

مروری بر مطالعات آزمایشگاهی و مدلسازی مربوط به حذف زیستی آلاینده‌های گازی در زیست‌صافی‌ها

سمانه سامی^۱، امیر رحیمی^{۲*}

۱- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی

۲- اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پیام‌نگار: Rahimi@eng.ui.ac.ir

چکیده

مقاله حاضر یک مقاله مروری در زمینه مطالعات آزمایشگاهی و مدلسازی صورت گرفته سالهای اخیر در خصوص حذف آلاینده‌های گازی به روش زیست‌تصفیه است که در آن مطالعات صورت گرفته در این زمینه بررسی گردیده و نتایج حاصله بازبینی و مقایسه شده‌اند. این مطالعه نشان می‌دهد که اگر چه سیستم‌های زیست‌تصفیه مورد بررسی‌های آزمایشگاهی متعددی قرار گرفته‌اند با وجود این، نتایج حاصل، هیچگاه برای توسعه روابط تجربی با جنبه کاربردی عمومی به کار گرفته نشده‌اند و یا اساساً به دلیل پیچیدگی این سیستم‌ها و تأثیرپذیری نتایج از متغیرهای عملیاتی زیاد، این امر، امکان‌پذیر نبوده است. همچنین نتایج مربوط به بررسی مطالعات مدلسازی صورت گرفته در این تحقیق، نشان می‌دهد که هیچ کدام از مدل‌های ارائه شده از جامعیت کافی برخوردار نبوده‌اند. با وجود این، در اغلب موارد و گاهی در شرایطی که از فرضیات بسیار ساده کننده در تبیین مدل استفاده شده، نتایج حاصل از مدل، از دقت کافی برخوردار بوده است. این مسئله در خصوص مدلسازی‌هایی که نتایج آنها با داده‌های آزمایشگاهی همان محققان مقایسه گردیده بیشتر مشهود است. به نظر می‌رسد موارد گلوگاهی در مدلسازی سیستم‌های حذف زیستی گازهای آلاینده شامل سینتیک واکنش، سطح واکنش (متفاوت از سطح پرکننده‌ها) و عدم توزیع یکنواخت میکروارگانیسم مورد استفاده در سیستم است که کماکان مدل‌های ریاضی کلاسیک مورد استفاده در این موارد، متکی بر فرضیات ساده کننده می‌باشند.

کلمات کلیدی: مدلسازی، زیست‌تصفیه، زیست‌صافی، واکنش زیستی

۱- مقدمه

آن با استقبال کم نظیر کشورهای توسعه یافته روبه‌رو شده است. شباهت‌های زیادی در خصوص مکانیسم عملکرد انواع زیست‌صافی‌ها وجود دارد. آلاینده‌های همراه جریان هوا با سرعتی اندک از درون زیست‌صافی عبور داده می‌شوند و در طی مدت اقامت گاز در زیست‌صافی، به اعماق توده فیلم میکروبی نفوذ کرده، توسط

در میان روشها و فنون متنوع موجود جهت حذف آلاینده‌های گازی شامل اکسایش حرارتی و کاتالیستی، شستشو با حلال، جذب سطحی، اوزوناسیون و دیگر روشها، استفاده از زیست‌صافی‌ها^۱ یکی از روش‌های نوین و با صرفه از جنبه‌های مختلف است که استفاده از

2. Biofilm

1. Biofilters

فرضیات صورت گرفته و شرایط عملیاتی به کار برده شده دسته‌بندی گردیده تا امکان مقایسه با سایر مطالعات به خوبی فراهم شود.

۲- آشنایی با عملکرد راکتورهای حذف زیستی

راکتورهای زیستی با توجه به نوع آلاینده، میزان غلظت اولیه، مدت ماند، مقدار اسیدیته، رطوبت و غیره در انواع مختلف با ساختاری متمایز از یکدیگر طراحی شده‌اند. علی‌رغم وجود تفاوت‌های ساختاری، تمامی انواع این سیستم‌ها دارای مکانیسم عملکرد مشابهی هستند و تنها در برخی جزئیات با هم متفاوت‌اند. زیست‌صافی ثابت بستر^۳، دارای بستری ثابت از پرکننده‌های مورد استفاده است که مکانیسمی مشابه آنچه را که در قسمت مقدمه مطرح شد به کار می‌گیرد. در شکل (۱) الف) ساختار این نوع از واحدهای عملیاتی نشان داده شده است. راکتورهای زیستی پاششی^۴ نمونه‌ای دیگر از انواع سیستم‌های مورد نظر می‌باشند. در شکل (۱) ب) جریان آب به کمک سیستم تزریق تعبیه شده در بالای راکتور زیستی وارد راکتور می‌شود. وجود لایه آب در زیست‌صافی‌های پاششی موجب افزایش قدرت کنترل بهتر سامانه می‌گردد. این عمل موجب اطمینان از محتوای کافی آب در زیست‌صافی‌ها نیز خواهد شد. جریان مایع به یک مخزن ذخیره‌سازی که میزان اسیدیته و غلظت مواد مغذی در آن کنترل و ثابت نگه داشته می‌شود برگشت داده خواهد شد. این جریان، امکان نفوذ به درون توده فیلم میکروبی را افزایش می‌دهد و احتمال مسدود شدن زیست‌صافی نیز کاهش می‌یابد. برخی مدلسازان فرض کرده‌اند که لایه آب درون زیست‌صافی پاششی مرز ناچیزی را برای انتقال آلاینده ایجاد می‌کند که می‌توان از اثر آن صرف نظر کرد [۲]. ضخامت لایه آب تشکیل شده روی توده فیلم میکروبی به وسیله آلونسو^۵ و همکاران [۳] تقریب زده شده است :

$$L_w = \left(\frac{3Q_w \mu_w}{aL\rho_w g} \right)^{1/3} \quad (1)$$

3. Fixed Bed Biofilter
4. Trickle Bed Biofilter
5. Alonso

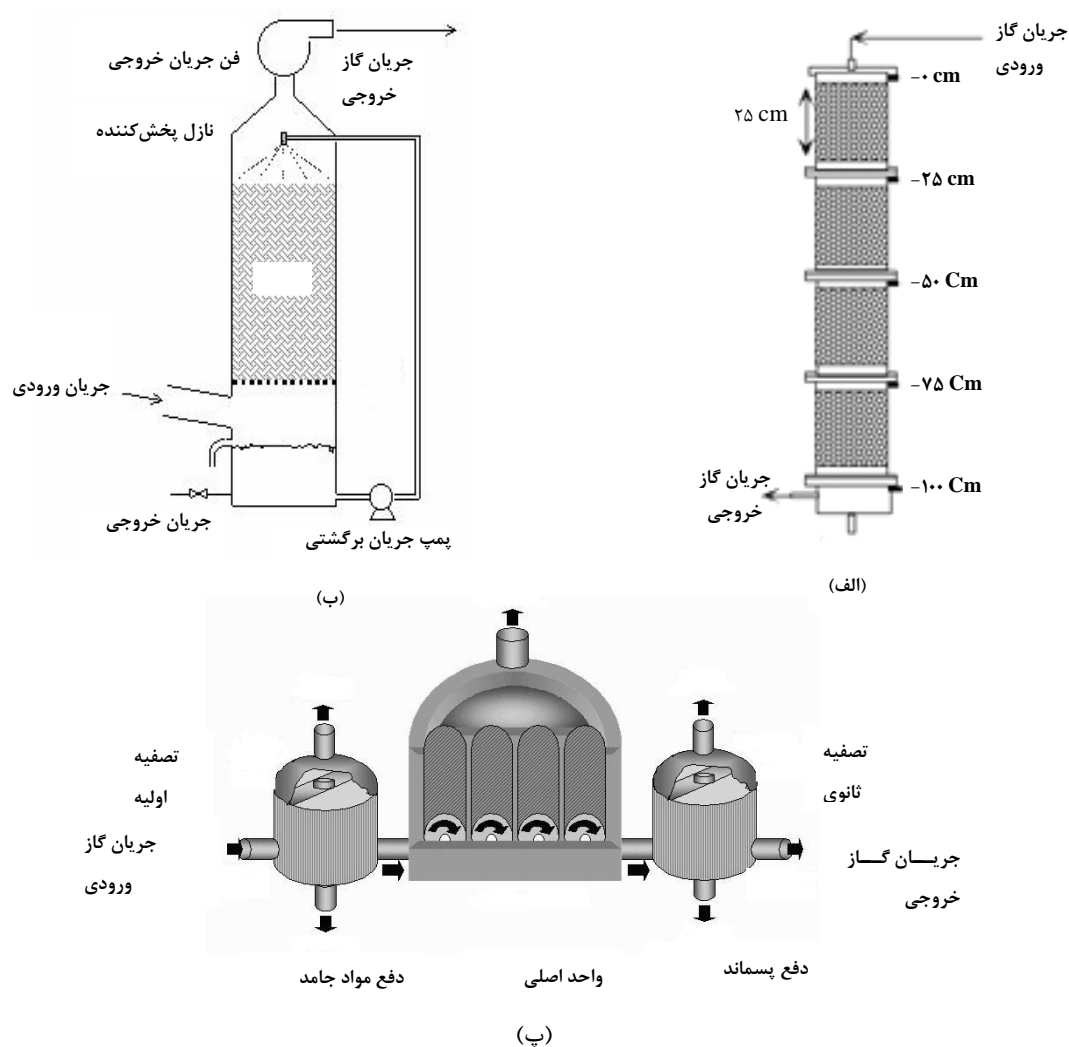
میکروارگانسیم‌های درون توده فیلم میکروبی، جذب می‌شوند و بدین ترتیب، واکنش زیستی حذف آلاینده‌ها انجام می‌شود. شاید بتوان عبارت راکتور زیستی را نام مناسبی برای زیست‌صافی‌ها به شمار آورد. بسیاری از این راکتورها هوازی هستند و اکسیژن و مواد مغذی، در آب یا توده فیلم میکروبی حل می‌شوند و به درون لایه میکروارگانسیم نفوذ می‌کنند. آلاینده‌های آلی در طی این واکنش‌ها به آب، دی‌اکسیدکربن و زیست‌توده^۱ تبدیل می‌شوند. علی‌رغم پیچیدگی‌های عملیاتی فرایند زیست‌تصفیه، در سال‌های اخیر مطالعات مدلسازی زیادی جهت پیش‌بینی عملکرد این سیستم‌ها انجام شده است [۱]. بازدهی زیست‌صافی تابعی از مدت ماند گاز و محتوای رطوبت درون آن است. مدت تماس، عامل مهمی در طراحی زیست‌صافی محسوب می‌شود در حالی که محتوای رطوبت، تابعی از روش کنترل زیست‌صافی خواهد بود. اندازه زیست‌صافی وابسته به میزان شدت جریان گاز مورد تصفیه است. یک زیست‌صافی به طور معمول به ازای هر $0.472 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ از جریان گاز نیاز به $4/64 - 5/4 \text{ m}^2$ سطح خواهد داشت [۲].

