

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА  
УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНА ЕКОЛОГІЧНА АКАДЕМІЯ  
ПІСЛЯДИПЛОМНОЇ ОСВІТИ ТА УПРАВЛІННЯ

**Бахарєва Ганна Юрїївна**

УДК 504.06+577.1

**ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ МЕТОДИ ОЧИСТКИ ГАЗОПОДІБНИХ  
ПРОМИСЛОВИХ ВИКИДІВ ВІД ФОРМАЛЬДЕГІДУ ТА МЕТАНУ**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ– 2010

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі хімічної техніки та промислової екології Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:**

доктор технічних наук, старший науковий співробітник

**Юрченко Валентина Олександрівна,**

Харківський національний автомобільно-дорожній університет, професор кафедри екології

**Офіційні опоненти:**

доктор технічних наук, професор

**Крайнов Ігор Павлович,** Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління, м. Київ, завідувач кафедри прикладних проблем поводження з відходами

кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник

**Щетинін Анатолій Іванович,** Науково-виробнича фірма «Екополімер», м. Харків, головний технолог

Захист відбудеться 27.04.2010 р. о \_\_14\_\_ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 26.880.01 в Державній екологічній академії післядипломної освіти та управління за адресою: 03035, м. Київ, вул. Урицького, 35.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління за адресою: 03035, м. Київ, вул. Урицького, 35.

Автореферат розісланий 25.03.2010 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Тимошенко М.М.

### **ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ**

**Актуальність теми.** Значні об'єми, хімічні та біологічні властивості формальдегіду й метану в газоподібних викидах хімічних підприємств і підприємств комунального господарства зумовлюють підвищену екологічну небезпеку навколо об'єктів, де вони утворюються. Концентрація формальдегіду й метану в викидах зазначених виробничих процесів не відповідає встановленим нормативам, тому що через особливості технології і складу викидів ці одновуглецеві сполуки важко піддаються видаленню традиційними методами, і тому служать фактором інтенсивного погіршення екологічного стану міської атмосфери. Крім того, традиційні фізико-хімічні методи очищення газоподібних викидів від формаль-

дегіду і метану не вирішують проблему екологічної безпеки цих сполук для природного середовища: такі методи лише переводять формальдегід і метан з газоподібного середовища на твердий сорбент при адсорбції або у водне середовище при абсорбції.

Тому проблеми екологічної безпеки викидів формальдегіду і метану повинні вирішуватись як шляхом удосконалення й інтенсифікації традиційних методів очищення газоподібних викидів, так і шляхом використання альтернативних екологічно чистих методів детоксикації, що конвертують ці сполуки в екологічно безпечні продукти. В даний час для вилучення ряду газоподібних забруднень промислових викидів, як досить перспективні, розробляються біотехнології, основними перевагами яких є висока екологічна чистота, економічність і універсальність. Основою для розроблювальних біотехнологій є реакції, процеси й організми, що здійснюють детоксикацію газоподібних сполук у природних екосистемах. Розробка біотехнологічних методів детоксикації промислових газоподібних відходів, що містять формальдегід і метан, і доведення їхньої концентрації до встановлених норм ГДК, є актуальним завданням, як для підвищення техногенної безпеки підприємств, так і для екологічного стану міської атмосфери.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі хімічної техніки та промислової екології НТУ «ХПІ» згідно з науково-технічної державної теми МОН України «Математичне моделювання гетерогенних процесів з енергозбереженням як наукова основа екологічно орієнтованих і природоохоронних технологій» (ДР № 0102U000971), де здобувач експериментально встановив кінетичні показники природоохоронних біотехнологій.

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи – встановлення екологічних наслідків забруднення міської атмосфери формальдегідом та метаном, удосконалення існуючих і розробка екологічно безпечних технологічних процесів доведення вмісту цих сполук у промислових газоподібних викидах до встановлених норм ГДК.

Для досягнення мети поставлено такі завдання:

- встановити ступінь відповідності наявних концентрацій формальдегіду та метану в міській атмосфері завданням збереження здоров'я людини, оцінити ефективність і екологічну безпеку методів газоочистки, які застосовуються для захисту природного середовища від цих сполук;
- визначити екологічні фактори, що здійснюють детоксикацію формальдегіду і метану в біосфері;
- експериментально визначити кінетичні показники біологічної аеробної й анаеробної детоксикації газоподібних викидів, що містять формальдегід, біологічної детоксикації газоподібних викидів з каналізаційних мереж, що містять метан;
- встановити причини неефективної роботи дегазаторів, що застосовуються для очищення метанвмісних газоподібних викидів, які утворюються при транспортуванні стічних вод мережами;
- розробити математичні моделі біологічної детоксикації формальдегіду;
- розробити пропозиції, які удосконалюють наявні технологічні процеси та устаткування, що забезпечують додержання нормативів шкідливого впливу формальдегіду і метану на довкілля;
- розрахувати еколого-економічний збиток, заподіяний природному середовищу промисловими газоподібними викидами, що містять формальдегід.

**Об'єкт дослідження** – екологічна безпека промислових газоподібних викидів, що містять формальдегід та метан.

**Предмет дослідження** – екологічно безпечні процеси доведення промислових газоподібних викидів до норм ГДК за концентраціями формальдегіду і метану.

