

## МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ БІОЛОГІЧНОГО ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ПІДЗЕМНИХ ВОД В КОНТАКТНОМУ ЗАВАНТАЖЕННІ БІОРЕАКТОРІВ

Олександр Квартенко<sup>1</sup>, Ігор Присяжнюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний університет водного господарства та природокористування,  
вул. Соборна 11, м. Рівне, Україна, 33028

<sup>1</sup> докт. техн. наук, доцент, o.m.kvartenko@nuwm.edu.ua, orcid.org/0000-0001-5634-1128

<sup>2</sup>Рівненський державний гуманітарний університет, вул. С.Бандери, 31, м. Рівне, Україна, 33000

<sup>2</sup>канд.техн. наук, доцент, igorpri79@gmail.com, orcid.org/0000-0003-4531-1788

DOI: 10.32347/2524-0021.2022.41.19-30

**Анотація.** Проведений аналіз сучасних біотехнологій в галузі очищення підземних вод показав, що одним із трендів є розвиток напрямку біологічного знезалізнення, який має не тільки тривалу історію та фундаментальність досліджень фізіології, ультраструктури та механізмів життєдіяльності феробактерій, але й широке впровадження методу на станціях водопідготовки в країнах Європи, Австралії, Канади, США, Японії. Впровадження сучасного технологічного обладнання на таких станціях викликає потребу в необхідності прогнозування їх роботи використовуючи методи математичного моделювання процесів із їх подальшою комп'ютерною реалізацією. В роботі наведено короткий аналіз існуючих математичних моделей, більшість з яких базується на кінетиці ферментативних реакцій та представлено у вигляді модифікацій рівнянь Міхаеліса-Ментен та Моно. Незважаючи на велику кількість досліджень за даною тематикою, до цього часу не існує комплексної моделі, яка б враховувала всі процеси які відбуваються в контактному завантаженні біореакторів при біологічному знезалізненні підземних вод, на відміну від фізико-хімічного механізму в процесі фільтрування до якого розроблені сучасні багатокомпонентні математичні моделі.

Метою роботи є розробка математичної моделі кінетики процесу біологічного знезалізнення підземних вод в біореакторах та перевірка її комп'ютерної реалізації з даними експериментальних досліджень. Математична модель представлена задачею Коші для нелінійної системи диференціальних рівнянь в частинних похідних першого порядку. Система задачі Коші складається з п'яти рівнянь з п'ятьма невідомими функціями, які описують розподіл концентрацій катіонів феруму, бактерій, а також, матриксних структур в двох фазах як у просторі, так і у часі. В моделі враховано зворотний вплив характеристик процесу, зокрема концентрації матриксних структур в міжпоровому просторі, а також характеристик середовища за допомогою коефіцієнтів масообміну та пористості. Модель дозволяє прогнозувати зміну ефективності очищення в залежності від тривалості фільтроциклу, швидкості фільтрування, концентрації  $Fe^{2+}$ , вмісту залізобактерій та їх матриксних структур в міжпоровому просторі, визначати оптимальний час роботи біореактора між промивками.

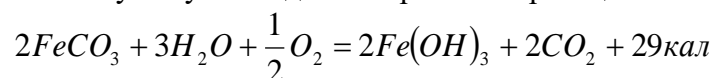
**Ключові слова:** математична модель біологічного знезалізнення, метод характеристик, матриксні структури, залізобактерії *Gallionella*

### ВСТУП

Початок розвитку біотехнологій в галузі очищення підземних вод для систем господарсько-питного водопостачання припадає на другу половину 70-х років ХХ століття. Хоча викопні залізобактерії роду *Gallionella* були вперше виявлені в охристих корисних

копалинах Еренбергом ще у 1836 році [1]. Перші ж дослідження в яких було надано опис морфології та циклу розвитку цих мікроорганізмів були опубліковані у 1924 році М.Г. Холодним [2]. Відповідно до даних досліджень [2, 3, 4], залізобактерії роду *Gallionella* використовують енергію

окиснення карбонату заліза для асиміляції диоксиду карбону, який виступає у вигляді



Дана реакція супроводжується виділенням енергії в кількості 125 г-кал на 1 г окисненої солі  $FeCO_3$ . За рахунок цієї енергії в клітинах *Gallionella* і відбувається вся робота, необхідна для розпаду карбон (IV) оксиду ( $CO_2$ ) та синтезу органічної речовини клітини [3, 4]. Встановлено, що для синтезу 1 г клітинної біомаси мікроорганізму необхідно виділити 500 г гідроксиду заліза [3]. Вивченню фізіології, геноміки, процесів масообміну та швидкості біохімічного окиснення сполук заліза бактеріями *Gallionella* присвячено велику кількість досліджень [4, 5, 6, 7]. Вивчені ареали їх поширення якими зазвичай є різноманітні слабокислі ґрунти та водне середовище в присутності мінімальних концентрацій гідрокарбонату заліза (від 0,1 мг/дм<sup>3</sup>) [8].

Бактерії роду *Gallionella* розвиваються в мікроаерофільних умовах з концентрацією розчиненого кисню від 0,1 до 3,0 мг/дм<sup>3</sup>,  $t = 8 - 16$  °C,  $pH = 5,5 - 7,5$  та  $Eh = 100 - 300$  мВ, концентраціях  $Fe^{2+}$  від 1,0 до 30 мг/дм<sup>3</sup>. Інші речовини, такі як диоксиду карбону, азот, фосфати зазвичай присутні у достатньо високих концентраціях в підземних водах і не виступають у ролі інгібіторів для розвитку хемолітоавтотрофних мікроорганізмів роду *Gallionella*. Це підтверджено широким ареалом їх розповсюдження у підземних водах більш ніж 156 країн світу.

Перші дані щодо можливості використання залізобактерій на водоочисних станціях були наведені у 1952 році Танімото, який описав процес видалення Fe (II) на повільних піщаних фільтрах у м. Tadotsuco, Кагава, Японія [9]. Перші сучасні системи біологічного знезалізнення підземних вод в Європі, з використанням швидких піщаних фільтрів, були розроблені та впроваджені в Ельзасі у 80-х роках ХХ сторіччя [10]. Пізніше цей метод був упроваджений на очисних спорудах більш ніж як у 100 населених пунктів із продуктивністю від 20 до 2200 м<sup>3</sup>/год. Перші станції біологічного знезалізнення у Великій Британії та США були

джерела карбону відповідно до наступного рівняння реакції:

змонтовані відповідно у 1987 та 1996 роках [11,12]. В Японії в м. Yamato-Koriyama в 2001 році була побудована станція біологічного знезалізнення в складі біореактора із завантаженням із поліефірного волокна та швидких піщаних фільтрів із швидкістю фільтрування 15 м/год [8]. В Україні роботи з дослідження та впровадження біологічного методу знезалізнення почалися в 70-х роках ХХ сторіччя на кафедрі водопостачання та бурової справи УПВГ (НУВГП) під керівництвом професора М.А. Сафонова [14].