روش زیست‌تصفیه اصولاً برای تصفیه اجزای آلی فرار، غیرنمک‌زا، سوخت‌های هیدروکربنی و آلاینده‌های گوگردی به کار گرفته می‌شود. در شرایط مناسب، زیست‌صافی‌ها قادر به حذف درصد بالایی از آلاینده‌ها و تبدیل آن‌ها به محصولات بی‌ضرر هستند. زیست‌تصفیه در مقایسه با دیگر روش‌های قدیمی تجزیه اجزای آلی فرار^۲ از برتری‌های زیادی شامل هزینه عملیاتی پایین، افت فشار ناچیز، ایمنی ذاتی و هزینه تعمیر و نگهداری اندک برخوردار است. با توجه به مزایای سیستم‌های حذف زیستی و نیاز به استفاده از روش‌هایی با حداکثر بازدهی، حذف، همراه با تولید محصولاتی غیرمضر و بدون آسیب به محیط زیست، می‌توان اهمیت تحقیق و بررسی در زمینه روش زیستی موجود را دریافت. بنابراین با هدف بررسی دقیق مطالعات صورت گرفته در دهه اخیر در خصوص حذف زیستی آلاینده‌های گازی به کمک زیست‌تصفیه، این مقاله یک مقاله مروری در تلاش برای تجزیه و تحلیل نتایج مطالعات آزمایشگاهی و مدلسازی انجام شده است تا شاید راهگشای محققان در این زمینه باشد. بر خلاف انواع مقالات مروری، در این مطالعه، تحقیقات صورت گرفته در طی دهه اخیر از جنبه نتایج حاصله، روش تحقیق،

1. Biomass
2. Volatile Organic Compound

صفحه (دیسک)هایی به آرامی در گردش می‌باشند. صفحات به صورت جزئی در جریان آلاینده فرو رفته‌اند، اکسیژن به کمک سطح متلاطم ایجاد شده توسط گردش صفحات به آلاینده منتقل می‌شود (شکل (۱) - ج). همانگونه که مطرح شد، روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌های گازی در صنعت وجود دارد که هر یک از این روش‌ها معایب و مزیت‌های خاص خود را دارند. جدول (۱) نمونه‌هایی از روش‌های مختلف حذف آلاینده‌ها و معایب و مزایای عمده هر یک را در مقایسه با راکتور حذف زیستی نشان می‌دهد.

در معادله مطرح شده ρ_w چگالی آب، μ_w گرانشی آب، Q_w شدن جریان حجمی آب و g شتاب ثقل زمین می‌باشند. این میزان ضخامت به طور معمول در زیست‌صافی‌ها دیده می‌شود اما در زیست‌صافی‌های پاششی، جریان آب لایه‌ای یکنواخت بر روی سطح پرکننده‌ها ایجاد نمی‌کند و اجازه می‌دهد که قسمتی از آنها در معرض فاز گاز قرار گیرند. کیم^۱ و همکاران [۴] این اثر را به کمک یک رابطه‌ی تجربی برای پیش‌بینی درصد سطح مرطوب شده از پرکننده‌ها مدل نموده‌اند. تماس دهنده‌های گردشی زیست‌شناختی^۲ راکتورهایی با فیلم ثابت هستند که در آن‌ها بستر به صورت



شکل ۱- ساختار انواع زیست‌راکتورها زیستی، الف- زیست‌راکتور ثابت بستر، ب- زیست‌راکتور پاششی، پ- تماس دهنده‌های گردشی زیست‌شناختی

1. Kim

2. Rotating Biological Contactors

جدول ۱- مقایسه روش‌های متداول حذف آلاینده‌های گازی با حذف به روش زیستی

معایب	مزایا	روش کاهش آلاینده‌های گازی
<p>ابعاد بزرگ تجهیزات مورد استفاده قادر به کاهش آلاینده‌های تخریب ناپذیر زیستی نمی‌باشند. جایگزینی زیست‌صافی‌ها هر ۵-۲ سال یکبار صورت می‌گیرد. کنترل اسیدیته و میزان رطوبت نسبی در برخی مواقع دشوار خواهد بود.</p> <p>برخی ذرات موجود در جریان گاز ممکن است موجب مسدود شدن بستر شوند.</p> <p>وقوع انسداد بستر به وسیله رشد زیست توده که به دلیل غلظت بالای آلاینده‌های فرار آلی و یا افزایش میزان ماده مغذی ورودی به سیستم رخ می‌دهد.</p>	<p>دارای ساختار ساده و همراه با هزینه پایین است</p> <p>هزینه‌های عملیاتی، پایین است و نیاز به سرمایه‌گذاری پایین تا متوسط دارد.</p> <p>حذف موثر غلظت‌های پایین از آلاینده‌ها محصول جانبی ندارند.</p> <p>به دلیل نیاز به انرژی کم، به هیچگونه سوختی نیاز ندارند.</p> <p>دوستدار محیط زیست</p>	<p>زیست‌تصفیه^۱</p>
<p>هزینه‌های عملیاتی بسیار بالا (افت فشار بالا) نیاز به وجود سیستم‌های خوراک دهی شیمیایی پیچیده مشکل دفع پساب‌های حاصله عدم کاربرد برای تمام آلاینده‌های آلی پتانسیل بالای خوردگی</p>	<p>هزینه‌های سرمایه‌گذاری متوسط</p> <p>عملکرد بهینه با وجود ذرات موجود در جریان گاز</p> <p>ابعاد نسبتاً کوچک تجهیزات امکان کنترل دستی سیستم در سرعت‌های حجمی مختلف</p>	<p>شوینده‌های تر^۲</p>
<p>هزینه‌های عملیاتی فوق العاده بالا کاهش عمر مفید کربن توسط رطوبت موجود در گاز افت فشار متوسط سیستم ایجاد جریان‌های ثانوی آلاینده در زمان احیاء</p>	<p>مدت ماند کوتاه و تجهیزات با ابعاد کوچک</p> <p>عملیات پایدار و برگشت پذیر</p> <p>هزینه‌های سرمایه‌گذاری بهینه</p>	<p>جذب سطحی^۳</p>
<p>هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی بالا در جریان‌های با سرعت‌های حجمی بالا و غلظت پایین، موثر نیستند.</p> <p>به طور معمول نیاز به مواد سوختی در این روش پُر خرج است. تولید آلاینده‌های ثانوی</p>	<p>بازدهی موثر در حذف آلاینده‌ها بدون توجه به طبیعت و غلظت آن‌ها مناسب برای سرعت‌های حجمی بالا و دارای عملکردی یکنواخت و قابل بازگشت</p> <p>ابعاد کوچک تجهیزات</p>	<p>سوزاندن^۴</p>

1. Biotreatment
2. Wet Scrubber
3. Adsorption
4. Incineration

موجب اثرگذاری بر میزان بازدهی حذف آلاینده می‌گردد.

۳-۲ وجود محدودیت در میزان اکسیژن و یا مواد مغذی

به دلیل اینکه انحلال پذیری اکسیژن در آب، کمتر از آلاینده‌هاست، اغلب مشخص شده است که کمبود غلظت اکسیژن در واکنش هوازی در مقایسه با غلظت آلاینده، موجب محدود شدن سرعت واکنش زیستی می‌گردد. شریف‌دین^۲ و همکارانش [۵] با همکاری مک‌کارتی^۳ و همکاران [۶] معیارهایی را برای مشخص کردن زمان وقوع چنین محدودیت‌هایی در سیستم ارائه کرده‌اند. در این معیار، نسبت غلظت‌ها باید کمتر از نسبت ثابت‌های مونود باشد.

$$\frac{C_{O_2,f}}{C_f} < \frac{K_{S,O_2}}{K_{S,i}} \quad (۴)$$

جایی که اکسیژن جزء محدود کننده باشد ثابت سرعت رابطه مونود به شکل زیر خواهد بود [۷،۸]:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_{f,O_2}}{K_{S,O_2} + C_{f,O_2}} \quad (۵)$$

دشاسیس^۴ و همکاران [۹] سه مدل واکنشی را بررسی و به این نتیجه رسیدند که بهترین رابطه اصلاح شده برای متیل ایزوبوتیل کتون و متیل اتیل کتون رابطه‌ی (میشائیل-منتون)^۵ بوده است:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_{f,i}}{K_{S,i} + C_{f,i} + \rho_{ij} C_{f,j}} \quad (۶)$$

i و j به دو آلاینده‌ای که همزمان حذف می‌شوند برمی‌گردد. ρ_{ij} نیز ثابت ممانعت تعریف شده است.