**Наукова новизна отриманих результатів:**

- теоретично обґрунтовано та експериментально доведено поліпшення екологічної безпеки детоксикації формальдегіду шляхом застосування процесу денітрифікації в анаеробних умовах, який забезпечує додержання норм ГДК за концентрацією цієї сполуки;
- уперше теоретично обґрунтовано та експериментально встановлено можливість безпечного транспортування стічних вод шляхом доведення концентрації метану в газоподібних викидах з каналізаційних мереж до встановлених норм ГДК;
- уперше визначено кінетичні показники біотехнологічної анаеробної детоксикації формальдегіду та біосорбційної детоксикації метану;
- запропоновано математичну модель біотехнологічної анаеробної детоксикації формальдегіду в газоподібних викидах, яка враховує закономірності перетворення формальдегіду, нітратів та біомаси.

**Практичне значення отриманих результатів.** Розроблено біотехнологічний процес анаеробної детоксикації формальдегіду в біоскрубері на стадії регенерації води, який дозволяє довести концентрацію формальдегіду в газоподібних викидах до встановлених норм ГДК і конвертувати його в екологічно безпечні сполуки. Цей процес рекомендовано для впровадження підприємствам ТОВ «Градiєнт Груп» та ТОВ «Гурман» (м. Харків). Розроблено технологічні пропозиції щодо інтенсифікації очищення газоподібних викидів з каналізаційних мереж, які рекомендовано для впровадження в ДКП «Харківкомуночиствод» (м. Харків).

**Особистий внесок здобувача.** Здобувач особисто виконав: аналіз сучасного стану проблеми захисту атмосфери від промислових газоподібних викидів за допомогою біотехнологічних методів; картографування України за рівнем екологічної небезпеки, яку спричиняють промислові викиди формальдегіду [11]; лабораторне експериментування для встановлення кінетичних показників аеробної й анаеробної біотехнологічної детоксикації формальдегіду [2, 6]; визначення кінетики аеробного й анаеробного біотехнологічного окиснення формальдегіду, розрахунок та порівняння швидкості цих процесів [7]; визначення основних факторів екологічної небезпеки газоподібних викидів з каналізаційних мереж [4]; лабораторні експерименти для встановлення кінетичних показників біотехнологічної детоксикації  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  та  $\text{NH}_3$  [3]; визначення кінетичних показників біотехнологічного вилучення газів, супутніх метану в каналізаційних мережах [9]; експериментальні дослідження для встановлення кінетичних показників біотехнологічної детоксикації метану [1]; експериментальне дослідження детоксикації метану у двосекційному біореакторі, розрахунок швидкості окиснення метану в цьому процесі [8]; розрахунок біокінетичних констант на підставі власних експериментальних даних для математичної моделі біотехнологічної детоксикації формальдегіду [5]; розробку технологічних пропозицій щодо реалізації біотехнологічного методу детоксикації промислових газоподібних викидів, що містять формальдегід [10], і викидів з каналізаційних мереж, що містять метан; визначення еколого-економічного збитку, заподіяного наднормативними промисловими газоподібними викидами формальдегіду.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на конференціях: «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (Харків, 2005 р.); «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» (Алушта, 2005 р.); «Спецпроект: анализ научных исследований» (Дніпропетровськ, 2005 р.); «Розвиток наукових досліджень» (Полтава, 2005 р.); «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» (Бердянск, 2008 р.); «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення» (Алушта, 2008 р.).

**Публікації.** На тему дисертаційної роботи опубліковано 11 наукових праць, серед них 5 статей у наукових фахових виданнях ВАК України.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, загальних висновків, додатків та списку використаних джерел. Повний зміст викладено на 210 сторінках, з них основного тексту – 164 сторінки. Робота містить 37 таблиць, серед них 30 таблиць у тексті, 7 таблиць на 10 окремих сторінках, 44 рисунки, серед них 28 рисунків у тексті, 16 рисунків на 9 окремих сторінках, список використаних джерел із 145 найменувань на 19 сторінках та додатки на 7 сторінках.

### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету, об'єкт, предмет та завдання дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів дисертації, а також особистий внесок автора.

У **першому розділі** викладено аналіз сучасного стану проблеми захисту атмосфери від формальдегіду, метану та їх супутників в промислових газоподібних викидах в Україні, Росії, а також у країнах зарубіжжя. На основі розгляду традиційних фізико-хімічних методів доведення концентрації одноуглецевих сполук до норм ГДК показано недоліки існуючих заходів щодо детоксикації формальдегіду та метану у газоподібних викидах. Досліджено основні шляхи детоксикації формальдегіду та метану в біосфері і зазначено, що в природному середовищі ці одноуглецеві сполуки трансформуються в екологічно безпечні продукти мікроорганізмами тієї самої екологотрофічної групи. Розробкою методів біотехнологічної детоксикації формальдегіду та метану займалось багато науковців: Курдіш І. К., М'якенький В. І., Куліков Н. І., Еннан А. А., Костік В. В., Бельдий М. Г., Перчугов Г. Я. та ін. Проте біотехнологічні заходи доведення концентрації формальдегіду і метану у газоподібних викидах до норм ГДК потребують інтенсифікації та вдосконалення.

На підставі аналізу сучасного стану екологічної проблеми, спричиненої промисловими газоподібними викидами, що містять формальдегід та метан, сформульовано мету і завдання дисертаційної роботи та визначено напрям досліджень.

У **другому розділі** наведено аналіз еколого-токсикологічної небезпеки, яку спричиняють формальдегід та метан, що містяться в газоподібних викидах. Визначено основні природні та техногенні джерела газоподібних викидів формальдегіду та метану і відмічено особливості впливу цих одноуглецевих газоподібних сполук на стан міського повітряного середовища та здоров'я населення. Концентрація формальдегіду в атмосфері міст України та Росії в 2 – 10 і більше разів перевищує норми ГДК. Для міст України побудовано мапу рівня екологічної небезпеки, спричиненої забрудненням атмосфери формальдегідом, та розраховано еколого-економічний збиток від викидів цієї сполуки промисловими підприємствами.

