem VA przy powierzchni międzyfazowej ciecz-katalizator.

- bezwymiarowej współrzędnej w cząstce katalizatora:

$$\zeta = \frac{x}{L} \quad (24)$$

proces dyfuzji i reakcji o nieliniowej kinetyce zachodzący w cząstce katalizatora o dowolnym kształcie opisuje równanie [20]:

$$\frac{1}{\zeta h^8} \frac{d}{d\zeta} \left( \zeta h^* \frac{du}{d\zeta} \right) = \phi^2 R(u) \quad (25)$$

z warunkami granicznymi:

$$\text{dla } \zeta = 1 \quad u=1 \quad (26)$$

$$\text{dla } \zeta = 0 \quad \left( \frac{du}{d\zeta} \right) = 0 \quad (27)$$

gdzie:  $h^*$  jest współczynnikiem kształtu cząstki katalizatora;  $h^* = 0$  dla płyty, 1 dla nieskończonego walca oraz 2 dla kuli. Biofilm unieruchomiony na wypełnieniu można rozpatrywać jako płaską płytę, a więc przyjąć:  $h^* = 0$ .

W zależności (25)  $R(u)$  jest bezwymiarową szybkością reakcji:

$$R(u) = \frac{(-r_j(u))}{(-r_j^I)} \quad (28)$$

gdzie  $r_j^I$  jest szybkością reakcji w warunkach panujących na powierzchni katalizatora.

Moduł Thielego dla reakcji o nieliniowej kinetyce definiuje zależność:

$$\Phi = \sqrt{\frac{(-r_j^I)}{S_j^I D_{j,ef}}} \quad (29)$$

Haynes [19] zaproponował uogólnioną formę modułu Thielego, umożliwiającą obliczenie wartości  $\eta$  z dobrą dokładnością dla szerokiego zakresu zmian wartości tego modułu [20]. Ma ona postać:

$$\Theta^* = \Phi_2 \sqrt{\frac{1 + h^* + 0,7\Phi_1^2}{1 + h^* + 0,7\Phi_2^2}} \quad (30)$$

Dla nieodwracalnej reakcji:

$$\Phi_1 = \frac{(1+h^*)\Phi}{\left[2\int_0^1 R(u)du\right]^{1/2}} \quad (31)$$

$$\Phi_2 = (1+h^*)\Phi \left[R(1)'\right]^{1/2} \quad (32)$$

Ostatecznie, stosując uogólnioną formę modułu Thielego, współczynnik efektywności wyrazić można zależnością:

$$\eta = \frac{\operatorname{tgh} \Theta^*}{\Theta^*} \quad (33)$$

Szybkość reakcji biodegradacji VA opisana jest równaniem Haldane [15], które przekształcono do postaci:

$$r_v = \frac{k^* C_{vL}}{K_{vM} + C_{vL} + \frac{C_{vL}^2}{K_{vI}}} = \frac{k^*}{c + b + a} \quad (34)$$

gdzie :  $k^* = \frac{\mu_m X_b}{Y_{bv}}$ ,  $a = \frac{C_{vL}}{K_{vI}}$ ,  $b = 1$ ,  $c = \frac{K_{vM}}{C_{vL}}$ ,  $\Delta = 4ac - b^2$

Bezwymiarowa szybkość reakcji przyjmuje więc postać:

$$R(u) = \frac{u(c+b+a)}{c+bu+au^2} \quad (35)$$

a moduł Thielego, dla  $L=\delta$  i  $h^*=0$ , zależność:

$$\Phi = \delta \sqrt{\frac{k^*}{c+b+a} \frac{1}{C_{vL} D_{v,ef}}} \quad (36)$$

Moduły  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$ , niezbędne dla obliczenia wartości uogólnionej formy modułu Thielego, przyjmują postać:

$$\Phi_1 = \frac{\Phi}{\left[ \frac{a+b+c}{a} \left\{ \ln \frac{a+b+c}{c} - \frac{b}{\sqrt{-\Delta}} \ln \left| \frac{2a+b-\sqrt{-\Delta}}{2a+b+\sqrt{-\Delta}} \cdot \frac{b+\sqrt{-\Delta}}{b-\sqrt{-\Delta}} \right| \right\} \right]^{1/2}} \quad (37)$$