Зважаючи на широке впровадження в сучасних умовах технології біологічного знезалізнення підземних вод виникла необхідність в прогнозуванні роботи водоочисних станцій, за допомогою моделювання кінетики процесу видалення сполук заліза в біореакторах та створення її комп'ютерної реалізації, яка дозволить прогнозувати зміну ефективності очищення та тривалості фільтроциклу, в залежності від швидкості фільтрування, концентрації іонів  $Fe^{2+}$ , кисню, вмісту залізобактерій та їх матричних структур в міжпоровому просторі контактного завантаження, інтенсивності промивки.

## АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПУБЛІКАЦІЙ

Проведений аналітичний огляд [15–17] свідчить, що при теоретичному вирішенні проблеми вилучення із нейтральних вод катіонів  $Fe^{2+}$  використовувався, в основному, класичний метод, заснований на вивченні закономірності їх вилучення за фізико-хімічним механізмом в процесі фільтрування. В теоретичних дослідженнях не враховувалася роль біологічного фактору, який існує при очищенні слабокислих та біля-нейтральних підземних вод. Дослідженню зазначеного фактору присвячені роботи [18–24].

В роботі [18] авторами представлена кінетична модель окиснення  $Fe^{2+}$ , із урахуванням гомогенного окиснення, абіотичного гетерогенного каталізу, біологічного процесу окиснення та інших механізмів:

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = \left\{ k_0 [Fe^{2+}] + k_1 [Fe(OH)^+] + k_2 [Fe(OH)_2] \right\} pO_2 + k_3' A \cdot \left[ \frac{Fe(II) \cdot [OH^-]^2 \cdot pO_2}{+ k_4 [Bacteria] \cdot [Fe(II) \cdot [OH^-]^2] pO_2 + Rother} \right] \quad (1)$$

де  $k_0 - k_2$  – константи швидкості реакцій першого порядку в гомогенному середовищі, з поправкою на присутність ліганд і каталізаторів, які діють у процесі гомогенного окиснення ( $c^{-1}atm^{-1}$ );  $k_3'$  – загальна константа швидкості гетерогенних абіотичних процесів ( $c^{-1}atm^{-1}$ );  $A$  – площа на якій відбувається абіотичне окиснення,  $m^2$ ;  $k_4$  – константа швидкості реакції для деяких бактерій;  $[Bacteria]$  – концентрація бактерій (кл/л);  $Rother$  – швидкість окиснення пов'язана з процесами, які не є явними.

В роботі [19] представлена модель біомінералізації сполук заліза клітинами *Gallionella*, іммобілізованими на контактному завантаженні біореактора. Наведена комплексна схема активації процесів внутрішньоклітинного метаболізму бактерій свідчить про можливість підвищення енергетичної потужності відновленого пентозофосфатного циклу, прискорення циклів метаболізму та швидкості перекачування електронів через ферментативну систему клітини, що в свою чергу приводить до прискорення ферментативного окиснення іонів  $Fe^{2+}$  на поверхні клітини з кінцевим утворенням матричних структур біомінералів та підвищення ефективності роботи біореакторів.

Найбільша кількість кінетичних моделей розроблена для процесу окиснення двовалентного заліза ацидофільними хемолітотрофними мікроорганізмами. Більшість з яких базується на кінетиці ферментативних реакцій та представлених у вигляді модифікацій рівнянь Міхаеліса-Ментен та Моно. В роботах [20, 21] представлені моделі процесів окиснення  $Fe^{2+}$ , з урахуванням процесу інгібування. В основу наведених в моделях рівнянь закладено математичні вирази швидкостей росту бактерій (2) та окиснення субстрату (3):

$$\frac{dX}{dt} = Y \left( -\frac{dS}{dt} \right) - bX, \quad (2)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{q_m X S}{K_S + S}, \quad (3)$$

де  $dX/dt$  – швидкість росту бактерій;  $dS/dt$  – швидкість окиснення субстрата;  $S$  – концентрація субстрата;  $X$  – концентрація біомаси клітин;  $Y$  – економічний коефіцієнт;  $q_m$  – максимальна питома швидкість окиснення субстрата;  $K_S$  – константа напівнасичення

Незважаючи на велику кількість досліджень за даною тематикою, до цього часу не існує комплексної моделі, яка б враховувала всі процеси які відбуваються в контактному завантаженні біореакторів при біологічному знезалізненні [20-24]. Так, в роботі [22] представлена кінетична модель біологічного окиснення катіонів  $Fe^{2+}$  при низьких значеннях рН ацидофільними феробактеріями. В якості реактора розглядається хемостат, який працює як проточний реактор повного змішування. Умови застосування моделі:  $T < 20$  °C, рН 2,1 – 4,2; концентрація  $Fe^{2+}$  від 80 до 2400 мг/дм<sup>3</sup>, тривалість роботи реактора до 6 годин. Для моделювання кінетики окиснення катіонів  $Fe^{2+}$  автори використали рівняння Моно:

$$R_{Fe(II)} = k_{bio}^* \left( \frac{[H^+]}{K_{H^+} + [H^+]} \right) \left( \frac{[Fe(II)]}{K_{Fe(II)} + [Fe(II)]} \right), \quad (4)$$

де  $k_{bio}^*$  – константа швидкості реакції;  $K_{H^+}$  – коефіцієнт напівнасичення відносно  $H^+$ ;  $K_{Fe(II)}$  – коефіцієнт напівнасичення відносно розчиненого  $Fe(II)$ ;  $K_{H^+}$  – визначали з рН-серії експериментів;  $K_{Fe(II)}$  – визначали з серії  $Fe(II)$  експериментів.  $k_{bio}^*$  – визначається з усіх експериментів у біореакторі з використанням попередньо визначених значень  $K_{H^+}$  та  $K_{Fe(II)}$  [22].

Модель враховує лише обмежену кількість факторів впливу: величину рН та концентрацію катіонів  $Fe^{2+}$  у вихідній воді. Інші, важливі на наш погляд, фактори: вихідні концентрації біомаси, розчиненого кисню, приріст біомаси в результаті роботи реактора враховані не були. Сукупний ефект цих та інших параметрів було включено до загальної константи швидкості  $K_{bio}$ .