۳-۳ ریخت‌شناسی توده فیلم میکروبی

یکی از جنبه‌های دشوار در مدلسازی زیست‌صافی، به ساختار توده‌ی

در ادامه به منظور آشنایی بیشتر با پدیده‌های تاثیرگذار در سیستم‌های حذف زیستی آلاینده‌های گازی، به بررسی مفاهیم و پدیده‌هایی همچون سینتیک واکنش زیستی درون توده فیلم میکروبی، ریخت‌شناسی توده فیلم میکروبی ایجاد شده بر روی پرکننده‌ها، جذب بر روی پرکننده‌ها، پدیده‌های انتقال بین فازهای گوناگون و افت فشار سامانه مربوطه پرداخته می‌شود. این تعاریف ما را به درک بهتر سیستم‌های زیست‌تصفیه رهنمون می‌سازد و کمکی بزرگ در راستای مدلسازی هر چه بهتر و دقیق‌تر این سیستم‌ها است.

۳- مفاهیم و پدیده‌های موجود در زیست‌تصفیه

۳-۱ سینتیک واکنش زیستی

سرعت واکنش زیستی عامل تعیین کننده‌ای برای بازدهی زیست‌صافی‌ها به شمار می‌رود. معادله مونود^۱ [۲] به عنوان یک سینتیک مهم برای رشد، به صورت تابعی از غلظت‌های موجود در زیست‌توده و غلظت‌های آلاینده، ارائه شده است. اکثر روابط سرعت نوشته شده از این رابطه نشأت می‌گیرند:

$$\frac{\partial X_f}{\partial t} = \mu X_f \quad (۲)$$

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_g}{K_{S,i} + C_g} \quad (۳)$$

برای مقادیر بالای غلظت آلاینده‌ها سرعت رشد ثابت است و برخی مدلسازان سینتیک را از درجه صفر فرض کرده‌اند، اما به ازای مقادیر ناچیز غلظت آلاینده‌ها، سینتیک به صورت درجه اول فرض شده است. البته در بسیاری از مواقع هر دو سینتیک، یکی در ابتدا و دیگری در انتهای فرایند، به کار می‌روند. مقادیر مناسب برای $K_{S,i}$ و μ_{\max} با توجه به شرایط سیستم، متغیرند. بیشتر داده‌ها از آزمایش‌های انجام شده بر روی میکروارگانیسم‌ها در سوسپانسیون‌های هوادهی شده به دست می‌آیند [۲]. با توجه به نوع میکروارگانیسم انتخابی به منظور حذف زیستی آلاینده مورد نظر، مقادیر ثابت‌های موجود در معادله سرعت واکنش تغییر می‌کند که

1. Monod

2. Shareefdeen
3. Mc Carty
4. Deshusses
5. Michaelis-Menton

سطح، جرم ماده جذب شده به طور خطی در تعادل با غلظت آلاینده در انتهای توده‌ی فیلم میکروبی است [۲]:

$$C_s = K_{g-ads} C_f \quad (8)$$

۳-۵ پدیده انتقال جرم بین فازها در زیست‌صافی‌ها

انتقال آلاینده از فاز گاز به یک مایع ساکن یا یک توده‌ی فیلم میکروبی با دو مقاومت انتقال جرم، شامل یک مقاومت نفوذی در میان توده‌ی آرام گاز، و یک مقاومت درون مایع و یا توده‌ی فیلم میکروبی روبروست. آب درون توده‌ی فیلم میکروبی ساکن فرض می‌شود بنابراین نفوذ مولکولی، تنها مکانیسم انتقال است. ثابت‌های نفوذ مولکولی درون آب 10^4 بار کمتر از این ضرائب در هوا هستند. در نتیجه غلظت‌ها و بنابراین گرادیان‌های غلظت در توده‌ی فیلم میکروبی بزرگترند. به طور معمول مدلسازان فرض می‌کنند که غلظت در سطح توده‌ی فیلم میکروبی، به کمک قانون هنری، در تعادل با غلظت آلاینده در فاز هواست و شدت نفوذ آلاینده به درون توده‌ی فیلم میکروبی به کمک مقاومت نفوذ در توده‌ی فیلم میکروبی کنترل شده است [۲]:

$$J_f = D_f \left(\frac{\partial C_f}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (9)$$

در زیست‌صافی پاششی به طور معمول انتقال در لایه‌ی آب جاری کندتر از انتقال در هوا و سریعتر از انتقال درون توده‌ی فیلم میکروبی است. همین شیوه‌ی انتقال برای نفوذ از آب به توده‌ی فیلم میکروبی به کار می‌رود. برخی محققان مقاومت انتقال جرم را در سطح مشترک (آب/توده‌ی فیلم) میکروبی اندازه‌گیری کرده‌اند، این فرایند به طور مشابه جایی که انحلال‌پذیری آلاینده بالا و کاهش زیستی سریع باشد اتفاق می‌افتد. البته این پدیده در سیستم تصفیه اجزاء آلی فرار کمتر دیده می‌شود.

لی^۳ و همکاران [۱۴] رابطه زیر را برای محاسبه ضریب انتقال جرم بین گاز و ذرات پرکننده‌ی کروی ارائه کرده‌اند:

$$K_{g-f} = \frac{D_{AB}}{2r_p} (2 + 1.1 \text{Re}^{0.6} \text{Sc}^{0.33}) \quad (10)$$

فیلم میکروبی مربوط می‌شود. مدل‌های اولیه توده فیلم میکروبی را به عنوان لایه صاف و یکنواخت در سطح یک پرکننده متخلخل بررسی کرده‌اند در حالی که بررسی واقعی و دقیق این توده بسیار دشوار است.

آلونسو^۱ و همکاران [۳] مدلی را توسعه دادند که در آن توده فیلم میکروبی در سرعت ثابت رد سطح پرکننده‌ها رشد می‌کند. فرضیاتی از قبیل کروی بودن، ابعاد یکسان پرکننده‌ها و سطوح زیست‌توده بر روی هر کره به کار رفته است. با رشد توده فیلم میکروبی نواحی مسدود شده توسط آن، زیاد می‌شوند. این نواحی به عنوان تابعی از شعاع کره و ضخامت زیست توده محاسبه می‌شوند. این دیدگاه توسط ساگاستومه^۲ و همکاران [۱۰] در قالب رابطه زیر برای محاسبه سطح اشغال شده توسط توده فیلم میکروبی بیان شده است.

$$a_f = \frac{a}{2} \left(1 + \frac{\delta}{r_p} \right) \left[(2-n) \left(\frac{\delta}{r_p} \right) + 2 \right] \quad (7)$$

رشد توده فیلم میکروبی، اندازه خلل و فرج‌ها را کاهش می‌دهد و سرانجام موجب پر شدن آنها می‌شود. به علاوه برخی خلل و فرج‌ها توسط زیست‌توده پر می‌شوند و به دلیل عدم امکان نوشوندگی، باعث خارج شدن این بخش از پرکننده‌ها از عملیات تصفیه می‌گردند.

۳-۴ جذب بر روی فاز جامد

آلاینده‌هایی که طی مراحل اولیه تصفیه، زمانی که توده فیلم میکروبی ضخامت ناچیز دارد، به انتهای توده فیلم میکروبی نفوذ می‌کنند امکان جذب در سطح پرکننده‌ها را دارند، ظرفیت‌های جذب مواد پرکننده با هم متفاوت‌اند. برخی مدلسازان، فرض کرده‌اند که ذرات پرکننده، متخلخل و حاوی مقدار مشخصی آب هستند که می‌وانند آلاینده را جذب کنند [۱۱-۱۳]. برای کلیه مواد پرکننده، پلی ساکاریدهای بیرونی توده فیلم میکروبی و دیگر اجزای این توده مواضع جذب جدید را اشغال می‌کنند، بنابراین کاهش جذب سطحی آلاینده را به همراه دارند. جذب و واجدیی در مدل‌های حالت ناپایدار مطرح می‌شوند. به طور معمول، فرض شده است که به ازای واحد

1. Alonso
2. Sagastume

3. Lie

که به کمک آن میزان شار انتقال جرم جزء جداشونده به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$J_f = K_{g-f} \left[\frac{C_g}{H} - C_f \right] \quad (11)$$

برخی محققان از معادله تجربی توسعه یافته توسط فان^۱ و همکاران [۱۵] که ضریب نفوذ در توده فیلم میکروبی را به ضریب نفوذ آلاینده در آب و چگالی کل توده زیستی در توده فیلم میکروبی (g/l) وابسته می‌کند، استفاده نموده‌اند.

$$D_f = D_w \left[1 - \frac{0.43X_f^{0.92}}{11.19 + 0.27X_f^{0.92}} \right] \quad (12)$$

در این رابطه X و D_w به ترتیب چگالی کل زیست‌توده در توده فیلم میکروبی و ضریب نفوذ آلاینده در آب می‌باشند.

۶-۳ افت فشار

افت فشار درون سیستم، تابعی از سرعت گاز است که خود تابع طراحی راکتور و محیط کشت مورد استفاده در زیست‌صافی می‌باشد. افت فشار درون یک زیست‌صافی به کمک معادله ارگان^۲ محاسبه می‌شود:

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{600\mu_w u_0 (1-\varepsilon)^2}{r_p^2 \varepsilon^3} + \frac{7\rho_w u_0^2 (1-\varepsilon)}{r_p \varepsilon^3} \quad (13)$$

این معادله ویژگی‌های سیال، خصوصیات فیزیکی محیط کشت از قبیل اندازه ذره و درصد تخلخل را شامل می‌شود. سرعت گاز درون محیط کشت به خاطر کاهش افت فشار درون بستر، لازم است کاهش یابد. همچنین، یک بستر با درصد تخلخل بالاتر برای سرعت‌های جریان قابل قبول در افت فشار کاهش یافته طراحی می‌شود.