У **третьому розділі** наведено опис конструкцій та принципу роботи лабораторних установок, які використовували для дослідження в контактних умовах біотехнологічного методу детоксикації формальдегіду та метану в газоподібних викидах: фільтрів з активованим вугіллям, біореакторів з іммобілізованою мікрофлорою, тенків з активним мулом, обладнаних пневматичними аераторами або механічною мішалкою. Для визначення хімічних, фізико-хімічних властивостей сорбентів та інших твердих субстратів застосовували колориметричні, гравіметричні та електрометричні методи. Для контролю мікробіологічних показників використовували методи водної та ґрунтової мікробіології.

Контроль концентрації газоподібних сполук здійснювали методами газової хроматографії. Концентрації продуктів розчинення газоподібних сполук у воді визначали гідрохімічними методами, що рекомендовані нормативними документами України для аналізу стічних вод. При статистичній обробці експериментальних даних, розробці математичної моделі біотехнологічної детоксикації формальдегіду використовували програми Excel та MathCAD.

**Четвертий розділ** присвячено експериментальним дослідженням біотехнологічного окиснення формальдегіду та метану і математичному моделюванню цих процесів.

В лабораторних експериментальних дослідженнях встановлювали кінетичні характеристики біотехнологічної детоксикації формальдегіду, розчиненого у воді. Ці експерименти моделювали окиснення формальдегіду на етапі регенерації води при детоксикації газоподібних викидів (з концентрацією формальдегіду 50–100 мг/м<sup>3</sup>) у біоскрубері, який складається з двох апаратів – абсорбера та тенка для регенерації води. В лабораторній установці відпрацьовували технологічний режим біологічної детоксикації формальдегіду адаптованим активним мулом в аеробних умовах (за відомим способом) та за запропонованим способом в анаеробних умовах шляхом денітрифікації. При дослідженні аеробного окиснення формальдегіду в установку подавали повітря, а при дослідженні анаеробного окиснення формальдегіду використовували механічне перемішування мулової суміші. Після 8 годин обробки формальдегіду (вихідна концентрація у воді 1000 мг/дм<sup>3</sup>) в аеробному процесі ефект очистки склав 75 %. Концентрація формальдегіду мала чітку тенденцію до зниження та досягнення норм ГДК за 20 годин обробки. При обробці формальдегіду (вихідна концентрація у воді 1400 мг/дм<sup>3</sup>) в анаеробному процесі специфічним мікробіоценозом стовідсотковий ефект очистки був досягнутий за 4 години. Середня питома швидкість аеробного окиснення формальдегіду – 40 мг/г·год, була значно нижче цього показника при анаеробному окисненні формальдегіду в процесі денітрифікації – 160 мг/г·год. Максимальна питома швидкість біотехнологічного анаеробного окиснення формальдегіду більш як у 6 разів перевищувала значення цього параметру в аеробному процесі. Отже, для біотехнологічної очистки газоподібних викидів від формальдегіду на стадії регенерації води можна рекомендувати анаеробний процес, як такий, що дозволяє значно пришвидшити доведення екологічно небезпечної концентрації формальдегіду до встановлених норм ГДК. При цьому анаеробна детоксикація формальдегіду дозволяла вести обробку більш концентрованих розчинів порівняно з аеробним процесом, тобто приблизно в 1,5 рази зменшити витрати чистої води на абсорбцію. Експлуатаційні витрати на додатковий реагент – NaNO<sub>3</sub> (у якості якого можна використовувати мінеральне добриво), компенсуються виключенням витрат на електроенергію.

Математична модель розробленого методу біотехнологічної детоксикації формальдегіду базується на системі рівнянь моделі Моно, яка широко використовується при оптимізації систем біологічної очистки стічних вод. Моделювання процесу вилучення формальдегіду в анаеробних умовах на етапі регенерації води включає в себе: моделювання процесу біохімічного вилучення формальдегіду; моделювання процесу біосинтезу; моделювання процесу денітрифікації. Математична модель біохімічного окиснення формальдегіду у процесі денітрифікації у біоскрубері періодичної дії на етапі регенерації води, має вигляд наступної системи рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial t} = r_s; \\ \frac{\partial N}{\partial t} = r_N; \\ \frac{\partial X_1}{\partial t} = r_{X1}; \\ \frac{\partial X_2}{\partial t} = r_{X2}, \end{array} \right. \quad (1)$$

де  $S$  – концентрація формальдегіду у ємності для регенерації (ХСК), мг/дм<sup>3</sup>;  $N$  – концентрація нітратного азоту у ємності для регенерації, мг/дм<sup>3</sup>;  $X_1$  – концентрація мікроорганізмів, які використовують розчинений кисень для біохімічного окиснення формальдегіду, мг/дм<sup>3</sup>;  $X_2$  – концентрація денітрифікуючих мікроорганізмів, які використовують зв'язаний кисень нітратів для біохімічного окиснення формальдегіду, мг/дм<sup>3</sup>;  $t$  – час протікання процесу очистки в апараті, с;  $r_s$  – швидкість зміни концентрації формальдегіду,

г/дм<sup>3</sup>·с;  $r_N$  – швидкість зміни концентрації N-нітратів, г/дм<sup>3</sup>·с;  $r_{X1}$  – швидкість зміни концентрації мікроорганізмів, які використовують розчинений кисень для біохімічного окиснення формальдегіду, г/дм<sup>3</sup>·с;  $r_{X2}$  – швидкість зміни концентрації денітрифікуючих мікроорганізмів, які використовують кисень нітратів для біохімічних перетворень, г/дм<sup>3</sup>·с;