В роботі [23] розглядається порівняльний ефект роботи двох ерліфтних та одного

біоплівкового біореактора з нерухомим шаром бактерій *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Біореактори працювали в проточному режимі протягом 120 діб. Відмічено що на ерліфтних реакторах 95% ефект очистки було досягнуто лише через 40 діб після їх пуску в роботу. Тоді, як на біоплівковому реакторі цей час було скорочено до 10 діб. Для опису кінетики процесу автори використали рівняння моделі Джонса – Келлі:

$$-r_{Fe^{2+}} = \frac{k[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}] + K_m \left(1 + \frac{Fe^{3+}}{K_i}\right)}, \quad (5)$$

де  $r_{Fe^{2+}}$  – загальна швидкість окислення двовалентного заліза [mol/(Lh)],  $[Fe^{2+}]$  – концентрація катіонів заліза [mol/L],  $k_m$  – максимальна швидкість окислення [mol/(L h)],  $K_m$  – константою

$$V_L \frac{dC_{FeNI}}{dt} = Q(C_{FeNI-1} - C_{FeNI}) - V_{LK^{*phys}} C_{FeNI} - V_B \frac{1}{Y_{Fe}} \frac{\mu_{max} C_{Fe,NI}}{K_S + C_{Fe,NI}}, \quad (6)$$

де  $C_{Fe}$  – концентрація заліза;  $V_L$  – об'єм рідини в кожному відсіку;  $Q$  – об'ємна швидкість потоку;  $C_{FeNI}$  – загальна концентрація розчинного заліза в  $N_{ith}$  – му відсіку;  $K^{*phys}$  – кінетична константа першого порядку для фільтра, яка також включає каталітичний ефект окиснення двовалентного заліза;  $\mu_{max}$  – максимальна швидкість росту залізобактерій;  $Y_{Fe}$  – коефіцієнт приросту біомаси від окисненого заліза;  $K_S$  – константа насичення

Модель дозволяє прогнозувати кінетику окиснення сполук  $Fe^{2+}$  у фільтруючому завантаженні. Однак слід зауважити, що при розробці моделі авторами не враховано розвиток популяцій бактерій, формування матриксних структур з їх подальшим впливом на процес знезалізнення. Причиною цього можуть бути об'єктивні труднощі, пов'язані з визначенням концентрації біомаси по глибині контактного завантаження біореактора. Відсутнім є також і врахування взаємного впливу основних характеристик процесу, що не дозволяє більш точно спрогнозувати час ефективної роботи біореактора, а також отримати розподіл концентрацій основних складових процесу по шарах контактного завантаження.

спорідненості до субстрату [mol/L],  $K_i$  – константа інгібування продуктами  $Fe^{3+}$

В роботі [24] авторами проводилися дослідження на пілотних установках крапельних біореакторів із змішаною культурою ферробактерій. Параметри вихідної води:  $Fe^{2+}$  1-4 мг/дм<sup>3</sup>, рН 7-7,5; Eh 300-400 мВ, концентрація розчиненого кисню 7-8 мг/дм<sup>3</sup>. Питома поверхня контактного завантаження 13,85 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. Швидкість руху потоку становила 7 м/год. Розроблена авторами модель описує процес комбінованого фізико-хімічного та біологічного знезалізнення води. При розробці моделі було використане припущення щодо псевдо-встановленого стану в певних інтервалах часу. Рівняння масового балансу системи яке описує процес комбінованого фізико-хімічного та біологічного знезалізнення води має наступний вигляд:

Все це дає підстави стверджувати, що на даний час не до кінця вирішеними залишаються питання моделювання процесів біологічного знезалізнення в контактному завантаженні біореакторів. Зокрема, не тільки визначення оптимального часу роботи біореактора між промивками, але і визначення ефективності очищення по глибині контактного завантаження, під впливом ряду супутніх факторів (бактеріальна складова, матриксних структур, додаткового джерела неорганічного вуглецю, тощо).

**Метою роботи** є розробка математичної моделі кінетики процесу очищення підземних залізовмісних вод в біореакторах та перевірка її комп'ютерної реалізації з даними експериментальних досліджень проведених на пілотній установці яка була змонтована на станції очищення води м. Березне.

### МАТЕРІАЛИ ТА ОБЛАДНАННЯ, ЩО ВИКОРИСТОВУВАЛИСЯ В ЕКСПЕРИМЕНТІ

В якості досліджуваного середовища виступали природні підземні води м. Березне Рівненської області України. Параметри

якості досліджуваної води становили: концентрація сполук Fe(II) 1,6 – 2,4 мг/дм<sup>3</sup>, величини гідрокарбонатної лужності 2,0 – 3,8 ммоль/дм<sup>3</sup>, перманганатної окисності 3,5 – 4,0 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, рН 7,0 – 7,2; концентрації феробактерій 10<sup>3</sup> – 10<sup>4</sup> кл/см<sup>3</sup>. Дослідження проводилися на установці висотою 3500 мм, діаметр секції біореактора 219 мм. В якості робочого завантаження використовувався пінополістирол крупністю гранул 2–6 мм висотою 1300 мм.

Фізико-хімічні показники визначали за стандартними методиками в сертифікованій гідрохімічній лабораторії кафедри водопостачання, водовідведення та бурової справи Національного університету водного господарства та природокористування (Україна). Мікробіологічні дослідження проводили в акредитованій в системі ISO 17025:2006 бактеріологічній лабораторії ДУ «Рівненський

обласний лабораторний центр МОЗ України».

**Матеріали та методи моделювання процесу очищення води в біореакторі.** Модель базується на сучасних теоретичних та мікробіологічних дослідженнях процесу біохімічного знезалізнення, представлених в роботах [2, 3, 4, 7]. В запропонованій моделі основна увага спрямована на розвиток концепції кінетики біохімічного очищення підземних вод. Спираючись на дані концепції, розробляється кінетична модель, яка має враховувати основні явища та механізми при біохімічному очищенні підземних вод від сполук феруму.

### ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Математична модель представлена задачею Коші для нелінійної системи диференціальних рівнянь в частинних похідних першого порядку:

$$V = -\theta(M)gradP; \quad (7)$$

$$\sigma(M) \frac{\partial B}{\partial t} = W(x,t)B - v(x) \frac{\partial B}{\partial x} - \gamma(x,t)H(x,t) - \chi B; \quad (8)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = W(x,t)U + \gamma(x,t) \cdot H(x,t) - \chi U \quad (9)$$

$$\sigma(M) \frac{\partial F}{\partial t} = -v(x) \frac{\partial F}{\partial x} - \beta_1 W(x,t)B - \beta_2 W(x,t)U - R_{chem}; \quad (10)$$

$$\sigma(M) \frac{\partial S}{\partial t} = -v(x) \frac{\partial S}{\partial x} - k_1 S + H^*(x,t) + \eta_1 W(x,t)B; \quad (11)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = k_1 S - H^*(x,t) + \eta_2 W(x,t)U. \quad (12)$$

Початкові та граничні умови для рівнянь (8-12):

$$B(x,t)|_{t=0} = B_0^0(x); \quad F(x,t)|_{t=0} = F_0^0(x); \quad S(x,t)|_{t=0} = S_0^0(x);$$

$$B(x,t)|_{x=0} = B_s(t); \quad F(x,t)|_{x=0} = F_s(t); \quad S(x,t)|_{x=0} = S_s(t);$$

$$U(x,t)|_{t=0} = U_0^0(x); \quad M(x,t)|_{t=0} = M_0^0(x).$$

де  $x \in (0, l)$  – висота робочої частини біореактора, м;  $t \in (0, T)$  де  $T$  – час ефективної роботи біореактора, визначається в процесі розв’язання задачі і рівний часу при якому досягається максимальна брудонасиченість біореактора.