۴- تحقیقات آزمایشگاهی صورت گرفته اخیر

جدیدترین تحقیقات آزمایشگاهی صورت گرفته طی دهه اخیر به هدف استفاده آسان‌تر و ایجاد امکان مقایسه آنها در جدول (۲) به همراه اهم نتایج حاصل از هر یک آورده شده است. آنچه در یک نگاه کلی به این نوع مطالعات قابل بیان است این است که ظاهراً به دلیل پیچیدگی‌های مربوط به واکنش‌های زیستی و خصوصاً سینتیک رشد میکروارگانیسم‌های مورد استفاده، امکان ارائه روابط همبسته خاص برای کاربرد در شرایط مختلف و برای حذف انواع آلاینده‌ها میسر نشده است. به عبارت دیگر، بر خلاف سیستم‌های عملیاتی متداول نظیر شوینده‌های تر، که در اغلب فرایندهای شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته و روابط همبسته بسیاری برای استفاده در طراحی آنها ارائه شده است، در سیستم‌های زیست‌تصفیه هنوز این روابط از جامعیت و مقبولیت برخوردار نشده و بنابراین، ارائه نشده‌اند. شاید مهمترین دلیل قابل ذکر برای این تفاوت را بتوان تاثیر متغیرهای عملیاتی بسیار زیاد در این نوع سیستم‌ها در مقایسه با سیستم‌های متداول دانست.

۵- مروری بر مدل‌های ریاضی ارائه شده

به دلیل اهمیت مبحث مدلسازی در طراحی سیستم‌های زیست‌تصفیه به معرفی و بررسی برخی از مدل‌های ریاضی و نتایج به دست آمده از هر کدام در قالب جدول (۳) پرداخته شده است. مدل‌های انتخاب شده با خطای کمتر از ۷٪ در پیش‌بینی بازدهی حذف، از جمله پرکاربردترین و موثق‌ترین نمونه‌های مدلسازی در این زمینه در سال‌های اخیر به شمار می‌روند. امید است بررسی و ارائه مدل‌های ذکر شده در یک مجموعه منسجم، امکان تحلیل و بررسی دقیق‌تر آنها را برای علاقمندان فراهم سازد. شایان ذکر است که به منظور اختصار در فهرست علائم، نشانه‌های به کار رفته در معادلات ارائه شده به صورت یکسان‌سازی شده به کار رفته‌اند.

1. Fan
2. Ergun

جدول ۲- مشخصات برخی از مطالعات آزمایشگاهی صورت گرفته در خصوص حذف زیستی آلاینده‌های گازی

در دهه اخیر همراه با اهم نتایج حاصله

محققین و شماره مرجع	نوع آلاینده / پرکننده / میکروارگانیسم	روش کار و اهم نتایج حاصله
دلهومنی ^۱ و همکاران [۱۶]	تولون / ساچه‌ای / -	با بررسی عملکرد یک زیست‌صافی حذف آلاینده‌های زیستی موفق به یافتن یک روش جدید برای اندازه‌گیری مقادیر پارامترهای سینتیکی آلاینده‌های هوا شدند.
رامیراز ^۲ و همکاران [۱۷]	هیدروژن سولفاید و اسیدهای چرب فرار / سرامیک / باکتری سولفور اکسید ^۳	به کمک نمودارهای به دست آمده برای توزیع غلظت آلاینده و یا دی اکسید کربن یک رابطه نظری میان داده‌های آزمایشگاهی و سرعت رشد ویژه میکروبی ارائه شده است.
مورگان ^۴ - ساگاستومه ^۵ و همکاران [۱۸]	متانول / سرامیک / متخلخل و برش‌های چوبی / -	کاهش میزان هیدروژن سولفاید در دو مدت ماند ^۶ مختلف و همچنین اثر افزودن اسید استیک به سیستم زیست‌صافی در طی ۹۰ روز بررسی شده است.
پاگانس ^۶ و همکاران [۱۹]	آمونیاک / مواد مغزی نباتات / -	افزایش مدت ماند مقدار ظرفیت حذف را با کاهش مواجه می‌سازد همچنین با افزودن اسید استیک میزان سرعت واکنش زیستی با افزایش همراه خواهد بود. همچنین استفاده از سرامیک به عنوان پرکننده موجب کاهش اتلاف رطوبت و تجمع سولفات بیشتر شده است.
لی و همکاران [۲۰]	هیدروژن سولفاید / سرامیک متخلخل / باکتری سولفور اکسید	با استفاده از دو زیست‌صافی، یکی با پرکننده‌های ساچه‌ای و دیگری با پرکننده‌های از جنس برش‌های چوب اثر رشد زیست‌توده بر افت فشار سیستم مورد بررسی قرار گرفته است.
لی و همکاران [۲۱]	هیدروژن سولفاید و آمونیاک / سرامیک / تی ای اس ^۸	عامل کلیدی در مقدار افت فشار سیستم رشد زیست‌توده بیان شد. با توجه به نتایج به دست آمده، افت فشار در سیستم با پرکننده‌های ساچه‌ای نسبت به برش‌های چوبی کمتر گزارش شده است که به دلیل تخلخل کمتر پرکننده‌های ساچه‌ای، قابل توجه است. میزان افت فشار با میزان تجمع زیست‌توده و مقدار مصرف ماده آلاینده رابطه خطی نشان داده است.
اسپیگنو ^۹ و همکاران [۲۲]	هگزان / خاک رس / اسپرجیلاس نیجر ^{۱۰}	از زیست‌صافی طراحی شده همراه با ماده پرکننده شامل مخلوطی از مواد مغزی در حذف همزمان آمونیاک و دیگر اجزای آلی استفاده شد که در نتیجه میزان بازدهی در محدوده سرعت‌های بارگذاری مختلف آمونیاک به دست آمده است.
یون ^{۱۱} و همکاران [۲۳]	مواد آلی فرار / ذغال سنگ / -	بازدهی حذف آمونیاک ۹۴٪ گزارش شده است. بازدهی حذف برای محدوده ۶۷۱۰۰-۸۴۶ mg[NH ₃]/m ² .hr در حال افزایش بوده اما با زیادتر شدن این مقدار از ۷۰۰۰۰، بازدهی با کاهش همراه است.
		زیست‌صافی نمونه آزمایشگاهی از یک ستون پیرکس با پرکننده‌های سرامیکی ساخته شده است. سه نوع میکروارگانیسم شامل امتحان شده است.
		با افزایش میزان عنصر سولفات در سیستم مقدار اسیدیتته کاهش می‌یابد. نوعی باکتری نشان داد که در شرایط اسیدیتته کم، قادر است اکسایش موثر سولفور را انجام دهد این در حالی است که میزان این واکنش در شرایط حضور دو نوع دیگر میکروارگانیسم کاهش می‌یابد.
		در یک زیست‌صافی آزمایشگاهی اثر پارامترهای مختلف از جمله غلظت ورودی سرعت فضایی و شدت جریان ورودی مورد بررسی قرار گرفته است. نقش حضور آمونیاک بر بازدهی حذف هیدروژن سولفاید نیز مورد آزمایش قرار گرفته است.
		حضور آمونیاک در این فرآیند موجب بازدهی حذف بالاتر و تولید محصولاتی با اسبب رسانی کمتر به محیط خواهد شد. افزایش غلظت و شدت جریان ورودی موجب کاهش بازدهی شده است.
		در زیست‌صافی طراحی شده اثر میزان سرعت بارگذاری بر بازدهی حذف همزمان بررسی شده است.
		حداکثر بازدهی حذف در مدت ۲ هفته قابل دستیابی بوده و سیستم بعد از این مدت به شرایط پایدار خواهد رسید. نوع متابولیسم فعالیت قارچ‌ها در ایجاد بازدهی مناسب موثر بوده و نیاز به انتخاب مناسب دارد. همچنین در سرعت‌های بارگذاری بالا به مقدار حذف کمتری دست پیدا کرده‌اند.
		یک زیست‌صافی موجود به منظور بررسی اثر سرعت جریان گاز غلظت ورودی و اثر تغییرات دما بر سیستم زیست‌تصفیه حذف مواد آلی فرار مورد استفاده قرار گرفته است. این آزمایش‌ها در طی ۱۰۱ روز انجام شده‌اند.
		افزایش مدت ماند و افزایش دما موجب بالا رفتن بازدهی خواهد شد. از روی میزان سرعت واکنش متناسب با سرعت جریان گاز ورودی، معلوم شده است که این نتیجه تا حدی تعجب آور است. بیشترین میزان حذف ۳۹۷۷ g/m.h در دمای ۳۲ درجه سلسیوس و مدت اقامت ۱۰۵ min روی می‌دهد. در میان مواد آلی بیشترین میزان حذف مربوط به ایزوپروپیل ۹۲٪ و کمترین آن مربوط به کلروفرم ۸۴٪ است.