Для знаходження рішення системи рівнянь (1) визначали швидкості  $r_S$ ,  $r_N$ ,  $r_{X1}$  та  $r_{X2}$ . Було знайдено рівняння, за якими можна визначити означені швидкості:

$$r_S = -\frac{\mu_{Hmax} X_H}{Y_H} \left( \frac{S}{K_S + S} \right) \left( \frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} \right) - \eta \frac{\mu_{Hmax} X_H}{Y_H} \left( \frac{S}{K_S + S} \right) \left( \frac{N}{K_N + N} \right) \left( \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2} \right) + \alpha_s b_1 X_H, \quad (2)$$

$$r_N = -\frac{\eta \mu_{Hmax} X_H}{Y_D} \left( \frac{S}{K_S + S} \right) \left( \frac{N}{K_N + N} \right) \left( \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2} \right) - K_{DE} X_H \left( \frac{S}{K_S + S} \right) \left( \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2} \right), \quad (3)$$

$$r_{X1} = \mu_{H1max} X_{H1} \left( \frac{S}{K_S + S} \right) \left( \frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} \right) - b_{11} X_{H1}, \quad (4)$$

$$r_{X2} = \mu_{H2max} X_{H2} \left( \frac{S}{K_S + S} \right) \left( \frac{N}{K_N + N} \right) \left( \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2} \right) - b_{12} X_{H2}, \quad (5)$$

де  $\eta$  – безрозмірний параметр, який враховує зменшення швидкості росту мікроорганізмів в процесі денітрифікації;  $\mu_{Hmax}$  – максимальна питома швидкість росту біомаси, діб<sup>-1</sup>;  $\mu_{H1max}$  – максимальна питома швидкість росту біомаси мікроорганізмів, які використовують розчинений кисень, діб<sup>-1</sup>;  $\mu_{H2max}$  – максимальна питома швидкість росту біомаси мікроорганізмів, які використовують зв'язаний кисень нітратів, діб<sup>-1</sup>;  $\alpha_s$  – частка органіки, яка міститься у біомасі та швидко виділяється у розчин після відмирання, мг/мг;  $K_{DE}$  – константа питомої швидкості видалення нітратів у процесі ендогенного дихання, діб<sup>-1</sup>;  $K_S$  – константа напівнасичення за субстратом, мг/дм<sup>3</sup>;  $K_N$  – константа напівнасичення за нітратами, мг/дм<sup>3</sup>;  $K_{O_2}$  – константа напівнасичення за розчиненим киснем, мг/дм<sup>3</sup>;  $Y_H$  – економічний коефіцієнт, який враховує утилізацію органічних сполук у процесі приросту біомаси мікроорганізмів, мг/мг;  $Y_D$  – економічний коефіцієнт, який враховує утилізацію нітратів у процесі приросту біомаси мікроорганізмів, мг/мг;  $O_2$  – концентрація розчиненого кисню, мг/дм<sup>3</sup>;  $b_1$  – константа питомої швидкості відмирання мікроорганізмів, діб<sup>-1</sup>;  $b_{11}$  – константа питомої швидкості відмирання мікроорганізмів, які використовують розчинений кисень, діб<sup>-1</sup>;  $b_{12}$  – константа питомої швидкості відмирання мікроорганізмів, які використовують зв'язаний кисень нітратів, діб<sup>-1</sup>;  $X_H$  – концентрація мікроорганізмів (адаптованого активного мулу), мг/дм<sup>3</sup>.

Для розрахунку питомої швидкості детоксикації формальдегіду в анаеробних умовах шляхом денітрифікації використовували математичну модель, яка також базується на кінетиці Моно та застосовується для опису процесів очистки стічних вод шляхом денітрифікації, й константи (табл. 1):

$$\rho_{\phi_d} = \rho_{max_d} \frac{S}{S + K_S} \cdot \frac{N}{N + K_N} \cdot 10^{k_T(T-20)} \cdot a_{pH_d} \cdot \frac{K_{O_2}}{O_2 + K_{O_2}}, \quad (6)$$

де  $\rho_{\phi_d}$  – питома швидкість детоксикації формальдегіду шляхом денітрифікації, мг/г·год;  $\rho_{max_d}$  – максимальна питома швидкість детоксикації формальдегіду шляхом денітрифікації, мг/г·год;  $k_T$  – температурна константа;  $T$  – температура, °С;  $a_{pH_d}$  – коефіцієнт залежності розвитку денітрифікуючого мулу від рН.

Значення біокінетичних констант та коефіцієнтів (одержаних в експериментальних дослідженнях та взятих з науково-технічної літератури), які використали в математичних моделях детоксикації формальдегіду шляхом денітрифікації та детоксикації метану, наведені в табл. 1.

**Стехіометричні, кінетичні, фізіологічні константи та коефіцієнти біотехнологічної детоксикації формальдегіду та метану**

Показники	Значення	
	Формальдегід	Метан
$K_{DE}, \text{діб}^{-1}$	0,024	–
$K_S / K_{S\text{ м}}, \text{мг/дм}^3$	100 – 130*	12
$K_N, \text{мг/дм}^3$	25*	–
$K_{O_2}, \text{мг/дм}^3$	1*	Не визначали
$\alpha_S, \text{мг/мг}$	0,9	Не визначали
$b_1, \text{діб}^{-1}$	0,24	Не визначали
$Y_H / Y_M, \text{мг/мг}$	0,3 – 0,55*	0,76
$Y_D, \text{мг/мг}$	0,9*	–
$M_{H\text{ max}} / M_{M\text{ max}}, \text{діб}^{-1}$	2,2 – 2,4; 3*	3,1
$\eta$	0,8	–
$c_{\text{max D}} / c_{\text{max M}}, \text{мг/г·год}$	295	192
$K_T$	0,03	0,03
$K_2$	Не визначали	1
$K_3$	Не визначали	1