$$\Phi_2 = \Phi \left[ \frac{c-a}{a+b+c} \right]^{1/2} \quad (38)$$

Układ równań bilansowych (19-20), z warunkami granicznymi (21-22), rozwiązano metodą Runge-Kutty czwartego rzędu (pakiet obliczeniowy MATLAB). Aby móc porównać wyniki obliczeń obu testowanych modeli jedno-substratowych w modelu OSM 2 przyjęto w obliczeniach wartości  $\xi_{av}^*$  równą wyestymowanej w obliczeniach przeprowadzonych z użyciem modelu OSM1. Wartość  $\delta = 2 \times 10^{-4}$  przejęto w wyniku serii symulacji, które wykazały, że dla  $\delta > 1 \times 10^{-4}$  m zmiana wartości tego parametru nie zmienia uzyskiwanej w wyniku obliczeń wartości stężenia VA w powietrzu opuszczającym złożę.

### 3. WYNIKI OBLICZEŃ I DYSKUSJA

W pierwszej serii obliczeń prowadzonych z użyciem pełnego modelu procesu dla każdego zestawu danych pomiarowych szukano takiej wartości  $\xi^*$ , dla której obliczone stężenie VA w powietrzu opuszczającym bioreaktor ( $Y_{obl}^1$ ) równe jest jego wartości uzyskanej w eksperymentach ( $Y_{exp}^1$ ); uzyskane w ten sposób wartości parametru dopasowującego oznaczono jako ( $\xi_{opt}^*$ ). Następnie wyznaczano średnią wartość współczynnika wzmocnienia dla całej serii pomiarowej jako średnią arytmetyczną wyestymowanych wartości ( $\xi_{opt}^*$ ); oznaczono ją jako ( $\xi_{av}^*$ ) i taka wartość stosowana była w dalszych symulacjach.

Ilościowym kryterium, umożliwiającym porównanie obliczonych (index *cal*) i otrzymanych eksperymentalnie (index *exp*) wartości zmiennych stanu (*RE* lub  $Y^1$ ) był względny błąd procentowy, obliczany z zależności:

$$e_z = \left| \frac{Z_{exp} - Z_{cal}}{Z_{exp}} \right| 100\%, \quad \text{gdzie } Z = RE \text{ lub } Y_j^1 \quad (39)$$

dla każdego zestawu danych eksperymentalnych, a następnie określano jego średnią wartość (średnia arytmetyczna) dla całej serii.

Tabela 4. Porównanie wyników obliczeń uzyskanych z rozwiązania równań modeli dwu-substratowego i modeli OSM1 i OSM2.

$$X_b = 75 \text{ kg m}^{-3}; D_{v,ef} = 0,25 D_{v,aq}; D_{o,ef} = 0,4 D_{o,aq}$$

Table 4. Comparison of calculation results obtained from the solution of two-substrate, OSM1 and OSM2 models equations.

$$X_b = 75 \text{ kg m}^{-3}; D_{v,ef} = 0,25 D_{v,aq}; D_{o,ef} = 0,4 D_{o,aq}$$

N	Model dwu-substratowy					Model OSM1				Model OSM2		
	$\zeta^*_{opt}$	$\zeta^*_{av} = 2,8174$				$\zeta^*_{av} = 2,8174$				$\zeta^*_{av} = 2,8174; \delta \cdot 10^4 = 2,0 \text{ m}$		
		$Y^1_{cal} \cdot 10^2$	$\delta_{cal} \cdot 10^4$	RE <sub>cal</sub>	e <sub>RE</sub>	$Y^1_{cal} \cdot 10^2$	$\delta_{cal} \cdot 10^4$	RE <sub>cal</sub>	e <sub>RE</sub>	$Y^1_{cal} \cdot 10^2$	RE <sub>cal</sub>	e <sub>RE</sub>
		m	%	%		m	%	%		%	%	
1	3,108	4,357	2,0154	95,64	1,02	4,19	1,978	95,81	0,85	4,18	95,82	0,83
2	3,768	5,524	2,0151	94,48	2,85	5,34	1,978	94,66	2,66	5,325	94,675	2,65
3	2,015	5,991	2,034	94,01	5,98	5,775	1,991	94,225	6,23	5,735	94,265	6,27
4	1,825	6,506	2,0597	93,49	9,15	6,25	2,005	93,75	9,45	6,16	93,84	9,56
5	2,372	6,192	2,0468	93,80	2,83	5,96	1,999	94,04	3,09	5,90	94,10	3,16
6	2,561	11,617	2,0563	88,38	2,49	11,24	2,004	88,76	2,93	11,11	88,89	3,08
7	2,397	12,899	2,1192	87,10	4,86	12,39	2,028	87,61	5,47	12,08	87,92	5,81
8	3,418	10,313	2,0205	89,68	3,52	10,02	1,9821	89,98	3,21	9,99	90,01	3,17
9	3,892	9,109	2,0196	90,89	5,10	8,83	1,9814	91,17	4,81	8,80	91,20	4,78
av	2,8173		2,04295		4,20		1,993		4,3			4,37