Перша складова рівняння (8)  $W$  – швидкість росту мікроорганізмів згідно рівняння Моно:

$$W(x,t) = \frac{\mu_{max} F(x,t)}{(F(x,t) + K_F)}, \quad (13)$$

де  $\mu_{max}$  – максимальна питома швидкість росту мікроорганізмів, год<sup>-1</sup>;  $F(x,t)$  – концентрація двовалентного заліза у вихідній воді, г/м<sup>3</sup>;  $K_F$  – константа насичення, г/м<sup>3</sup>.

Функція  $H(x,t)$ , яка встановлює зв’язок між біомасою бактерій в одиниці об’єму вихідної води  $B(x,t)$ , середньою біомасою бактерій  $U(x,t)$  на поверхні зерен контактного завантаження та матричних структур у міжпорівному просторі [25, 26]:

$$H(x,t) = \begin{cases} B(x,t), & \text{якщо } B(x,t) < B^{**} - U(x,t), \\ B^{**} - U(x,t), & \text{якщо } B(x,t) \geq B^{**} - U(x,t), \end{cases}$$

Функція  $H^*(x,t)$  забезпечує перехід матриксу із стаціонарного стану в динамічний з урахуванням граничного насичення матриксу:

$$H^*(x,t) = \begin{cases} k_2 \cdot M(x,t), & \text{якщо } M(x,t) < M_*^*, \\ k_2 \cdot (M(x,t) - M_*^*), & \text{якщо } M(x,t) \geq M_*^*, \end{cases}$$

де  $M_*^*$  – максимальна концентрація матриксу в біореакторі, г/м<sup>3</sup> (максимальна брудомісткість);  $M$  – загальна концентрація матриксу в біореакторі в момент часу який розглядається, г/м<sup>3</sup>;  $B$  – середня величина біомаси феробактерій в одиниці об'єму вихідної води, яка проходить через біореактор, г/м<sup>3</sup>;  $U$  – середня величина біомаси феробактерій іммобілізованих на поверхні первинної стаціонарної оболонки контактної завантаження та матриксних структур в міжпоровому просторі, г/м<sup>3</sup>;  $B^{**}$  – гранична величина біомаси бактерій в матриксних структурах біореактора, г/м<sup>3</sup>.

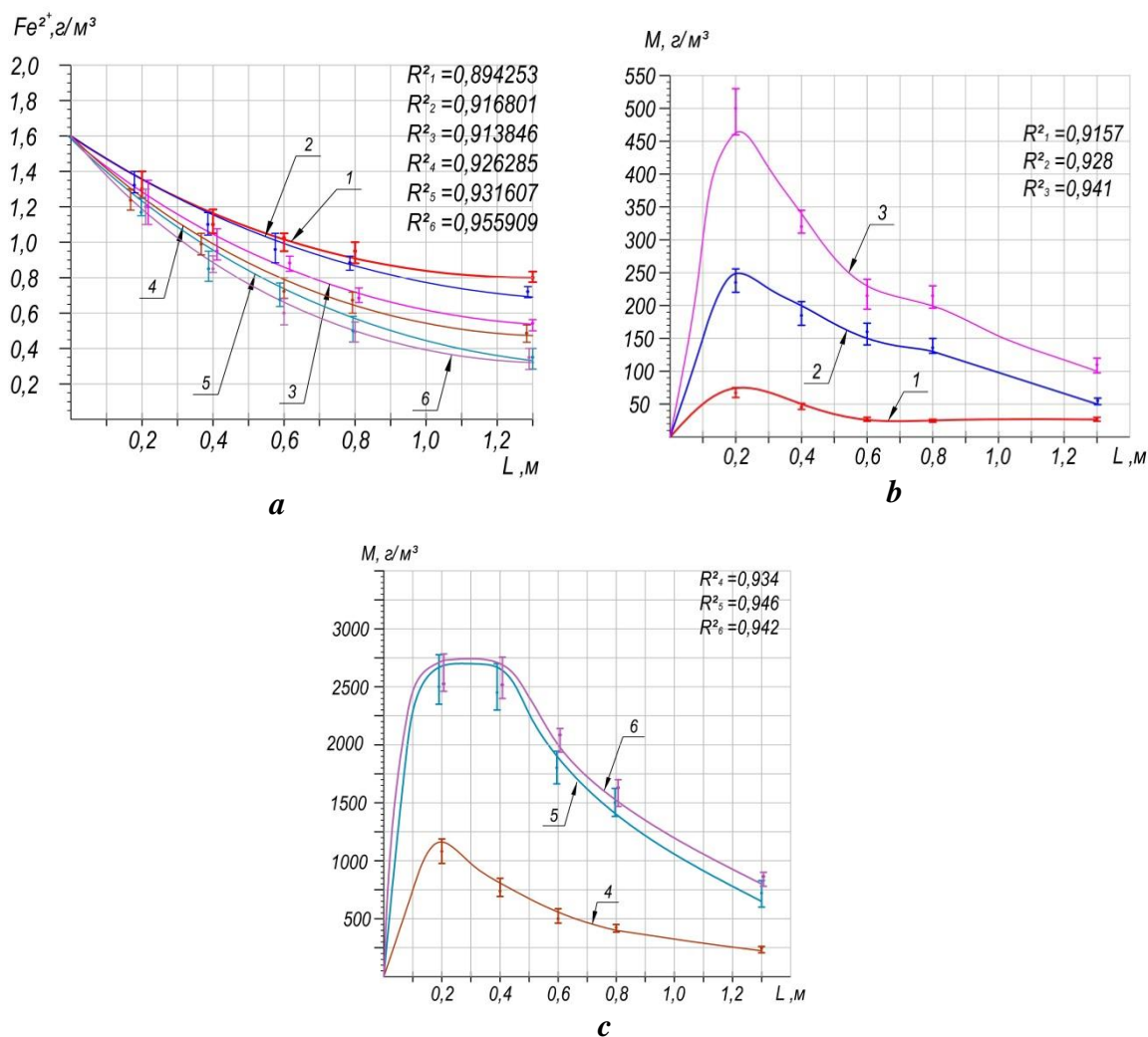
Інші складові рівнянь а також алгоритм розв'язання поставленої задачі наведено в роботі [27]. При побудові моделі були використані як технологічні (максимальна брудомісткість (2,6 кг/м<sup>3</sup>), гранична величина біомаси бактерій в матриксних структурах (9,5 г/м<sup>3</sup>), максимальна питома швидкість їх росту (0,17–0,18 год<sup>-1</sup>), коефіцієнт насичення (0,65–0,7 г/м<sup>3</sup>), швидкість потоку в діапазоні 5–20 м/год), так і конструктивні параметри (висота контактної завантаження біореактора 1,3 м).