جدول ۳- مشخصات برخی از مطالعات مدلسازی صورت گرفته اخیر در خصوص حذف زیستی آلاینده‌های گازی

در دهه اخیر همراه با اهم نتایج حاصله

نوع سیستم	مدل یانگ ^{۱۱} و همکاران [۲۴]
مدلسازی مربوطه در مورد یک تماس دهنده گردشی زیست‌شناختی مطرح شده است.	
فرضیات مدل	<ul style="list-style-type: none"> - سیستم به صورت دو فازی در نظر گرفته شده است. - فرآیند در حالت پایدار انجام می‌شود. - توزیع یکنواخت باکتری‌ها در سیستم. - صرفاً یک جزء به عنوان واکنشگر محدود کننده سرعت در نظر گرفته شده است. - رشد توده فیلم میکروبی به صورت یکنواخت است.
شرایط مرزی و اولیه مورد استفاده	<p>معادلات اصلی انتقال جرم در فاز گاز و توده فیلم میکروبی</p> $\varepsilon_f = 1 - \frac{3\pi(r_p + \delta)^2(L_m - r_p - \delta)}{L_m^3}$ $a_f = \frac{2(L_m - 2r_p - 2\delta)}{(r_p + \delta)(L_m - r_p - \delta)}$ $b = b_s + b_d = b_s^0 \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_f} \right)^2 + b_d$ $\frac{\partial \delta}{\partial t} = \left(D_f \frac{\partial C_f}{\partial r} \Big _{r=r_p+\delta} \right) \frac{Y}{X_f} - \delta$ <p>معادلات بالا شامل: تخلخل بستر، سطح موثر توده فیلم میکروبی، نرخ تنش مخصوص و تغییرات ضخامت توده فیلم میکروبی می‌باشند.</p>
اهم نتایج حاصله	<p>معادلات جانبی مورد نیاز</p> $\frac{\partial C_g}{\partial R} = - \frac{JKa_f}{u_n}$ $\frac{D_f}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C_f}{\partial r} \right) \right] = \frac{\mu_m X_f}{Y} \left[\frac{C_f}{C_f + K_s} \right]$ <p>با حل معادلات مدل نوشته شده، تغییرات بازدهی حذف با در نظر گرفتن تغییرات تخلخل با گذشت زمان به دست آمد. این مطالعه نشان می‌دهد که میزان تخلخل بستر در زیست‌صافی، تابع مدت عملیات و متغیر است. تخلخل شبیه سازی شده بستر با گذشت زمان عملیات تا قبل از رسیدن به حالت پایدار در حال کاهش خواهد بود. میزان بازدهی در ابتدا افزایش می‌یابد و در نهایت، با افزایش مدت عملیات با کاهش روبرو خواهد شد. نتایج مدلسازی نشان می‌دهد که تخلخل با افزایش سرعت بارگذاری و کاهش میزان مدت ماند گاز با کاهش روبرو می‌شود.</p>

- | | | | |
|----------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 1. Delhomoni | 2. Ramiraz | 3. Sulfur Oxide Bacteria | 4. Empty Bed Residence Time |
| 5. Morgan –Sagastume | 6. Pagans | 7. Lee | 8. A. Thiooxidans TAS |
| 9. Spigno | 10. Aspergillus Niger | 11. Yoon | 12. Yang |

(ادامه) جدول ۳- مشخصات برخی از مطالعات مدلسازی صورت گرفته اخیر در خصوص حذف زیستی

آلاینده‌های گازی در دهه اخیر همراه با اهم نتایج حاصله

مدل باکوریزو ^۱ و همکاران [۲۵]		
نوع سیستم	شرایط مرزی مورد استفاده	معادلات جانبی مورد نیاز
<p>عملکرد زیست‌صافی در حذف آلاینده آمونیاک</p> <p>- توزیع جریان در فاز گاز به صورت جریان لوله‌ای است.</p> <p>- زمانی که آب به سیستم افزوده می‌شود الگوی جریان مایع نیز لوله‌ای خواهد بود.</p> <p>- سطح مشترک (گاز- مایع) همواره در حالت تعادل است و از نظریه دو فیلمی پیروی می‌کند.</p> <p>- برای کلیه اجزای دارای نیتروژن، مقدار ضریب انتقال جرم به شکل یکسان در نظر گرفته شده است.</p> <p>- نفوذ درون توده فیلم میکروبی توسط قانون فیک توصیف می‌شود.</p> <p>- توده فیلم میکروبی به شکل یکنواخت پرکننده را احاطه می‌کنند و بنابراین واکنش، تنها درون توده فیلم میکروبی انجام می‌شود.</p> <p>- شکل هندسی دو بعدی و نفوذ در سطح مشترک (گاز- توده فیلم میکروبی) برای به دست آوردن معادلات مدل قابل استفاده است.</p> <p>- در طی افزایش آب، سطح توده فیلم میکروبی به طور یکنواخت توسط جریان مایع مرطوب می‌گردد.</p> <p>- ویژگی‌های فیزیکی، توده فیلم میکروبی همانند آب در نظر گرفته شده است.</p> <p>- هیچگونه تجمعی از زیست‌توده در بستر صافی وجود ندارد.</p>	<p>فرضیات مدل</p> <p>$Z = 0 \quad C_{g,j} = C_{g,j}^{in}$</p> <p>$Z = L \quad C_{l,j} = C_{l,j}^{in}$</p> <p>$x = 0 \quad C_{f,j} = C_{l,j}$</p> <p>$x = \delta \quad -D_j \left(\frac{\partial C_{f,j}}{\partial x} \right) \Big _{x=\delta} = -D_j \left(\frac{\partial C_{s,j}}{\partial x} \right) \Big _{x=\delta}$</p>	<p>معادلات اصلی انتقال جرم در چهار فاز گاز، مایع، توده فیلم میکروبی و جامد</p> $\frac{\partial C_{g,j}}{\partial t} = -v_z \frac{\partial C_{g,j}}{\partial Z} - \frac{a}{\varepsilon} N_{gl}$ $\frac{\partial C_{l,j}}{\partial t} = -v_l \frac{\partial C_{l,j}}{\partial Z} + \frac{a}{h_c} N_{gl} - \frac{a}{h_c} N_{lb}$ $\frac{\partial C_{f,j}}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C_{f,j}}{\partial x^2} + r$ $\frac{\partial C_{s,j}}{\partial t} = \frac{a}{1 - \varepsilon - h_c - h_b} N_{bs}$ <p>$j = \text{NTNH}, \text{NTNO}_2, \text{NTNO}_3, \text{O}_2$</p>
	<p>شرایط مرزی مورد استفاده</p> <p>$Z = 0 \quad C_{g,j} = C_{g,j}^{in}$</p> <p>$Z = L \quad C_{l,j} = C_{l,j}^{in}$</p> <p>$x = 0 \quad C_{f,j} = C_{l,j}$</p> <p>$x = \delta \quad -D_j \left(\frac{\partial C_{f,j}}{\partial x} \right) \Big _{x=\delta} = -D_j \left(\frac{\partial C_{s,j}}{\partial x} \right) \Big _{x=\delta}$</p>	<p>معادلات جانبی مورد نیاز</p> $C_{-j, \text{NTNH}} = C_{-j, \text{NH}_3} + C_{-j, \text{NH}_4}$ $C_{-j, \text{NTNO}_2} = C_{-j, \text{HNO}_2} + C_{-j, \text{NO}_2}$ $C_{-j, \text{NTNO}_3} = C_{-j, \text{HNO}_3} + C_{-j, \text{NO}_3}$ $N_{gl} = k_g (C_{g,j} - C_{gl,j}) = k (C_{g,j} - C_{l,j} H)$ $N_{lb} = -D_f \left(\frac{\partial C_{f,j}}{\partial x} \right) \Big _{x=0}$ $N_{bs} = -D_f \left(\frac{\partial C_{f,j}}{\partial x} \right) \Big _{x=\delta}$ <p>سه معادله اول غلظت کل هر ماده را نشان می‌دهد. روابط دیگر به ترتیب: شدت نفوذ جریان از فاز گاز به مایع، مایع به توده فیلم میکروبی و از توده فیلم میکروبی به سطح جامد می‌باشند.</p>
	<p>اهم نتایج حاصله</p>	<p>نتایج حاصل از حل معادلات مربوطه نشان می‌دهند که گذشت زمان باعث افزایش میزان اسیدیته خواهد شد. همچنین گذشت زمان موجب افزایش نیتريت و آمونوم و کاهش نیترات خواهد شد. بررسی توزیع غلظت جریان خروجی با افزایش ارتفاع در دو غلظت مختلف ورودی به سیستم نشان می‌دهد که به ترتیب با از یاد ارتفاع، میزان غلظت خروجی با کاهش روپرو می‌شود. سینتیک مورد استفاده در این مدل در دو حالت وجود بازدارنده یا بدون حضور آن در نظر گرفته شده است.</p>