Tabela 5. Porównanie wyników obliczeń uzyskanych z rozwiązania równań modelu dwu-substratowego oraz modeli OSM1 i OSM2.

$$X_b = 100 \text{ kg m}^{-3}; D_{v,ef} = 0,25 D_{v,aq}; D_{o,ef} = 0,4 D_{o,aq}$$

Table 5. Comparison of calculation results obtained from the solution of two-substrate, OSM1 and OSM2 models equations.

$$X_b = 100 \text{ kg m}^{-3}; D_{v,ef} = 0,25 D_{v,aq}; D_{o,ef} = 0,4 D_{o,aq}$$

N	Model dwu-substratowy					Model OSM1				Model OSM2			
	$\zeta^*_{opt}$	$\zeta^*_{av} = 2,4812$					$\zeta^*_{av} = 2,4812$				$\zeta^*_{av} = 2,4812; \delta \cdot 10^4 = 2,0 \text{ m}$		
		$Y^1_{cal} \cdot 10^2$	$\delta_{cal} \cdot 10^4$	$RE_{cal}$	$e_{RE}$	$Y^1_{cal} \cdot 10^2$	$\delta_{cal} \cdot 10^4$	$RE_{cal}$	$e_{RE}$	$Y^1_{cal} \cdot 10^2$	$RE_{cal}$	$e_{RE}$	
		m	%	%		m	%	%		%	%		
1	2,741	4,379	1,745	95,62	1,045	4,22	1,713	95,78	0,88	4,20	95,8	0,853	
2	3,307	5,499	1,745	94,50	2,82	5,32	1,713	94,68	2,64	5,31	94,69	2,63	
3	1,773	5,955	1,761	94,045	6,025	5,745	1,724	94,225	6,23	5,71	94,29	6,75	
4	1,605	6,457	1,784	93,54	9,21	6,20	1,736	93,80	9,51	6,12	93,88	9,61	
5	2,084	6,149	1,772	93,85	2,88	5,92	1,730	94,08	3,14	5,80	94,14	3,16	
6	2,256	11,612	1,781	88,39	2,50	11,24	1,735	88,76	2,93	11,12	88,88	3,07	
7	2,109	12,865	1,836	87,135	4,90	12,36	1,755	87,64	5,51	12,07	87,93	5,81	
8	3,013	10,343	1,75	89,66	3,55	10,06	1,716	89,94	3,25	10,03	89,97	3,22	
9	3,443	9,221	1,749	90,78	5,22	8,95	1,7157	91,05	4,94	8,92	91,08	4,91	
av	2,4812		1,7692		4,23		1,7		4,33			4,446	

W tabelach 4 i 5 zestawiono wyniki przeprowadzonych obliczeń; w pierwszych kolumnach obu tabel - dla porównania - pokazano wyniki obliczeń uzyskane w pracy Gąszczak i wsp.[5] przy użyciu pełnego, dwu-substratowego modelu procesu biooczyszczania powietrza z VA (a więc uwzględniającego wpływ tlenu na przebieg procesu). Jak widać z przedstawionego porównania, dla zdecydowanej większości serii pomiarowych uzyskano bardzo dobrą zgodność wyników obliczeń; średni błąd względny oszacowania wartości stężenia VA w powietrzu opuszczającym TBB nie przekraczał 4,2-4,23% w przypadku pełnego modelu procesu, 4,3-4,33% w przypadku modelu OSM1 i 4,37-4,446 % w przypadku OSM2. Oznacza to, że modele jedno-substratowe pozwalają na oszacowanie efektywności oczyszczania powietrza z VA z dokładnością porównywalną z uzyskaną z użyciem pełnego modelu procesu. Biorąc pod uwagę, iż czas obliczeń przy użyciu OSM2 jest o dwa rzędy wielkości mniejszy od czasu niezbędnego dla rozwiązania równań pełnego, dwu-substratowego modelu procesu i znacznie niższy w porównaniu z czasem koniecznym dla rozwiązania równań OSM1, można polecić OSM2 jako praktyczne narzędzie do projektowania i sterowania pracą przemysłowych TBB.