\*дані науково-технічної літератури

Концентрація метану в газоподібних викидах з каналізаційних мереж досягає 6 об.%, що втричі перевищує ГДК<sub>р.з.</sub>. На підставі експериментальних досліджень адсорбенту (активованого вугілля) з лабораторного дегазатора, який моделює установки, що використовуються на каналізаційних мережах для вилучення в тому числі метану, встановлено, що низький ступень очистки газоподібних викидів зумовлений накопиченням на активованому вугіллі сірчаної кислоти, що за 1–1,5 роки призводить до повного руйнування адсорбенту. Цю кислоту утворюють тіобацили, які окиснюють сірководень, що міститься у газоподібних викидах з каналізаційних мереж. Генезис цього явища зумовлений великою вологістю газоподібних викидів (60-70 %), яка призводить до утворення на поверхні сорбента (активованого вугілля) водної плівки. Вуглець-, сірко- та азотовмісні сполуки в газоподібних викидах служать субстратом для розвитку відповідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів. Ефект очистки газоподібного середовища в динаміці експлуатації фільтру від сірководню за три місяці зріс з 50 % до 95,5 %, а від метану, навпаки, знизився з 12 % до 0. Таким чином, було зроблено висновок, що доки не буде вилучено сірководень з газового середовища, метаболізм тіобацил буде пригнічувати розвиток метилотрофних бактерій, які окиснюють метан. Тому, для очистки газоподібних викидів з каналізаційних мереж, по-перше, необхідно використовувати кислотостійкий сорбент (поліетиленові, лавсанові носії) й, по-друге, розділити зони окиснення сірковмісних сполук та метану. Така установка включає в себе два біореактори: один для окиснення сірководню, діоксиду сірки, аміаку, другий – для окиснення газоподібних сполук, які погано розчиняються у воді (метан). Для визначення основних кінетичних характеристик біотехнологічної детоксикації метану в лабораторну установку, яка моделювала біореактор з двосекційної установки, в якому відбувається окиснення метану, вводили газові суміші з концентрацією метану 15-16 %. Для іммобілізації мікроорганізмів в установці використовували лавсанові йорші, які зрошували живильним середовищем. Після 1 години 15 хвилин обробки газової суміші, що містить метан, специфічним мікробіоценозом, було досягнуто стовідсотковий ефект очистки. Максимальна питома швидкість окиснення метану досягла 260 мл/г·год. Отже, за допомогою біотехнологічного методу можна довести екологічно небезпечну концентрацію метану в газоподібних викидах з каналізаційних мереж до встановлених норм ГДК (2



об. % у робочій зоні). Для розрахунку зміни концентрації метану в процесі мікробіологічного окиснення використали математичну модель, яка була розроблена для опису окиснення метану у вугільних шахтах метанотрофними мікроорганізмами, імобілізованими на гірських виробітках (при  $\mu_m = \text{const}$ ):

$$S_m(t) = X_{0m} \left[ S_{ym} - \frac{1}{Y_m} (e^{\mu_m t} - 1) \right], \quad (7)$$

де  $S_m(t)$  – концентрація метану у визначений момент часу, г/дм<sup>3</sup>;  $X_{0m}$  – вихідна концентрація метаноокиснюючої біомаси, г/дм<sup>3</sup>;  $\mu_m$  – питома швидкість росту метаноокиснюючої біомаси, год<sup>-1</sup>;  $S_{ym}$  – питома концентрація метану, оптимальна для росту мікроорганізмів;  $Y_m$  – економічний коефіцієнт споживання метану, мг/мг.

$$\rho_m = \frac{\rho_{\text{max } m} S_m \bar{X}_m \bar{b}}{S_m + K_{S_m}} k_2 k_3, \quad (8)$$

де  $c_m$  – питома швидкість окиснення метану, мг/г·год;  $c_{\text{max } m}$  – максимальна питома швидкість окиснення метану, мг/г·год;  $X_m$  – концентрація біомаси у визначений момент часу, г/дм<sup>3</sup>;  $b$  – коефіцієнт пропорційності, const, дм<sup>3</sup>/г;  $K_{S_m}$  – константа напівнасичення для метану, г/дм<sup>3</sup>;  $k_2$  – коефіцієнт інгібування процесу концентрацією кисню;  $k_3$  – коефіцієнт інгібування процесу масообміном кисню.

У **п'ятому розділі** представлено практичні рекомендації та технологічні пропозиції щодо захисту повітряного середовища від екологічно-небезпечних одновуглецевих сполук – формальдегіду та метану.

Загалом розроблені методи, що забезпечують зниження концентрацій формальдегіду та метану в газоподібних викидах до нормативів ГДК, мають екологічні переваги порівняно з існуючими технологіями (табл. 2).

Таблиця 2

### Основні напрями вдосконалення існуючих методів й устаткування для захисту атмосфери від формальдегіду й метану, запропоновані в роботі

Одновуглецеві сполуки в газоподібних викидах	Детоксикація газоподібних викидів	
	Метод очистки	Основні екологічні переваги
Формальдегід (хімічні підприємства)	Біотехнологічний (біоскрюбер)	– конвертування в еко-логічно безпечні сполуки; – скорочення витрат чистої води для абсорбції; – підвищення швидкості процесу
Метан (мережі водовідведення)	Біотехнологічний (біореактор з шаром, що омивається, або біофільтр)	безреагентне конвертування в екологічно безпечну сполуку

У **шостому розділі** наведено дані дослідження, спрямованого на оцінку еколого-економічного збитку, заподіяного газоподібними викидами формальдегіду. Для базового хімічного підприємства розрахований розмір збору за нормативні викиди формальдегіду складає 313 грн/рік. Еколого-економічний збиток, заподіяний наднормативними газоподібними викидами формальдегіду, складає: для трьохзмінної роботи підприємства – 56226 грн., для двохзмінної – 37484 грн. (об'єм наднормативного викиду, використаний у розрахунках, складає 0,0534 т/рік (базове хімічне підприємство)).

### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі подано теоретичне та експериментальне обґрунтування, перспективні технічні вирішення науково-практичного завдання зниження екологічної небезпеки промислових газоподібних викидів формальдегіду та метану. У процесі досліджень отримані такі висновки:

1. В дисертації досліджено екологічну обстановку навколо промислових об'єктів, викиди яких містять формальдегід та метан, і негативні екологічні наслідки забруднення міської атмосфери цими сполуками, а також розв'язано проблему доведення вмісту цих сполук в газоподібних викидах до встановлених норм ГДК за допомогою біотехнологічних методів.

2. Визначено, що в більшості промислових міст України концентрація формальдегіду та метану не відповідає завданням збереження здоров'я людини. Детоксикація газоподібних викидів формальдегіду та метану за допомогою фізико-хімічних методів (абсорбція та адсорбція) не дозволяє довести їх екологічно небезпечні концентрації до встановлених норм ГДК. Окрім того, ці методи не забезпечують детоксикацію формальдегіду та метану до екологічно безпечних сполук, а лише переводять їх з газоподібного середовища у водне (абсорбент) та тверде (адсорбент).

3. Встановлено, що в біосфері головну роль у детоксикації формальдегіду та метану відіграють ті самі мікробіологічні фактори. Біотехнологічні методи, які є інтенсифікованими аналогами процесів детоксикації цих речовин в природному середовищі, економічно вигідніші та екологічно безпечніші, ніж фізико-хімічні. Економічна вигода полягає в низькій вартості біотехнологічних установок (в 1,5 рази дешевше, ніж установки для адсорбції та абсорбції) та відсутності матеріальних затрат на спеціальні реагенти, дорогі адсорбенти й велику кількість води. Екологічні переваги полягають в завершенні задачі знешкодження формальдегіду та метану шляхом конвертування цих сполук в екологічно безпечні речовини та відсутності екологічно небезпечних відходів.

4. Експериментально доведено суттєве вдосконалення відомої біотехнології детоксикації формальдегіду в газоподібних викидах: підвищення швидкості окиснення формальдегіду в 6 разів та покращення її екологічних та економічних показників (зменшення в два рази витрат чистої води та електроенергії) при використанні на етапі регенерації води в біоскрюбері анаеробної обробки шляхом денітрифікації.

5. Експериментально встановлено основні біокінетичні характеристики аеробної та анаеробної (шляхом денітрифікації) детоксикації формальдегіду. На підставі класичної системи Моно розроблено математичну модель, яка адекватно описує процеси біотехнологічної детоксикації формальдегіду у тенку біоскрюбера.

6. Розроблено та рекомендовано для впровадження підприємствам хімічної та харчової промисловості ТОВ «Градiєнт Груп» та ТОВ «Гурман» (м. Харків) спосіб біотехнологічного вилучення формальдегіду з газоподібних викидів до норм ГДК. Визначено еколого-економічний збиток, який заподіяно газоподібними викидами хімічних підприємств, що містять формальдегід.

7. Визначено, що низький ступень очистки газоподібних викидів з каналізаційних мереж у дегазаторах, та їх низька експлуатаційна довговічність зумовлені: високим вмістом водяних парів в атмосфері мереж; руйнуванням завантаження кислотами біогенного походження; низькою активністю в цих умовах бактерій, що окиснюють метан.

8. Встановлено можливість застосування біотехнологічного методу для детоксикації метану у газоподібних викидах з каналізаційних мереж. Одержано кінетичні характеристики біотехнологічного окиснення метану. Розроблені технологічні пропозиції щодо безпечного транспортування стічних вод каналізаційними мережами рекомендовано для впровадження ДКП «Харківкомуночиствод» (м. Харків).