**Результати числових розрахунків.** На основі отриманих алгоритмів розв'язування модельної задачі складено програму в середовищі Mathcad для комп'ютерної реалізації та проведення відповідних розрахунків. При

цьому враховано зміни концентрацій бактерій, матриксних структур біомінералів, дво-валентного заліза, на основі яких є можливим прогнозування часу роботи біореактору між промивками контактної завантаження.

Числовий розв'язок моделі наведено для наступних умов:  $V = 10$  м/год; максимальна концентрація бактерій  $B_*^* = 9,5$  г/м<sup>3</sup>;  $\mu_{\max} = 0,17$  год<sup>-1</sup>;  $\lambda = 10^{-6}$  год<sup>-1</sup>;  $K_F = 0,70$  г/м<sup>3</sup>;  $F_0^0(x) = 1,6$  г/м<sup>3</sup>;  $F_*(t) = 1,6$  г/м<sup>3</sup>;  $B_0^0(x) = 0,001$  г/м<sup>3</sup>;  $B_*(t) = 0,001$  г/м<sup>3</sup>;  $\beta_1 = \beta_2 = 279$ ;  $\eta_1 = \eta_2 = 530$ ;  $U_0^0(x) = 0,1$  г/м<sup>3</sup>;  $S_*(t) = 0$  г/м<sup>3</sup>;  $S_0^0(x) = 0$  г/м<sup>3</sup>;  $k_1 = 0,78$  год<sup>-1</sup>;  $\gamma = 0,66$  год<sup>-1</sup>;  $M_0^0(x) = 10$  г/м<sup>3</sup>;  $k_2 = 0,1$  год<sup>-1</sup>;  $k_3 = 0,9$  год<sup>-1</sup>;  $M_*^* = 2,65$  кг/м<sup>3</sup>.

Комп'ютерна реалізація моделі дозволяє прогнозувати зміну у часі за глибиною контактної завантаження ефективності очищення (рис. 1 *a*), величин біомаси бактерій, які розвиваються на матриксних структурах (рис. 2 *d*) та біомаси бактерій, які рухаються з потоком води (рис. 2 *e*), маси стаціонарних (рис. 1 *b, c*) та рухомих матриксних структур в одиниці об'єму (рис. 2 *f*), визначати тривалість ефективної роботи очисної споруди між промивками. Суцільними лініями представлено результати чисельних розрахунків. Наведені ж діапазони досліджуваних параметрів отримані в результаті проведених експериментальних досліджень у виробничих умовах на пілотній установці. Із розгляду результатів теоретичних та експериментальних досліджень (рис. 1, 2) видно, що по мірі поступового накопичення біомаси у верхніх шарах контактної завантаження (рис. 2 *d, e*) відбувається підвищення інтенсивності окиснення Fe<sup>2+</sup> (рис. 1 *a*) з утворенням та накопиченням відповідної кількості нерухомого матриксу в міжпоровому просторі (рис. 1 *b, c*).

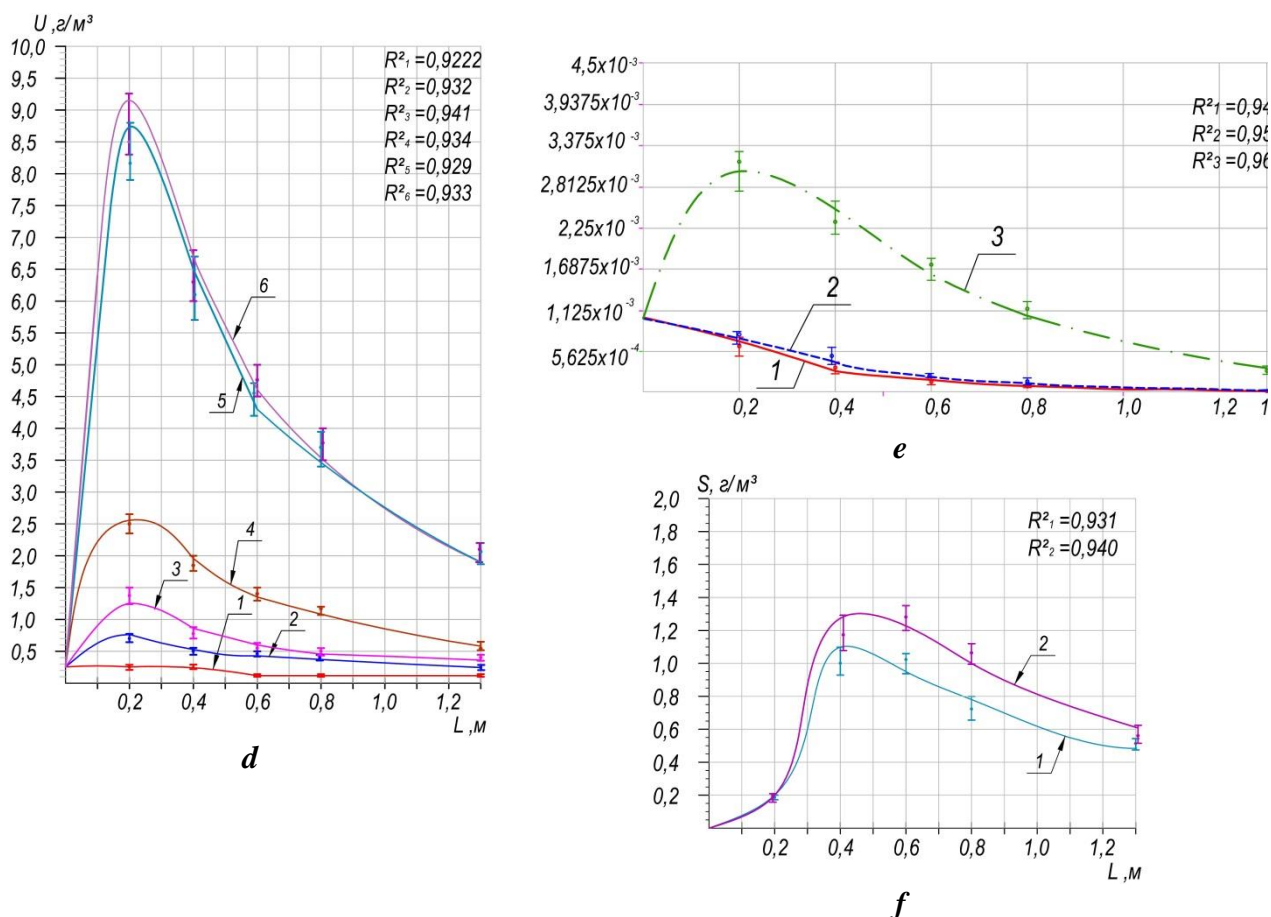


**Рис. 1.** Розподіл шуканих величин параметрів по глибині контактної завантаження, отриманих в результаті теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень: **a)** концентрацій катіонів  $Fe^{2+}$ ; **b, c)** маси матричних структур в міжпоровому просторі в одиниці об'єму в наступні моменти часу від початку процесу очищення: 1 – 4 год; 2 – 16 год; 3 – 24 год; 4 – 48 год; 5 – 143 год; 6 – 150 год