## WNIOSKI

- Wyniki eksperymentów, przeprowadzonych w pilotowej instalacji bioreaktora strużkowego (TBB), wykazały wysoką wydajność procesu biooczyszczania powietrza z octanu winylu (VA). W zależności od parametrów operacyjnych procesu, jego wydajność (RE) wahała się w granicach 89-96%.
- Zaproponowano dwa jedno-substratowe modele procesu; przeprowadzone obliczenia wykazały satysfakcjonującą zgodność wartości zmiennych stanu (RE lub  $Y_1$ ) otrzymanych eksperymentalnie i obliczonych z testowanych modeli.
- Z uwagi na czas obliczeń oraz prostotę procedury numerycznej rozwiązywania równań modelu, OSM2 został zarekomendowany jako praktyczne narzędzie do projektowania i symulacji pracą przemysłowych TBB.

## OZNACZENIA – SYMBOLS

- $a_p$  – powierzchnia właściwa wypełnienia,  $m^{-1}$   
specific surface area of packing,
- $a_s = \xi * a_p$  – powierzchnia biomasy,  $m^{-1}$   
biomass surface area,
- $C_{jk}$  – stężenie składnika j w k-fazie,  $gm^{-3}$   
concentration of j-component in k-phase,
- $D_{j,ef}$  – efektywny współczynnik dyfuzji składnika j,  $(m^2s^{-1})$   
effective diffusion coefficient of j-component,t



- $D_{jk}$  – współczynnik dyfuzji składnika  $j$  w  $k$  fazie,  $m^2s^{-1}$   
diffusivity of  $j$ -component in  $k$ - phase,
- $e_z$  – względny błąd procentowy, (%)  
relative percentage error,
- $H$  – wysokość złoża, m  
height of the bed,
- $h$  – współrzędna wzdłuż złoża, m  
coordinate along the bed,
- $K_{j,ov}$  – ogólny współczynnik transport masy  $j$ -składnika,  $ms^{-1}$   
overall mass transfer coefficient of  $j$ -component,
- $K_{jM}$  – stała Monoda,  $gm^{-3}$   
Monod constant,
- $K_{jI}$  – stała inhibicji,  $gm^{-3}$   
inhibition constant,
- $m_j$  – współczynnik podziału, (-)  
partition coefficient,
- OSM* – model jedno-substratowy  
one-substrate model,
- RE* – efektywność usuwania zanieczyszczenia, %  
removal efficiency,
- $r_j$  – szybkość produkcji składnika  $j$ ,  $g\ m^{-3}s^{-1}$   
rate of production of  $j$ -component removal efficiency,
- $S_j$  – stężenie w biofilmie,  $g\ m^{-3}$   
concentration in biofilm,
- TSM* – model dwu-substratowy  
two-substrate model,
- $Z$  – zmienna stanu, *RE* or  $Y_j^1$   
state variable,
- $w_k$  – prędkość na pustym aparacie,  $m\ s^{-1}$   
superficial velocity,
- $X_b$  – gęstość biomasy,  $kg\ m^{-3}$   
biomass density,
- $x$  – współrzędna w biofilmie, m  
coordinate into biolayer,
- $Y_{bi}$  – współczynnik wydajności biomasy,  $g_b g_i^{-1}$   
yield coefficient,

## GRECKIE LITERY–GREEK LETTERS:

- $\alpha^*$  – współczynnik korekcyjny,

- correction factor,  
 $\delta$  – efektywna grubość biofilmu,  
 effective thickness of biofilm, m  
 $\zeta^*$  – parameter dopasowujący,  
 fitting parameter,  
 $\eta$  – współczynnik efektywności,  
 effectiveness factor,  
 $\Phi^*$  – uogólniony moduł Thielego,  
 generalized Thiele modulus,  
 $\mu(S_j)$  – właściwa szybkość wzrostu mikroorganizmów,  $s^{-1}$   
 specific growth rate of microorganisms,  
 $\mu_m$  – parametr równania kinetycznego,  $s^{-1}$   
 parameter in kinetic equation,  
 $\tau_g$  – czas przebywania, s  
 empty bed residence time.

#### INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

- av* – wartość średnia, denotes average values  
*b* – biomasa, denotes biomass  
*ef* – wartość efektywna, denotes effective values  
*g* – gaz, denotes gas  
*j* – składnik j, denotes component j  
*k* – odnosi się do k-fazy, denotes *k*-th phase (*k=g,L*)  
*L* – ciecz, denotes liquid  
*v* – odnosi się do octanu winylu, denotes vinyl acetate  
*Y* – odnosi się do bezwymiarowego stężenia, denotes dimensionless concentration  
*0* – wartość na wlocie/początkowa, denotes inlet/initial  
*H,I* – wartość na wylocie, denotes outlet

#### ZMIENNE BEZWYMIAROWE – DIMENSIONLESS VARIABLES:

$$\bar{S}_j = \frac{S_j}{K_{jM}} - \text{bezwymiarowe stężenie składnika } j \text{ w biofilmie,}$$

dimensionless concentration of *j*-component in the biofilm

$$X = \frac{m_j C_{jL}}{C_{jg}^0} - \text{bezwymiarowe stężenie } j \text{ w cieczy,}$$

dimensionless concentration of *j* in the liquid phase

$$Y = \frac{C_{jg}}{C_{jg}^0} - \text{bezwymiarowe stężenie } j \text{ w gazie,}$$

dimensionless concentration of *j* in the gas phase

- $z = \frac{h}{H}$  –bezwymiarowa wysokość wypełnienia,  
dimensionless height of the packing
- $\Theta = \frac{x}{\delta}$  – bezwymiarowa współrzędna w biofilmie/ cząstce katalizatora,  
dimensionless coordinate into biofilm/particle of catalyst

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] EEA: European Union emission inventory report 1990-2016, under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP), EEA Report No. 6/2018. European Environment Agency. doi:10.2800/571876.
- [2] Mudliar, S., Giri, B., Padoley, K., Satpute, D., Dixit, R., Bhatt, P., Pandey, R., Juwarkar, A., & Vaidya, A. (2010). Bioreactors for treatment of VOCs and odours - a review. *Journal of Environmental Management*, 91(5), 1039–1054. doi:10.1016/j.jenvman.2010.01.006.
- [3] Ryu, H. W., Kim, J., Cho, K. S., Jung, D. J., & Lee, T. H. (2004). Biological treatment of air contaminated with styrene. In: *Proceedings of Better Air Quality (BAQ), Agra, India, 6–8 December 2004*. Retrieved from <http://www.clearairnet.org/baq2004/1527/article-59320.html>.
- [4] Gąszczak, A., Bartelmus, G., Burghardt, A., Rotkegel, A., & Sarzyński, R. (2018). Experiments and modelling of a biotrickling filter (BTF) for removal of styrene from airstreams. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 93(9), 2659–2670. doi:10.1002/jctb.5620.
- [5] Gąszczak, A., Bartelmus, G., Burghardt, A., Rotkegel, A. (2019) Experiments and modelling of biodegradation process in trickle-bed bioreactor (TBB): analysis of two-substrate model (TSM) parametric sensitivity (w druku).
- [6] Greń, I., Gąszczak, A., Szczyrba, E., & Łabużek, S. (2009). Enrichment, isolation and susceptibility profile of the growth substrate of bacterial strains able to degrade vinyl acetate. *Polish Journal of Environmental Studies*, 18(3), 383–390.
- [7] Shareefdeen Z, & Baltzis B. C., (1994). Biofiltration of toluene vapor under steady-state and transient conditions: Theory and experimental results. *Chemical Engineering Science*, 49(24), 4347–4360. doi:10.1016/S0009-2509(05)80026-0.
- [8] Mpanias, C. J., & Baltzis, B. C. (1998). An experimental and modeling study on the removal of monochlorobenzene vapor in biotrickling filters. *Biotechnology and Bioengineering*, 59(3), 328–343. doi:10.1002/(SICI)1097-0290(19980805)59:3<328::AID-BIT9>3.0.CO;2-D.
- [9] Hekmat, D., & Vortmeyer, D. (1994). Modelling of biodegradation processes in trickle-bed bioreactors. *Chemical Engineering Science*, 49(24), 4327–4345. doi:10.1016/S0009-2509(05)80025-9.
- [10] Diks, R. M. M., & Ottengraf, S. P. P. (1991). Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter. (part I). *Bioprocess Engineering*, 6(3), 93–99. doi:10.1007/BF00369061.
- [11] Diks, R. M. M., & Ottengraf, S. P. P. (1991). Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter. (part II). *Bioprocess Engineering*, 6(4), 131–140. doi:10.1007/BF00369249.
- [12] Baltzis, B. C., Mpanias, C.J., & Bhattacharya, S. (2001). Modeling the removal of VOC mixtures in biotrickling filters. *Biotechnology and Bioengineering*, 72, 389–401. doi:10.1002/1097-0290(20000220)72:4<389::AID-BIT1001>3.0.CO;2-#.
- [13] Liao, Q., Tian, X., Chen, R., & Zhu, X. (2008). Mathematical model for gas-liquid two-phase flow and biodegradation of a low concentration volatile organic compound (VOC) in a trickling biofilter. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(7-8), 1780–1792. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.07.007.