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бахарева А. Ю. Использование биотехнологического метода для очистки промышленных газообразных выбросов от метана / А. Ю. Бахарева, В. А. Юрченко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологічний центр. – 2005. – № 3/1 (15). – С.69–72. *Здобувач провів експериментальні дослідження для встановлення кінетичних показників біотехнологічної детоксикації метану.*
2. Бахарева А. Ю. Разработка биотехнологического способа очистки промышленных выбросов от формальдегида / А. Ю. Бахарева, В. А. Юрченко // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2005. – 43. – С. 13–16. *Здобувач провів лабораторне експериментування для встановлення кінетичних показників аеробної й анаеробної біотехнологічної детоксикації формальдегіду.*
3. Бахарева А. Ю. Использование биотехнологического метода для очистки промышленных газообразных выбросов от  $H_2S$ ,  $NH_3$  и  $SO_2$  / А. Ю. Бахарева, В. А. Юрченко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологічний центр. – 2005. – № 5/1(17). – С. 95–99. *Здобувач виконав лабораторні експерименти для встановлення кінетичних показників біотехнологічної детоксикації  $H_2S$ ,  $SO_2$  та  $NH_3$ .*
4. Бахарева А. Ю. Химический состав газообразных выбросов из канализационных сетей / А. Ю. Бахарева, В. А. Юрченко, Е. В. Бригада // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – 2008. – Вип. 46. – С. 223–228. *Здобувач визначив основні фактори екологічної небезпеки газоподібних викидів з каналізаційних мереж.*
5. Бахарева А. Ю. Математическая модель биотехнологической детоксикации формальдегида путем денитрификации / А. Ю. Бахарева, В. А. Юрченко, О. В. Архипов // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологічний центр. – 2008. – № 3/4(33). – С. 28–32. *Здобувач провів розрахунок біокінетичних констант на підставі власних досліджень.*
6. Бахарева А. Ю. Разработка биотехнологического метода очистки промышленных выбросов от формальдегида / А. Ю. Бахарева // Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 19–20 травня 2005р., Харків. – Харків: НТУ «ХПІ», 2005. – С 63.
7. Бахарева А. Ю. Биотехнологическая очистка газообразных выбросов от формальдегида / А. Ю. Бахарева, В. А. Юрченко // Тезисы докладов XIII (ежегодной) Международной научно-технической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», 13–17 июня 2005г., Алушта. – Харьков: УГНИИ «УкрВОДГЕО», 2005. – С. 405–406. *Здобувач провів визначення кінетики аеробного й анаеробного біотехнологічного окиснення формальдегіду, розрахунок та порівняння швидкості цих процесів.*
8. Бахарева А. Ю. Биотехнологическая очистка газообразных выбросов от метана / А. Ю. Бахарева, В. А. Юрченко // Тезисы докладов Второй Международной периодической научно-практической конференции «Спецпроект: анализ научных исследований», 7–11 декабря 2005г., Днепропетровск. – Днепропетровск: НАЦ «Ера», 2005. – С. 56. *Здобувач провів експериментальне дослідження детоксикації метану у двосекційному біореакторі, розрахунок швидкості окиснення метану в цьому процесі.*
9. Бахарева Г. Ю. Біотехнологічна очистка газоподібних викидів від  $H_2S$ ,  $SO_2$  та  $NH_3$  / Г. Ю. Бахарева, В. О. Юрченко // Тези доповідей Міжнародної науково-практичної конференції «Розвиток наукових досліджень», 7–9 листопада 2005р., Полтава. – Полтава: «ІнтерГрафіка», 2005. – С. 81–84. *Здобувач визначив кінетичні показники біотехнологічного вилу-*

чення газів, супутніх метану в каналізаційних мережах.

10. Бахарєва Г. Ю. Екологічно безпечний метод вилучення формальдегіду з промислових газоподібних викидів / Г. Ю. Бахарєва, В. О. Юрченко // Матеріали XVI Международной научно-технической конференции «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», 9–13 июня 2008 г., Бердянск. – Харьков: УГНИИ «УкрВОДГЕО», 2008. – С. 302–307. *Здобувач розробив технологічні пропозиції із застосування біотехнологічного методу детоксикації формальдегіду.*

11. Бахарєва А. Ю. Эколого-токсикологическая опасность, создаваемая газообразными выбросами формальдегида / А. Ю. Бахарєва, В. А. Юрченко // Тези доповідей IV Міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення», 8–12 вересня 2008 р., Алушта: у 2-х т. – Т.1. – Харків: УкрНДІЕП, 2008. – С.151–154. *Картографування України за рівнем екологічної небезпеки, яку спричиняють промислові викиди  $CH_2O$ .*

## АНОТАЦІЇ

**Бахарєва Г. Ю. Екологічно безпечні методи очистки газоподібних промислових викидів від формальдегіду та метану. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління, Київ, 2010.

Дисертацію присвячено вирішенню актуального завдання – забезпечити екологічну безпеку навколишнього природного середовища з доведенням концентрацій формальдегіду та метану у газоподібних викидах до норм ГДК шляхом конвертації їх в екологічно безпечні сполуки. Розроблено заходи для забезпечення екологічно безпечного стану міської атмосфери в районі газоподібних викидів, що містять формальдегід та метан.

Експериментально досліджено аеробний та анаеробний біотехнологічні процеси вилучення формальдегіду з газоподібних викидів хімічних виробництв на етапі регенерації води в біоскрюбері, встановлено їх кінетичні характеристики. Удосконалено (підвищено швидкість окиснення та покращено екологічні та економічні показники) відому біотехнологію детоксикації формальдегіду у газоподібних викидах шляхом використання анаеробної денітрифікації.

Встановлено причини низької ефективності очистки від метану газоподібних викидів з каналізаційних мереж. Запропоновано ефективну біотехнологію очистки газоподібних викидів з каналізаційних мереж в біореакторі з шаром, що омивається.

Розроблено математичну модель біотехнологічної детоксикації формальдегіду шляхом денітрифікації. Розраховано еколого-економічний збиток, що спричиняють газоподібні викиди формальдегіду. Розроблені технологічні пропозиції щодо біотехнологічної детоксикації формальдегіду і метану у газоподібних викидах рекомендовано для впровадження у виробництво.

**Ключові слова:** газоподібні викиди, формальдегід, метан, екологічна безпека, біотехнологічна детоксикація, біоскрюбер, біореактор.

**Бахарєва А. Ю. Экологически безопасные методы очистки газообразных промышленных выбросов от формальдегида и метана. – Рукопись.**

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Государственная экологическая академия последипломного образования и управления, Киев, 2010.