**Fig. 1.** Distribution of the required values of the parameters by the depth of the contact load, obtained as a result of theoretical calculations and experimental studies: **a)** concentrations of  $Fe^{2+}$  cations; **b, c)** the mass of matrix structures in the interporous space per unit volume at the following points in time from the beginning of the purification process: 1 – 4 hours; 2 – 16 hours; 3 – 24 hours; 4 – 48 hours; 5 – 143 hours; 6 – 150 hours

Найбільший приріст біомаси на матричних структурах відзначався на проміжку глибин від 0,2 до 0,4 м, що відповідало проходженню інтенсивних процесів окиснення  $Fe^{2+}$  та утворення «стаціонарних» матричних структур. Із часом, по глибині контактної завантаження, відбувалося поступове зниження концентрації активних мікроорганізмів, що пояснюється рядом факторів: зменшенням концентрації іонів  $Fe^{2+}$ , які є

постачальниками електронів до дихального ланцюга *Gallionella* [7], а також концентрацій розчиненого кисню та неорганічного карбону, необхідного для побудови клітинної біомаси. В результаті чого відбувалося поступове гальмування процесів окиснення йонів  $Fe^{2+}$  із практичним виходом на плато на глибинах 0,8 – 1,3 м (рис. 1 **a**).



**Рис. 2.** Розподіл шуканих величин параметрів по глибині контактної завантаження, отриманих в результаті теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень: **d)** біомаса в міжпоровому просторі в одиниці об'єму: 1 – 4 год; 2 – 16 год; 3 – 24 год; 4 – 48 год; 5 – 143 год; 6 – 150 год; **e)** розподіл незакріплених мікроорганізмів в міжпоровому просторі в одиниці об'єму: 1 – 24 год; 2 – 48 год; 3 – 143 год; **f)** рухомих матричних структур: 1 – 143 год; 2 – 150 год

**Fig. 2.** Distribution of the required values of the parameters by the depth of the contact load, obtained as a result of theoretical calculations and experimental studies: **d)** biomass in the inter porous space per unit volume at the following points in time from the beginning of the purification process: 1 – 4 hours; 2 – 16 hours; 3 – 24 hours; 4 – 48 hours; 5 – 143 hours; 6 – 150 hours; **e)** distribution of unattached microorganisms in the inter pore space per unit volume: 1 – 24 hours; 2 – 48 hours; 3 – 143 hours; **f)** moving matrix structures: 1 – 143 hours; 2 – 150 hours

Одночасно із цим, протягом всього терміну роботи біореактора, спостерігалось поступове заповнення його міжпорового простору матричними структурами. Причому, із часом відбувалося збільшенням концентрацій матричних структур на кожній і досліджуваних ділянках (рис. 1 **b, c**).

Крім того слід відзначити вплив незакріплених бактерій (рис. 2 **e**), а також рухомої частини матричних структур (рис. 1 **c**) на роботу біореакторів, здебільш у години які передують його промивці. Максимальна

величина рухомого матриксу, у розглянутому прикладі, знаходилася на глибині 0,4 м, тобто глибині на якій спостерігалось накопичення «стаціонарного» матриксу концентрацією яка приблизно дорівнювала максимально можливій брудомісткості (рис. 1 **c**). При досягненні якої спостерігається відрив та транспортування матриксу до нижніх шарів. Застосування крупногранульного пінополієструлу дозволяє збільшувати глибину накопичення матричних структур до 60 –



80 см із поступовим заповненням міжпорового простору.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблена багатокomпонентна математична модель процесу біологічного очищення підземних вод від сполук феруму. Встановлено, що найбільший приріст біомаси відзначався на проміжку глибин від 0,2 до 0,4 м, що відповідало проходженню інтенсивних процесів окиснення  $Fe^{2+}$  та утворення «стаціонарних» матриксних структур. Відзначено, що із часом по глибині контактного завантаження відбувалося поступове зниження концентрації активних мікроорганізмів, що пояснювалося зменшенням концентрації іонів  $Fe^{2+}$ , які є постачальниками електронів до дихального ланцюга бактерій *Gallionella*, розчиненого кисню та неорганічного вуглецю, необхідного для побудови клітинної біомаси. В результаті цього відбувалося поступове гальмування процесів окиснення йонів  $Fe^{2+}$  із практичним виходом на плато на глибинах 0,8–1,3 м.

2. В результаті комп'ютерної реалізації моделі та проведених числових експериментів встановлено час ефективної роботи біореактора між промивками (до 9 діб), а також оптимальну висоту контактного завантаження (1,2 м), розподіл концентрацій складових процесу в середині контактного завантаження біореактора. На основі цього встановлено, що основне навантаження припадає на його верхні шари (0,2–0,6 м).

## ЛІТЕРАТУРА

1. **Ehrenberg, C. G.** Vorläufige Mitteilungen über das wirkliche Vorkommen fossiler Infusorien und ihre grosse Verbreitung // *Annalen Der Physik Und Chemie*, 1836, 114(5). 213-227. <https://doi.org/10.1002/andp.18361140520>
2. **Cholodny, N. G.** Auf Morphologie der Eisenbakterien Gallionella und Spirophyllum // *Dtsch. Bot. Ges. Berl. Ber.*, 1924, 42. 35-44.
3. **Starkey B. L.** Precipitation of Ferric Hydrate by Iron Bacteria // *Science*, 1945, 102 (2656). 532-533. <https://doi.org/10.1126/science.102.2656.532>
4. **Hallbeck, L., Pedersen, K.** Autotrophic and mixotrophic growth of *Gallionella ferruginea* // *Journal of General Microbiology*, 1991, 137 (11), 2657–2661. <https://doi.org/10.1099/00221287-137-11-2657>