- [14] Liao, Q., Tian, X., Zhu, X., Chen, R., & Wang, Y. Z. (2008). Measurements and modeling of heat generation in a trickling biofilter for biodegradation of a low concentration volatile organic compound (VOC). *Chemical Engineering Journal*, 140(1-3), 221–234. doi:10.1016/j.cej.2007.09.043.
- [15] Gaśczak, A., Bartelmus, G., Greń, I., & Janecki, D. (2018). Kinetics of vinyl acetate biodegradation by *Pseudomonas fluorescens* PCM 2123. *Society of Ecological Chemistry and Engineering*, 25(3), 487–502. doi:https://doi.org/10.1515/eces-2018-33.
- [16] Fan, L.-S., Leyva-Ramos, R., Wisecarver, K. D., & Zehner, B. J. (1990). Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube three-phase fluidized-bed bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 35(3), 279–286. doi:10.1002/bit.260350309
- [17] Bartelmus, G., Kasperczyk, D., Jaroszyński M. (2009). Investigation of mass transfer in the liquid and gas phase for polypropylene Ralu rings. *Scientific Papers of the Institute of Polish Academy of Sciences* 13, 43-56.
- [18] Maćkowiak, J. (2011). Model for the prediction of liquid phase mass transfer of random packed columns for gas-liquid systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(8), 1308–1320. doi:10.1016/j.cherd.2011.01.021.
- [19] Haynes HW. Jr. (1986) An explicit approximation for the effectiveness factor in porous heterogeneous catalysts. *Chemical Engineering Science*, 41, 412-415.
- [20] Burghardt A., Kubaczka A. (1996) Generalization of the effectiveness factor for any shape of a catalyst pellet. *Chemical and Process Engineering*, 35, 65-74.

AGNIESZKA GAŚCZAK, GRAŻYNA BARTELMUS, MIECZYŚLAW JAROSZYŃSKI, ANDRZEJ BURGHARDT

#### MODELLING OF THE PROCESS OF AIR PURIFICATION FROM VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS; THE ONE-SUBSTRATE MODELS

The effectiveness of the air bio-purification process from vinyl acetate carried out in a pilot-scale trickle-bed bioreactor (TBB) was investigated. The bioreactor operated with co-current downward flow of contaminated air and mineral salt medium through the packing covered with a thin layer of microorganisms (*Pseudomonas fluorescens* PBM 2123 strain from the Polish Collection, Wrocław). The experimental installation operated in a continuous system for about 115 days (operational parameters:  $V_g^* = 100-150 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ ;  $V_L^* = 5-7 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ ;  $C_v^0 = 0.39-1.46 \text{ gm}^{-3}$ ; EBRT = 38.64- 62.15 s). The results of experiments confirmed high efficiency of the process (RE = 83-97 %).

The experimental database, created for a wide range of changes in process parameters, was then exploited to validate the two mathematical one-substrate models of the investigated process, marked as OSM1 and OSM2. Both proposed models approximate experimental data with satisfactory accuracy, however, taking into account the computation time and simple computation procedure, the model marked as OSM 2 was recommended as a practical tool for design and operation of industrial TBB.

*Received: 12.11.2019*

*Accepted: 3.12.2019*