Диссертация посвящена актуальной проблеме снижения техногенной нагрузки на природную среду, создаваемой промышленными газообразными выбросами, содержащи-

ми формальдегид и метан, путем конвертирования этих соединений в экологически безопасные продукты. Проведен анализ причин и определены экологические последствия загрязнения городской атмосферы газообразными выбросами, содержащими формальдегид и метан. Показано, что повышенное содержание формальдегида и метана в атмосфере городов сопряжено с высоким уровнем заболеваемости (дыхательной, нервной, пищеварительной и выделительной систем, системы кровообращения, злокачественных новообразований), особенно среди детского населения. Общебиосферное экологическое значение этих газов связано с участием метана в парниковом эффекте и формальдегида в образовании фотохимического смога. Доказано, что физико-химические методы очистки не позволяют достичь удаления этих газов до нормативов ПДК и произвести их полную детоксикацию. Отмечено, что в биосфере детоксикация формальдегида и метана осуществляется биологическим путем. Поэтому для доведения концентраций формальдегида и метана в газообразных выбросах промышленных предприятий до норм ПДК разработаны биотехнологические методы.

На основании результатов лабораторных экспериментов усовершенствована известная биотехнология детоксикации формальдегида в газообразных выбросах. Разработаны рекомендации по биотехнологическому удалению формальдегида из газообразных выбросов до норм ПДК в биоскруббере, который состоит из: абсорбера и емкости со свободноплавающим илом. В абсорбере, в качестве которого используется пенный скруббер, происходит растворение формальдегида в воде, который поступает в аппарат с газообразным выбросом. После скруббера вода, загрязненная формальдегидом, поступает в емкость для регенерации воды со свободноплавающим илом, где происходит биотехнологическая детоксикация формальдегида. Разработанное технологическое предложение позволяет существенно интенсифицировать (повысить скорость окисления, экологические и экономические показатели) удаление формальдегида на этапе регенерации воды в биоскруббере при использовании анаэробной обработки (денитрификации) активным илом. В экспериментальных исследованиях установлены биокинетические константы детоксикации формальдегида путем денитрификации. На основании классической системы Моно разработана математическая модель, которая адекватно описывает процессы биотехнологической детоксикации формальдегида в танке биоскруббера. Рассчитан эколого-экономический ущерб, наносимый газообразными выбросами формальдегида окружающей природной среде. Разработанное технологическое предложение по биотехнологической детоксикации формальдегида в газообразных выбросах в биоскруббере рекомендовано для внедрения в производство.

Установлено, что причиной низкой эффективности очистки газообразных выбросов из канализационных сетей от метана в дегазаторах и их низкой эксплуатационной долговечности является образование водной пленки на поверхности загрузки и развитие в ней микроорганизмов, образующих серную и азотную кислоты, которые подавляют развитие метанотрофных бактерий и разрушают адсорбент.

В экспериментальных исследованиях установлена возможность применения биотехнологического метода для детоксикации метана и сопутствующих ему соединений в газообразных выбросах из канализационных сетей. На основании полученных результатов была предложена биотехнология и установка – биореактор с омываемым слоем, использование которой дало возможность довести концентрацию метана и сопутствующих ему соединений в газообразных выбросах до установленных норм ПДК. Биореактор с омываемым слоем представлял собой двухсекционную установку, в каждой секции которой был иммобилизован специализированный микробиоценоз на кислотостойких носителях – лавсановых ершах. Двухсекционный биореактор был применен для того, чтобы пространственно разделить зоны окисления метана и сопутствующих ему в газообразных выбросах из канализационных сетей соединений –  $H_2S$ ,  $SO_2$  и  $NH_3$ , т.к. микроорганизмы, окисляющие серосодержащие вещества угнетают развитие микроорганизмов, окисляющих метан.

В экспериментальных исследованиях были установлены кинетические характеристики окисления метана и сопутствующих ему веществ иммобилизованной микробной ассоциацией в газообразных выбросах и сделано математическое описание процесса. Разработанное технологическое предложение по биотехнологической детоксикации метана в двухсекционном биореакторе рекомендовано для внедрения в производство.

**Ключевые слова:** газообразные выбросы, формальдегид, метан, экологическая безопасность, биотехнологическая детоксикация, биоскрubber, биореактор.

**Bakhareva A. Y. Ecological safe methods of industrial gasiform throw outs treatment out of formaldehyde and methane. – Manuscript.**

The thesis is submitted for obtaining of the Candidate of Sciences degree (Technical Science), speciality 21.06.01 – Ecological Safety. – State ecological academy of postdegree certificate education and administration, Kiyv, 2010.

The thesis is devoted to solution of topical ecological problem of ensuring of the environmental state with optimization of formaldehyde and methane concentrations in gasiform throw outs to bixed MAD by means of its transformation in ecological safety compounds. The methods for bioenvironmental safe of city atmosphere in gasiform throw outs region, containing formaldehyde and methane have been developed.

The aerobic and anaerobic biotechnological processes of formaldehyde removal from chemical enterprises gasiform throw outs at stage of water regeneration in bioscrubber have been studied. Its kinetic characteristics were obtained. The famous biotechnology of formaldehyde detoxication in gasiform throw outs by means of anaerobic denitrification utilization has been improved (oxidation speed has been increased and ecological, economic parameters have been improved).

The cases of low effective of gasiform throw outs treatment out of sewerage networks from methane have been established. The effective biotechnology of gasiform throw outs treatment out of sewerage networks in bioreactor with washing layer has been proposed.

The mathematical model of formaldehyde biotechnological detoxication by means of denitrification has been developed. Ecological-economic losses from gasiform throw outs containing formaldehyde have been calculated. Developed technological propositions of biotechnological detoxication of formaldehyde and methane in gasiform throw outs have been recommended for introduction in manufacture.

**Key words:** gasiform throw outs, formaldehyde, methane, ecological safety, biotechnological detoxication, a bioscrubber, a bioreactor.