5. **Cullimore D. R., McCann A. E.** The identification, cultivation and control of iron bacteria in ground water, p. 219-261. In F. A. Skinner and J. M. Shewan (ed.), *Aquatic microbiology*. Academic Press, Inc., London, 1977.
6. **Konetzka, W. Q.** Microbiology of metal transformations, p. 317-342. In E. D. Weinberg (ed.), *Microorganisms and minerals*, vol 3. Marcel Dekker, Inc., New York, 1977.
7. **Emerson D., Field E., Chertkov O., Davenport K. W., Goodwin L., Munk C., Nolan M., Woyke T.** Comparative genomics of freshwater Fe-oxidizing bacteria: implications for physiology, ecology, and systematics. *Frontiers in Microbiology*. 2013, 4. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00254>
8. **Tuovinen, O. H., Nurmiaho E.** Microscopic examination of bacteria in Fe (III)-oxide deposited from groundwater. *Microbial Ecol.*, 1979, 5. 57-66. <https://doi.org/10.1007/bf02010579>
9. **Tanimoto, K.** Suido Kyokai Zasshi // *J. Japan Water Works Assoc.* 1952. 213. 19-21.
10. **Hettler J. P.** Une Station de Defferrisation Biologique // *J.P Hettler// TSN. L Eau*, 1982. 481.
11. **Cameron I.** New frontier - biological iron and manganese removal from drinking water // *International Congress on Local Government Engineering and Public Works: Incorporating the 10th National Local Government Engineering Conference*, Sydney, Australia, 22-26 August 1999. 110.
12. **Mouchet P.** Biological Filtration for Iron and Manganese Removal: Some Case Studies // *WQTC 95 (AWWA) New Orleans LA Nov.* 1995. 12-16.
13. **Fujikawa Y.** Biological filtration using iron bacteria for simultaneous removal of arsenic, iron, manganese and ammonia: Application to waterworks facilities in Japan and developing countries // *J. Human Environ. Studies*, 2010, 9. 261–276.
14. **Сафонов Н. А., Русак Г. В.** Самопромывающаяся установка для биологического обезжелезивания подземных вод. Подготовка воды для хозяйственно-питьевых целей. *ЛИСИ*. 1984. С.162-167.
15. **Олейник, А. Я., Семенко, Г. И.** Математическое моделирование процесса удаления железа из природных вод фильтрованием // *Химия и технология воды*, 1997, 19 (5). 451–457.
16. **Олійник, О. Я., Садчиков, О. О.** Теоретичні дослідження знезалізнення води на двошарових фільтрах // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки*, 2013, 21, 14–22.
17. **Поляков, В. Л., Мартинов, С. Ю.** До теорії фізико-хімічного знезалізнення підземних вод

та її інформаційного забезпечення // Чиста вода. Фундаментальні, практичні та промислові аспекти. Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції. Київ, 2017. 178–181.

18. **Barry, R. C., Schnoor, J. L., Sulzberger, B., Sigg, L., Stumm, W.** Iron oxidation kinetics in an acidic alpine lake // *Wat. Res.*, 1994. 28(2). 323-333. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90270-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90270-4)

19. **Kvartenko O., Gryuk I., Sabliy L.** Model of biomineralization of ferrum compounds by *Gallionella* cells immobilized on contact loading of bioreactor // *Energy Engineering and Control Systems*. 2017. 3(2). 51 – 56. <https://doi.org/10.23939/jeecs2017.02.051>

20. **Nurmi P., Ozkaya B., Kaksonen A. H., Tuovinen O. H.** Inhibition kinetics of iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* in the presence of ferric, nickel and zinc ions // *Hydrometallurgy*. 2009, 97.137-145. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.003>

21. **Nurmi P.** Oxidation and control of iron in bioleaching solutions. Thesis for the degree of Doctor of Technology, 2009. 83.

22. **Sheng Y., Kaley B., Bibby K., Grettenberger Chr., Macalady Jen. L., Wang G., Burgos W. D.** Bioreactors for low-pH iron(II) oxidation remove considerable amounts of total iron // *The Royal Society of Chemistry Advances*, 2017, 7(57). 35962–35972. <https://doi.org/10.1039/c7ra03717a>

23. **Yavari, M., Ebrahimi, S., Aghazadeh, V., Ghashghaee, M.** Kinetics of different bioreactor systems with *Acidithiobacillus ferrooxidans* for ferrous iron oxidation // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2019, 128(2), 611-627. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01660-3>

24. **Tekerlekopoulou, A. G., Vasiliadou, I. A., Vayenas, D. V.** Physico-chemical and biological iron removal from potable water // *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 31 (1), 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.05.020>

25. **Сівак В. М., Бомба А. Я., Присяжнюк І. М.** Комп'ютерне моделювання процесів очищення стічної води на каркасно-засипних фільтрах // *Вісник НУВГП. Збірник наукових праць*. Рівне: НУВГП, 2005. Вип. 4 (32). С. 164-169.

26. **Бомба А. Я., Барановський С. В., Присяжнюк І. М.** Нелінійні сингулярно-збурені задачі типу "конвекція – дифузія". Рівне: НУВГП, 2008. 254 с.

27. **Alexander Kvartenko, Igor Prysiazhniuk** Prediction of the process of biological deferrization of underground water in a bioreactor // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2019,

5, 10 (101), 14-22 <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.177537>

## REFERENCES

1. **Ehrenberg, C. G. (1836)** Vorläufige Mitteilungen über das wirkliche Vorkommen fossiler Infusorien und ihre grosse Verbreitung. *Annalen Der Physik Und Chemie*, 114(5). 213-227. <https://doi.org/10.1002/andp.18361140520>
2. **Cholodny, N. G. (1924).** Auf Morphologie der Eisenbakterien *Gallionella* und *Spirophyllum*. *Dtsch. Bot. Ges. Berl. Ber.* 42, 35-44.
3. **Starkey, B. L. (1945)** Precipitation of Ferric Hydrate by Iron Bacteria. *Science*, 102(2656). 532-533. <https://doi.org/10.1126/science.102.2656.532>.
4. **Hallbeck, L., & Pedersen, K. (1991).** Autotrophic and mixotrophic growth of *Gallionella ferruginea*. *Journal of General Microbiology*, 137(11), 2657–2661. <https://doi.org/10.1099/00221287-137-11-2657>
5. **Cullimore, D. R., & McCann, A. E. (1977).** The identification, cultivation and control of iron bacteria in ground water, p. 219-261. In F. A. Skinner and J. M. Shewan (ed.), *Aquatic microbiology*. Academic Press, Inc., London.
6. **Konetzka, W. Q. (1977).** Microbiology of metal transformations, p. 317-342. In E. D. Weinberg (ed.), *Microorganisms and minerals*, vol 3. Marcel Dekker, Inc., New York.
7. **Emerson, D., Field, E., Chertkov, O., Davenport, K. W., Goodwin, L., Munk, C., Nolan, M., & Woyke, T. (2013)** Comparative genomics of freshwater Fe-oxidizing bacteria: implications for physiology, ecology, and systematics. *Frontiers in Microbiology*, 4. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00254>
8. **Tuovinen, O. H., & Nurmi E. (1979).** Microscopic examination of bacteria in Fe (III)-oxide deposited from groundwater. *Microbial Ecol.* 5, 57-66. <https://doi.org/10.1007/bf02010579>
9. **Tanimoto, K. (1952)** Suido Kyokai Zasshi *J. Japan Water Works Assoc.* 213. 19-21.
10. **Hettler, J. P. (1982)** *Une Station de Deferrisation Biologique*. TSN. L Eau.
11. **Cameron, I. (1999)** New frontier - biological iron and manganese removal from drinking water. *International Congress on Local Government Engineering and Public Works: Incorporating the 10th National Local Government Engineering Conference*, Sydney, Australia, 22-26 August 1999.
12. **Mouchet, P. (1995)** Biological Filtration for Iron and Manganese Removal: Some Case Studies. *WQTC 95 (AWWA)* New Orleans LA Nov. 12-16.
13. **Fujikawa, Y. (2010)** Biological filtration using iron bacteria for simultaneous removal of