مدل زانگ ^۲ و همکاران [۲۶]		
نوع سیستم	شرایط مرزی مورد استفاده	معادلات جانبی مورد نیاز
<p>در این مدل زیست‌صافی به ۹ ناحیه مختلف تقسیم شده است. در هر ناحیه فاز گاز، توده فیلم میکروبی و فیلم مایع به طور جداگانه مورد تحلیل قرار گرفته‌اند. آلاینده‌ها در این سیستم شامل دی متیل سولفاید و متانول می‌باشند.</p> <p>- توزیع جریان در فاز گاز به صورت جریان بیستونی است.</p> <p>- مقاومت انتقال جرم در فاز گاز قابل صرف نظر کردن است.</p> <p>- هیچگونه واکنش زیستی در فاز مایع رخ نخواهد داد.</p> <p>- توده فیلم میکروبی به صورت دو بعدی بررسی می‌شود.</p> <p>- تنها دی متیل سولفاید و متانول بر واکنش زیستی اثر می‌گذارند و غلظت اکسیژن اثر گذار نخواهد بود.</p> <p>- رشد توده فیلم میکروبی تنها به کمک دی متیل سولفاید فراهم می‌شود و از اثر متانول صرف نظر شده است.</p> <p>- حضور متانول بر کاهش زیستی دی متیل سولفاید موثر است. این نتیجه از نتایج اخیر زانگ و همکاران [۲۷] گرفته شده است.</p> <p>- زیست‌توده در طول بستر زیست‌صافی به شکل یکنواخت و همگن توزیع شده است. ضخامت توده فیلم میکروبی یکنواخت اما چگالی آن برای لایه‌های مختلف مورد بررسی، تابعی از غلظت اتانول خواهد بود.</p>	<p>فرضیات مدل</p> <p>$Z = 0 \quad C_{g,j} = C_{g,j}^{in}$</p> <p>$Z = L \quad C_{l,j} = C_{l,j}^{in}$</p> <p>$x = 0 \quad C_{f,j} = C_{l,j}$</p> <p>$x = \delta \quad -D_j \left(\frac{\partial C_{f,j}}{\partial x} \right) \Big _{x=\delta} = -D_j \left(\frac{\partial C_{s,j}}{\partial x} \right) \Big _{x=\delta}$</p>	<p>معادلات اصلی انتقال جرم در فاز گاز و توده فیلم میکروبی</p> $\frac{\partial V}{N} \frac{\partial C_{i,n}}{\partial t} = G (C_{i,n-1} - C_{i,n}) - J_f \frac{AV}{N}$ $\frac{AV}{N} Z \frac{\partial C_{i,n}}{\partial t} = D_f \frac{AV}{N} \left(\frac{C_{i,o,n} - C_{i,n}}{L} \right) - \left(Z \frac{AV}{N} \right) r$
	<p>شرایط مرزی مورد استفاده</p> <p>$Z = 0 \quad C_{g,j} = C_{g,j}^{in}$</p> <p>$Z = L \quad C_{l,j} = C_{l,j}^{in}$</p> <p>$x = 0 \quad C_{f,j} = C_{l,j}$</p> <p>$x = \delta \quad -D_j \left(\frac{\partial C_{f,j}}{\partial x} \right) \Big _{x=\delta} = -D_j \left(\frac{\partial C_{s,j}}{\partial x} \right) \Big _{x=\delta}$</p>	<p>معادلات جانبی مورد نیاز</p> $J = D_f \left(\frac{\partial C_{i,n}}{\partial x} \right) \Big _{x=0} = D_f \frac{C_{i,o,n} - C_{i,n}}{L}$ $C_{i,o,n} = C_{i,n} / m_i$ $\frac{1}{x} \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\mu_m (MeOH) C_{MeOH}}{C_{MeOH,n} + K_S (MeOH)} - b$ <p>این معادلات، به ترتیب: نفوذ در ناحیه زیست فیلم، رابطه تعادلی غلظت‌ها در هر ناحیه و سینتیک واکنش مورد استفاده می‌باشند.</p>
	<p>اهم نتایج حاصله</p>	<p>با حل معادلات فوق به کمک روش عددی می‌توان بازدهی حذف دی متیل سولفاید را در حضور متانول در زیست‌صافی غیر آبی برای دو حالت پایدار و ناپایدار به دست آورد. نتایج آزمایش‌های صورت گرفته در این کار خود به عنوان یک منبع مناسب برای بررسی نتایج به دست آمده از مدل هستند. این نتایج در غلظت‌های بارگذاری کمتر از ۴۰۰ ppm متانول، تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی دارند.</p>

1. Baquerizo

2. Zhang

ادامه) جدول ۳- مشخصات برخی از مطالعات مدلسازی صورت گرفته اخیر در خصوص حذف زیستی

آلاینده‌های گازی در دهه اخیر همراه با اهم نتایج حاصله

مدل اسپینو ^۱ و همکاران [۲۸]		
نوع سیستم	سیستم زیست‌صافی حذف فنول	
فرضیات مدل	- کلیه فرایندهای واکنشی و انتقال جرم در حالت پایدار انجام می‌شوند. - سرعت تجمع زیست‌توده از سرعت حذف فنول بیشتر است و اجازه می‌دهد که موازنه جرم درون زیست‌توده حذف گردد. - در حالت پایدار جذب سطحی فنول در حالت تعادل است و نیاز به بررسی در موازنه‌های جرمی ندارد. - اکسیژن نسبت به فنول به صورت مازاد وارد می‌شود و واکنش تنها به وسیله فنول محدود می‌شود. - توده فیلم میکروبی تنها بر روی سطح خارجی پرکننده‌ها ایجاد می‌شود، زیست‌فیلم به صورت تکراری و ناپیوسته بر روی زیست‌فیلم تشکیل می‌شود. - انتقال جرم (گاز- جامد) در مقایسه با نفوذ به درون توده فیلم میکروبی، سریع‌تر است. - غلظت فنول در سطح مشترک بر مبنای قانون هنری محاسبه می‌شود. - خصوصیات فیزیکی زیست‌توده در طول شرایط عملیاتی مختلف، ثابت هستند. - مدل بدلیل ضخامت ناچیز زیست‌فیلم نسبت به جامد صاف است یعنی معادلات در حالت دو بعدی بررسی می‌شوند. - رشد زیست‌توده به کمک معادله واکنش مونود همراه با ماده محدودکننده آلی توصیف می‌شود، مخلوط گاز در زیست‌توده به کمک مدل پراکنندگی، شرح داده شده است.	
	شرایط مرزی مورد استفاده	معادلات جانبی مورد نیاز
اهم نتایج حاصله	معادلات اصلی انتقال جرم در فاز گاز و توده فیلم میکروبی $\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_g}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial C_g}{\partial \zeta} + v_z T_i \frac{\partial C_f}{\partial \zeta} \Big _{\zeta=0} = 0$ $\frac{\partial^2 C_f}{\partial \xi^2} - Th^2 k_{g-f} x_b = 0$ $C_g = \frac{c_g}{c_g^in}, C_f = \frac{c_f}{c_f^in}, x_f = \frac{X_f}{c_g^in}$ $\xi = \frac{r}{\delta}, \zeta = \frac{z}{L}$ $Pe = \frac{u_0 H}{\epsilon_f E} \quad Th = \sqrt{\frac{\mu_{max} \delta^2}{D_f}}$ $Ti = \frac{\tau_R}{\tau_D} = \frac{H/u_0}{\delta^2/D_f} \quad v_b = \delta a_f = \delta h_b a_0$ $\mu = \mu_{max} \frac{C_f}{K_{s,i} + C_f + C_f^2/K_{i,i}}$ گروه‌های بدون بعد مورد استفاده $\zeta = 1, 0 \leq \zeta \leq 1; \quad \frac{\partial C_g}{\partial \zeta} + \frac{\tau_R}{\tau_D} v_z \frac{\partial C_f}{\partial \zeta} \Big _{\zeta=0} = 0$ $\zeta = 0, 0 \leq \zeta \leq 1; \quad \frac{\partial C_g}{\partial \zeta} + \frac{\tau_R}{\tau_D} v_z \frac{\partial C_f}{\partial \zeta} \Big _{\zeta=0} = 0$ $\xi = 1, 0 \leq \xi \leq 1; \quad C_f = \frac{c_g}{\delta \xi} = 0$ $\xi = 0, 0 \leq \xi \leq 1; \quad C_f = \frac{c_g}{m}$ مدلسازی ریاضی به کار رفته با بررسی اثرات انتقال جرم، پراکنندگی محوری و واکنش موجود در زیست‌صافی به تحلیل سیستم پرداخته است. نتایج حاصل به کمک داده‌های تجربی موجود مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند و بدین ترتیب مدل به کمک این بررسی‌ها معتبر شده است. بدین ترتیب این مدل امروزه در طراحی و انتخاب شرایط عملیاتی بهینه برای رسیدن به بازدهی حداکثر، کاربرد فراوان دارد. تحلیل میزان حساسیت مدل نشان می‌دهد که پارامترهایی از قبیل ضریب پراکنندگی و حداکثر سرعت مخصوص رشد برای پیش‌بینی درست از عملکرد راکتور، باید به درستی برآورد شوند.	

مدل شکیل ^۲ و همکاران [۲۹]		
نوع سیستم	زیست‌صافی ثابت بستر برای حذف متیل اتیل کتون	
فرضیات مدل	- در عملیات غیر متناوب به دلیل توسعه کمتر توده فیلم میکروبی در مقایسه با عملیات پیوسته، میزان خوراک میکروارگانیسم‌ها کمتر خواهد بود. - مدل انتقال جرم مورد استفاده مدل نیروی محرکه خطی است. - توزیع غیر یکنواخت توده فیلم میکروبی - جذب جامد بر روی پرکننده به کمک یک تدریج خطی که توسط آمینولا ^۳ و همکاران [۳۰] و گروه دلهومنی ^۴ و همکاران [۱۶] ارائه شده است، مورد استفاده قرار می‌گیرد.	
	شرایط مرزی و اولیه مورد استفاده	معادلات جانبی مورد نیاز
اهم نتایج حاصله	معادلات اصلی انتقال جرم در فاز گاز و جامد $\frac{\partial C_g}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} - v_z \frac{\partial C_g}{\partial x} - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} [k_{g-ads} (C_s^* - C_s)]$ $\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_{g-ads} (C_s^* - C_s) - r_f$ $C_s^* = C_g / m_i$ رابطه تعادلی بین غلظت در فاز گاز و جامد $C_s(x,0) = 0$ $D_f \frac{\partial C_s}{\partial x} \Big _{x=0} = -v_z (C_s _{0-} - C_s _{0+})$ $D_f \frac{\partial C_s}{\partial x} \Big _{x=H} = 0$ $C_g(x,0) = 0$ در کنار مدلسازی صورت گرفته در این پژوهش، آزمایش‌هایی نیز صورت گرفته که نتایج حاصل از آنها به عنوان یک معیار ارزیابی نتایج مدل استفاده شده است. مدل ساده مطرح شده فوق، با بررسی اثرات واکنش درجه اول، نقش انتقال جرم جابه‌جایی و لحاظ کردن انتقال بین فازی بر اساس مدل نیروی محرکه خطی، توانسته است تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی سیستم ارائه دهد. استفاده از یک عبارت مناسب برای سینتیک واکنش زیستی در ایجاد توافق میان مدل و داده‌های آزمایشگاهی در محدوده پارامترهای عملیاتی لازم و ضروری است.	

1. Spigno
2. Zhang
3. Amanullah
4. Delhomoni

(ادامه) جدول ۳- مشخصات برخی از مطالعات مدلسازی صورت گرفته اخیر در خصوص حذف زیستی

آلاینده‌های گازی در دهه اخیر همراه با اهم نتایج حاصله

مدل لو و همکاران [۲۱]		
<p>نوع خاصی از سیستم‌های تصفیه به نام سیستم‌های پوششی به منظور تصفیه مخلوط‌های حاوی ایزوپروپیل الکل و استون مورد استفاده قرار گرفته است.</p> <p>عملیات سیستم به شکل شبه پایا در نظر گرفته شده است.</p> <p>سرعت جریان گاز، ثابت و حرکت جریان به شکل پیوستونی است.</p> <p>به دلیل ضخامت ناچیز توده فیلم میکروبی در مقایسه با پرکننده‌ها از جمله انتقال جرم ناشی از جابه‌جایی در میان توده فیلم میکروبی صرف نظر شده است.</p> <p>میکروارگانیزم‌ها به طور یکنواخت در سرتاسر توده فیلم میکروبی توزیع شده‌اند.</p> <p>واکنش زیستی تنها درون توده فیلم میکروبی اتفاق می‌افتد.</p> <p>ضریب نفوذ، چگالی و ضخامت توده فیلم میکروبی ثابت است.</p> <p>از نفوذ محوری در فاز گاز در مقایسه با انتقال ناشی از جابه‌جایی محوری صرف‌نظر شده است.</p>	<p>نوع سیستم</p>	
<p>معادلات اصلی انتقال جرم در فاز گاز و توده فیلم میکروبی</p> $u_0 \frac{\partial C_{g,I}}{\partial x} = A_s f(X_f) D_I \left(\frac{\partial C_{f,I}}{\partial r} \right)_{r=R+\delta}$ $u_0 \frac{\partial C_{g,A}}{\partial Z} = A_s f(X_f) D_I \left(\frac{\partial C_{f,A}}{\partial r} \right)_{r=R+\delta}$ $u_0 \frac{\partial C_{g,O}}{\partial x} = A_s f(X_f) D_O \left(\frac{\partial C_{f,O}}{\partial r} \right)_{r=R+\delta}$ $f(X_f) D_I \frac{\partial^2 C_{f,I}}{\partial r^2} = -f(X_f) D_I \frac{2}{r} \left(\frac{\partial C_{f,I}}{\partial r} \right) + \frac{X_f}{Y_I} \mu_I$ $f(X_f) D_O \frac{\partial^2 C_{f,O}}{\partial r^2} = -f(X_f) D_O \frac{2}{r} \left(\frac{\partial C_{f,O}}{\partial r} \right) + X_f \left(\frac{\mu_I}{Y_{OI}} + \frac{\mu_A}{Y_{OA}} \right)$	<p>معادلات جانبی مورد نیاز</p> $\mu_I = \frac{\mu_{max} C_I}{K_{S,I} + C_I + \frac{C_I^2}{K_{II}} + K_{IA} C_A} \frac{C_{O_{2f}}}{K_{I,O_2} + C_{O_{2f}}}$ $\mu_A = \frac{\mu_{max} C_A}{K_{S,A} + C_A + \frac{C_A^2}{K_{IA}} + K_{AI} C_I} \frac{C_{O_{2f}}}{K_{I,O_2} + C_{O_{2f}}}$ <p>ثابت‌های سرعت واکنش زیستی برای استون و ایزوپروپیل الکل که بر اساس غلظت این دو جزء در فاز گاز و غلظت اکسیژن درون توده فیلم میکروبی تعریف شده‌اند.</p>	<p>شرایط مرزی و اولیه سیستم مربوطه</p> $@ r = R + \delta, C_{f,I} = \frac{C_{g,I}}{m_I},$ $C_{f,A} = \frac{C_{g,A}}{m_A}, C_{f,O} = \frac{C_{g,O}}{m_O}$ $@ r = R, \frac{\partial C_{f,I}}{\partial r} = \frac{\partial C_{f,A}}{\partial r}$ $= \frac{\partial C_{f,O}}{\partial r} = 0$ $@ Z = 0, C_{g,I} = C_{g,B},$ $C_{g,A} = C_{g,Ai}, C_{g,O} = C_{g,Oi}$ $@ t = 0, Z = 0, C_{g,I} = C_{g,B},$ $C_{g,A} = C_{g,Ai}, C_{g,O} = C_{g,Oi}$
<p>این مدل قادر به پیشگویی عملکرد نوع خاصی از سیستم‌های تصفیه به نام سیستم‌های پوششی است. این سیستم برای تصفیه مخلوط‌های حاوی ایزوپروپیل الکل و استون مورد استفاده قرار گرفته که طراحی سیستم آزمایشگاهی موجود توسط خود گروه نامبرده انجام شده است. نتایج حاصل از مدل تطابق خوبی با نتایج آزمایش‌های صورت گرفته داشته است. بنابر نتایج حاصله چهار پارامتر مهم بر روی نتایج حاصل شده نقش مهمی ایفا می‌کنند: سطح مخصوص توده فیلم میکروبی، به ازای واحد سطح پرکننده، مدت ماند در درون بستر، حداکثر سرعت مخصوص رشد میکروارگانیزم‌ها و ضریب بازدهی میکروبی.</p>	<p>اهم نتایج حاصله</p>	

۶- بحث و نتیجه‌گیری

۳. به دلیل تاثیر بسزایی که واکنش زیستی صورت گرفته در نتایج حاصل از مدل‌ها دارد، نوع سینتیک واکنش و ثابت‌های موجود در رابطه باید به شکل دقیقی مورد تحلیل قرار گیرند و از منابع معتبر آزمایشگاهی برای تعیین این ثابت‌ها استفاده شود. تعیین نوع و تعداد اجزای محدودکننده در سینتیک مورد بررسی به طور محسوسی بر نتایج مدل‌سازی اثر گذار خواهد بود.
۴. میزان تغییرات افت فشار، به دلیل سرعت کم جریان عبوری در معادلات مربوط به مدل‌سازی این سیستم‌ها تا کنون وارد نشده است. با توجه به کاهش افت فشار با کم شدن میزان سرعت جریان گاز، استفاده از پرکننده‌هایی با در صد تخلخل بالاتر پیشنهاد شده است.
۵. استفاده از میکروارگانیزم مناسب جهت رشد توده فیلم میکروبی و بالا رفتن بازدهی حذف با توجه به نوع آلاینده، موجب عملکرد هر چه بهتر و بیشتر سیستم‌های زیستی خواهد شد.

۱. در اکثر مدلسازی‌های صورت گرفته فرض مدل صفحه صاف برای بررسی توزیع غلظت درون توده فیلم میکروبی دارای تخمین خوبی بوده است و دقت نتایج حاصل از آنها با دقت نتایج به دست آمده از مدل یانگ و همکاران [۲۴] قابل قیاس خواهد بود. با توجه به سهولت استفاده از یک مدل با معادلات ساده، استفاده از مدل‌هایی با فرض مدل صفحه صاف همچنان دارای اعتبار بوده و نتایج آنها قابل استناد است.
۲. مدلسازی زیست‌صافی در شرایط پایدار واکنشی نشان می‌دهد که فرض مذکور به وسیله نتایج بسیاری از مطالعات تایید شده است. شمیل و همکاران [۲۸] با مطالعات خود نشان دادند که استفاده از یک سیستم دوره‌ای تاثیر بسزایی در نقض شدن فرض پایداری سیستم دارد و در این شرایط، نتایج حالت ناپایدار از هماهنگی بیشتری برخوردار بوده است.