- arsenic, iron, manganese and ammonia: Application to waterworks facilities in Japan and developing countries. *J. Human Environ. Studies*, 9. 261–276
14. **Safonov, N. A., & Rusak, G. V. (1984)** Samopromyvyayushayasya ustanovka dlya biologicheskogo obezzhelezivaniya podzemnykh vod. *Podgotovka vody dlya hozyajstvenno-pitevykh celej*. LISI. 162-167. [in Russian]
15. **Oleynik, A. Ya., & Semenko, G. I. (1997)**. Matematicheskoe modelirovanie protsessu udaleniya zheleza iz prirodnykh vod fil'trovaniem. *Himiya i tehnologiya vody*, 19(5), 451–457. [in Russian]
16. **Oliynyk, O. Ya., & Sadchykov, O. O. (2013)**. Teoretychni doslidzhennia znezaliznennia vody na dvosharovykh filtrakh. *Problemy vodopostachannia, vodovidvedennia ta hidravliki*, 21, 14–22. [in Ukrainian]
17. **Poliakov, V. L., & Martynov, S. Yu. (2017)**. Do teorii fizyko-khimichnoho znezaliznennia pidzemnykh vod ta yih informatsiinozabezpechennia. *Chysta voda. Fundamentalni, praktychni ta promyslovi aspekty. Materialy V Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsiyi*. Kyiv, 178–181. [in Ukrainian]
18. **Barry, R. C., Schnoor, J. L., Sulzberger, B., Sigg, L., and Stumm, W. (1994)**. Iron oxidation kinetics in an acidic alpine lake. *Wat. Res.*, 28(2). 323-333. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90270-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90270-4)
18. **Kvartenko, O., Gryuk, I., & Sabliy, L. (2017)** Model of biomineralization of ferrum compounds by Gallionella cells immobilized on contact loading of bioreactor. *Energy Engineering and Control Systems*. 3(2). 51 – 56. <https://doi.org/10.23939/jeecs2017.02.051>
19. **Nurmi, P., Ozkaya, B., Kaksonen, A. H., & Tuovinen, O.H. (2009)** Inhibition kinetics of iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* in the presence of ferric, nickel and zinc ions. *Hydrometallurgy*. 97. 137-145. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.003>
20. **Nurmi, P. (2009)** *Oxidation and control of iron in bioleaching solutions*. Thesis for the degree of Doctor of Technology, 83.
29. **Sheng, Y., Kaley, B., Bibby, K., Grettenberger, Chr., Macalady, Jen. L., Wang, G., & Burgos W. D. (2017)** Bioreactors for low-pH iron(II) oxidation remove considerable amounts of total iron. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 7(57). 35962–35972. <https://doi.org/10.1039/c7ra03717a>
30. **Yavari, M., Ebrahimi, S., Aghazadeh, V., & Ghashghae, M. (2019)**. Kinetics of different bioreactor systems with *Acidithiobacillus ferrooxidans* for ferrous iron oxidation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 128(2), 611-627. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01660-3>
31. **Tekerlekopoulou, A. G., Vasiliadou, I. A., Vayenas, D. V. (2006)**. Physico-chemical and biological iron removal from potable water. *Biochemical Engineering Journal*, 31(1), 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.05.020>
32. **Sivak, V. M., Bomba, A. Ya., & Prysiashniuk, I. M. (2005)**. Kompiuterne modeliuвання protsesiv ochyshchennia stichnoi vody na karkasno-zasypnykh filtrakh. *Visnyk NUVHP*, 4(32), 164–169. [in Ukrainian]
26. **Bomba, A. Ya., Baranovskyi, S. V., & Prysiashniuk, I. M. (2008)**. Neliniyni synhuliarno-zbureni zadachi typu «konvektsiya-dyfuziya». *Rivne: NUVHP*, 254. [in Ukrainian]
27. **Kvartenko A., & Prysiashniuk I. (2019)**. Prediction of the process of biological deferrization of underground water in a bioreactor. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 10(101), 14-22. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.177537>

## Modeling the process of biological deferrization of underground waters in contact loading of bioreactor

*Oleksandr Kvartenko, Igor Prysiazhniuk*

The conducted analysis of modern biotechnologies in the field of groundwater treatment showed that one of the development trends is the direction of biological iron removal, which has not only a long history and fundamentality of research into the physiology, ultrastructure and life mechanisms of ferrobacteria, but also a wide implementation of the method at water treatment plants in Europe, Australia, Canada, USA, Japan. The introduction of modern technological equipment at such stations calls for the need to forecast their work using methods of mathematical modeling of processes with their subsequent computer implementation. The work provides a brief analysis of existing mathematical models, most of which are based on the kinetics of enzymatic reactions and are presented as modifications of the Michaelis-Menten and Monod equations.

Despite the large number of studies on this topic, until now there is no comprehensive model that would take into account all the processes that take place in the contact loading of bioreactors, in contrast to the physicochemical mechanisms in the filtering process, for which modern multicomponent mathematical models have been developed.

The aim of the work is to development of a mathematical model of the kinetics of the process of biological iron removal groundwater in bioreactors and verification of its computer implementation with the data of experimental studies. The mathematical model is represented by the Cauchy problem for a nonlinear system of differential equations in partial derivatives of the first order. The system of the Cauchy problem consists of five equations with five unknown functions, which describe the distribution the concentration of ferrum cations, bacteria and the matrix structures in two phases (movable and immobilized) both in space and time. The inverse influence of the characteristics of the process, in particular, the concentration of matrix structures in the inter-pore space, as well as characteristics of the medium with the help of coefficients of mass exchange and porosity, were taken into account. The model makes it possible to predict changes in cleaning efficiency depending on the duration of the filter cycle, filtration speed,  $Fe^{2+}$  concentration, the content of iron bacteria and their matrix structures in the inter-pore space, and to determine the optimal time of operation of the bioreactor between washings.

**Key words:** mathematical model of biological deironing, method of characteristics, matrix structures, iron bacteria *Gallionella*

*Стаття надійшла до редакції 08.11.2022*