1. Lu

۷- علائم	
v_z	سرعت واقعی جریان گاز (m/s)
v_l	سرعت واقعی جریان مایع (m/s)
C_g	غلظت آلاینده در فاز گاز (kg/m ³)
J	شدت نفوذ آلاینده درون فاز گاز (kg/m ² .s)
D_f	ضریب نفوذ آلاینده درون توده فیلم میکروبی (m ² /s)
D_g	ضریب نفوذ آلاینده درون فاز گاز (m ² /s)
C_f	غلظت آلاینده درون توده فیلم میکروبی (kg/m ³)
$K_{L,i}$	ثابت بازدارنده سینتیک واکنش برای جزء i (kg/m ³)
X_f	چگالی زیست توده (kg/m ³)
V	حجم زیست صافی (m ³)
δ	ضخامت توده فیلم میکروبی (m)
r_f	سرعت واکنش زیستی درون توده فیلم میکروبی (kg/m ³ .s)
r_p	شعاع ذرات آکنه (m)
C_S	غلظت آلاینده در فاز جامد (kg/m ³)
C_L	غلظت آلاینده در فاز مایع (kg/m ³)
N_{lb}	انتقال جرم از درون توده فیلم میکروبی به مایع (kg/m ² .s)
b_d	ضریب کاهنده (1/d)
m_i	ضریب ناحیه مشترک فاز گاز و جامد برای جزء i (بدون بعد)
K_{g-ads}	ضریب کلی انتقال جرم (1/s)
ρ_{ij}	ثابت ممانعت (بدون بعد)
a_f	سطح مخصوص توده فیلم میکروبی (m ² /m ³)
Re	عدد رینولدز (بدون بعد)
K_{g-f}	ضریب نفوذ فاز گاز درون توده فیلم میکروبی (m/s)
R_m	مجموع شعاع ذرات آکنه با ضخامت توده فیلم میکروبی (m)
C_g^{in}	غلظت ورودی آلاینده در زیست صافی (kg/m ³)
C_f^{in}	غلظت ورودی آلاینده در توده فیلم میکروبی (kg/m ³)
$C_{i,f}$	غلظت جزء i درون توده فیلم میکروبی (kg/m ³)
m	ضریب ناحیه مشترک فاز گاز و توده فیلم میکروبی (بدون بعد)
n	تعداد نواحی اشغال شده توسط توده فیلم میکروبی (بدون بعد)
SC	عدد اشمیت (بدون بعد)
D_w	ضریب نفوذ آلاینده درون فاز مایع (m ² /s)
A_S	سطح مقطع زیست صافی (m ²)
Y	مساحت توده فیلم میکروبی (m ²)
K	ضریب تصحیح اثر گردش درام و میزان در دسترس بودن مواد مغذی
a	سطح مخصوص بستر (m ² /m ³)
Z	جهت محور مختصات در امتداد طول زیست صافی (بدون بعد)
ε	تخلخل بستر تمیز (بدون بعد)
x	جهت محور مختصات در امتداد عرض زیست صافی (بدون بعد)
H	ثابت هنری آلاینده- توده فیلم میکروبی (بدون بعد)
$K_{s,i}$	ثابت نیمه اشباع سینتیک واکنش برای جزء i (kg/m ³)
t	زمان (s)
L	ارتفاع زیست صافی (m)
$C_{g,O}$	غلظت ورودی آلاینده در زیست صافی (kg/m ³)
μ_{max}	حداکثر سرعت مخصوص رشد (s ⁻¹)
ε_f	تخلخل بستر با وجود توده فیلم میکروبی (بدون بعد)
L_m	طول سلول مکعبی (m)
C_S^*	غلظت تعادلی در فاز جامد (kg/m ³)
K_g	ضریب نفوذ فاز گاز (m/s)
b_S^0	نرخ تنش مخصوص اولیه (1/d)
D_{AB}	ضریب پراکندگی آلاینده درون فاز گاز (m ² /s)
K_{g-ads}	ضریب کلی انتقال جرم (1/s)
ρ_{ij}	ثابت ممانعت (بدون بعد)
a_f	سطح مخصوص توده فیلم میکروبی (m ² /m ³)
Re	عدد رینولدز (بدون بعد)
K_{g-f}	ضریب نفوذ فاز گاز درون توده فیلم میکروبی (m/s)
R_m	مجموع شعاع ذرات آکنه با ضخامت توده فیلم میکروبی (m)
C_g^{in}	غلظت ورودی آلاینده در زیست صافی (kg/m ³)
C_f^{in}	غلظت ورودی آلاینده در توده فیلم میکروبی (kg/m ³)
u_0	سرعت ظاهری (m/s)

- [14] Li, H. Mihelcic, J. R. Crittenden J. C. and Anderson, K. A. "Field measurements and modeling of two-stage biofilter that treats odorous sulfur air emissions", J. Environ. Eng. 129, 684, (2003).
- [15] Fan, L. S. Leyva-Ramos, R. Wisecarver, K. D. and Zehner, B. J. "Diffusion of phenol through a biofilm grown activated carbon particles in a draft-tube three-phase fluidized bed bioreactors", Biotechnol. Bioeng. (1990).
- [16] Delhomenie, M. C; Nikiema, J; Bibeau, L; Heitz, M; "A new method to determine the microbial kinetic parameters in biological air filters", Chemical Engineering Science, 63, 4126-4134, (2008).
- [17] Ramires-Saenz, D; Zarate-Segura, P. B; Guerrero-Barajas, C; Garcia-Pena, E.I; "H₂S and fatty acids elimination by biofiltration: clean-up process for biogas potential use", Journal of Hazardous Materials, 163, 1272-1281, (2009).
- [18] Morgan-Sagastume, F; Sleep, B. E; Allen, D. G; "Effects of Biomass Groth on gas pressure drop in biofilters", Journal of Enviromental Engineering, 127, 1097-0290, (2001).
- [19] Pagans, E; Font, X; Sanchez, A; "Coupling Composting and Biofiltration for ammonia and volatile organic compound removal", Biosystems Engineering 97, 491-500, (2007).
- [20] Lee, E. Y; Lee, N. Y; Cho, K. S; Ryu, H. W; "Removal of hydrogen sulfide by sulfate-Resistant Acidithiobacillus thiooxidans AZ11", Journal of Bioscience and Bioengineering, 101, 309-314, (2006).
- [21] Lee, E. Y; Cho, K. S; Ryu, H. W; "Simultaneous removal of H₂S and NH₃ in biofilter inoculated with Acidithiobacillus thiooxidans TAS", Journal of Bioscience and Bioengineering, 99, 611-615, (2005).
- [22] Spigno, G; Pagella, C; Fumi, M. D; Molteni, R; De Faveri, D. M; "VOCs removal from waste gases: gas phase bioreactor for the abatement of hexane by *Aspegillus niger*", Chemical Engineering Science, 58, 739-746, (2003).
- [23] Yoon, I. K; Park, Ch. H; "Effects of gas flow rate inlet concentration and temperature on biofiltration of volatile organic compounds in a peat-packed biofilter", Journal of Bioscience and Bioengineering, 93, 165-169, (2002).
- [24] Yang, Ch; Chen, H; Zeng, G; Yu, G; Liu, X; Zhang, X; "Modeling Variations of medium porosity in rotating drum biofilter", Chemosphere, 74, 245-249, (2009).
- [25] Baquerizo, G; Maester, J. P; Sakuma, T; Deshusses, M. A; Gamisans, X; Gabriel, D; Lafuente, J; "A detailed model of a biofilter for ammonia removal: model parameters analysis and model validation", Chemical Engineering Journal, 113, 205-214, (2005).
- [26] Zhang, Y; Liss, S. N; Grant Allen, D; "Enhancing and modeling the biofiltration of dimethyl sulfide under dynamic methanol addition", Chemical Engineering Science, 62, 2474-2481, (2007).
- میزان درصد فضای اشغال شده توسط فاز مایع (بدون بعد) h_c
- میزان درصد فضای اشغال شده توسط توده‌ی فیلم میکروبی (بدون بعد) h_b

مراجع

- [1] Arjmand, M., Safekordi, A., Farjadfar, S., "Simulation of biofilter used for removal of air contaminants (ethanol)", Int. J. Environ. Sci. Tech, 2 (1), 69-82, (2005).
- [2] Deviny, J. S., Ramesh, J., "A phenomenological review of biofilter models", Chemical Engineering Journal. 113,187-196, (2005).
- [3] C. Alonso, X. Zhu, M.T. Suidan, B.R. Kim and B.J. Kim," Mathematical model of biofiltration of VOCs: effect of nitrate concentration and backwashing", J. Environ. Eng, 127, 7, 655-664, (2001).
- [4] Kim, S.; Deshusses, M. A.: Determination of mass transfer coefficients for packing materials used in biofilters and biotrickling filters for air pollutant control. 1. Experimental results, Chemical Engineering Science. 63, 841-855, (2008).
- [5] Shareefdeen, Z.; Baltzis, B. C.; Oh, Y.-S.: Bartha, R. "Biofiltration of Methanol Vapour". Biotechnol. Bioeng, 41, 512, (1993).
- [6] Williamson K. J. and McCarty, P. L. "Model of substrate utilization of bacterial films", J. Water Pollut. Control Federation. 77, 955-962, (1976).
- [7] Zaroook, S. M. Shaikh A. A. and Ansar, Z. "Development, experimental validation and dynamic analysis of a general transient biofilter model", Chem. Eng. Sci. 60, 2845-2850, (2005).
- [8] Ranasinghe, M. A. Jordan P. J. and Gostomski, P. A. "Modelling the mass and energy balance in a compost biofilter", Proceedings of the A&WMA 95th Annual Meeting and Exhibition Baltimore. June 18-24, (2002).
- [9] Deshusses, M. A.; Harmer, G.; Dunn, I. J. "Behavior of biofilters for wasted air biotreatment. 2. Experimental evaluation of a dynamic model". Environ. Sci. Technol, 29(4),1059-1068, (1995).
- [10] Morgan-Sagastume, J. M, Noyola, A, Revah, S, Ergas, S. J, "Changes in physical properties of a compost biofilter treating hydrogen sulfide". J. Air Waste Manag Assoc. 53 (8), 1011-21, (2003).
- [11] Nukunya, T, Deviny J.S and Tsotsis, T. T. "Application of a pore network model to a biofilter treating ethanol vapor", Chem. Eng. Sci. 60:33, 665-675, (2005).
- [12] Miller M. A. and Allen, D. G. "Modelling transport and degradation of hydrophobic pollutants in biofilms in biofilters", Proceedings of the USCTRG Conference on Biofiltration for Air Pollution Control Los Angeles. (2005).
- [13] Jorio, H. Payre B. and Heitz, M. "Modeling of gas-phase biofilter performance", J. Chem. Technol. Biotechnol. 78, 834-846, (2003).

- [27] Barton, J. W., X. S. Zhang, B. H. Davison, and K. T. Klasson. "Predictive Mathematical Modeling of Trickling Bed Biofilters". Proceedings of the 1998 USC-TRG Conference on Biofiltration, October 22-23, Los Angeles, CA.
- [28] Spigno, G; Zilli, M; Nicolella, C; "Mathematical modeling and simulation of phenol degradation in biofilters", Biochemical Engineering Journal, 19, 267-275, (2004).
- [29] Chmiel, K; Konieczny, A; Palica, M; Jarzebski, A. B; "Periodic operation of biofilters A concise model and experimental validation", Chemical Engineering Science, 60, 2845-2850, (2003).
- [30] Amannullah, Md.; Farooq, S.; Viswanathan, Shekar.; "Modeling and Simulation of a Biofilter". Ind. Eng. Chem. Res. 38:77, 2765-2774, (1999).
- [31] Lu, C; Chang, K; Hsu, Sh; "A model for treating isopropyl alcohol and acetone mixtures in a trickle-bed air biofilter", Process Biochemistry, 39, 1849-1858, (2004).