

RAFAŁ SARZYŃSKI, GRAŻYNA BARTELMUS, AGNIESZKA GĄSZCZAK

## OCZYSZCZANIE POWIETRZA Z DWUSKŁADNIKOWEJ MIESZANINY LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH W BIOREAKTORZE STRUŻKOWYM

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Badano eksperymentalnie efektywność procesu oczyszczania powietrza z mieszaniny dwóch lotnych związków organicznych, styrenu i p-ksylenu. Eksperymenty prowadzono przez okres 248 dni w instalacji pilotowej bioreaktora strużkowego, pracującego przy współprądowym przepływie gazu i cieczy, zmieniając w szerokim zakresie stężenia obu substancji organicznych w powietrzu doprowadzanym do bioreaktora. Dla testowanego zakresu zmian parametrów ruchowych bioreaktora uzyskano zadowalającą efektywność procesu: stopień konwersji styrenu zmieniał się w zakresie 80-95%, a trudnego do biodegradacji p-ksylenu w zakresie 40-55%.

*Słowa kluczowe:* bioreaktor strużkowy, styren, p-ksylen

The efficiency of the process of air purification from the mixture of two volatile organic compounds (styrene and p-xylene) was experimentally tested. The experiment was carried out for 248 days in a pilot installation of a trickle-bed bioreactor, operating at co-current gas and liquid flow, changing in a wide range the concentrations of both organic substances in the air supplied to the bioreactor. Satisfactory efficiency of the process was obtained for the tested range of changes of the operational parameters: styrene conversion changed within the range of 80-95%, and the difficult to biodegradation p-xylene in the range of 40-55%.

*Keywords:* trickle-bed bioreactor, styrene, p-xylene

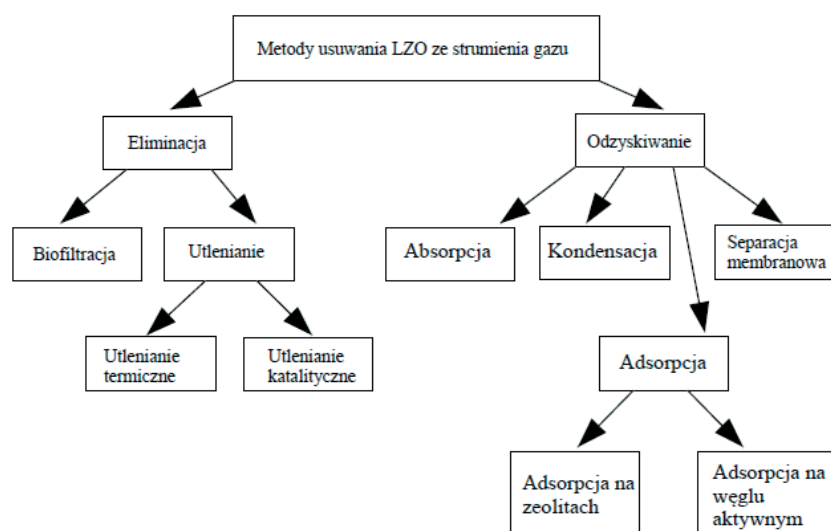
### 1. WPROWADZENIE

Intensywny rozwój przemysłu skutkuje systematycznym wzrostem ilości zanieczyszczeń emitowanych do powietrza atmosferycznego, między innymi lotnych związków organicznych (LZO). Związki te łatwo przedostają się do atmosfery i rozprzestrzeniają, stanowiąc problem zarówno w miejscu ich powstania, jak i na znacznym obszarze wokół źródeł emisji. Ich obecność w środowisku pogarsza ogólny stan atmosfery i sprzyja formowaniu się smogu fotochemicznego [1]. Dlatego w przypadku

zanieczyszczeń powietrza LZO najlepiej zastosować odpowiednie metody zaradcze bezpośrednio u źródła emisji.

Z danych KOBIZE [2] wynika, że w ostatnich latach w Polsce ilość emitowanych do atmosfery niemetanowych związków organicznych (NMLZO) wynosiła ~630 Gg. Spośród źródeł stacjonarnych, największy udział w tej emisji mają procesy, w których stosowane są rozpuszczalniki (~33%), środki transportu i urządzenia napędzane silnikami spalinowymi (28,7%), procesy spalania poza przemysłem (~17,4%), procesy produkcyjne (10,5%) oraz wydobywanie i dystrybucja paliw (~6%).

Podstawowym kryterium wyboru technologii oczyszczania powietrza powinno być stężenie zanieczyszczenia w strumieniu zanieczyszczonego gazu i wielkość tego strumienia. Jeśli stężenie to jest duże, rozważyć można zastosowanie metod, umożliwiających odzyskanie LZO. W przypadku emisji znacznych objętości gazów o niewielkim stężeniu zanieczyszczenia należy wziąć pod uwagę koszty inwestycyjne i operacyjne procesu. Na rys.1 zestawiono technologie stosowane w procesach oczyszczania powietrza z LZO [3].



Rys. 1. Zestawienie technologii wykorzystywanych do oczyszczania powietrza z LZO

Fig. 1. The list of technologies used to purify air from VOC

Schenk i wsp. [4] przeprowadzili analizę kosztów i zapotrzebowania na energię technologii klasycznych i takich, w których stosowane są metody biodegradacji LZO w gazach odlotowych (Tabela 1). Przeanalizowali również takie wskaźniki jak: zużycie odczynników, zużycie energii, koszty inwestycyjne i operacyjne oraz powierzchnie zajmowane przez instalacje.

Przedstawione w Tabeli 1 porównanie wskazuje, że w przypadku emisji dużych strumieni gazu, zawierających niewielkie ilości LZO, uzasadnione ekonomicznie jest

zastosowanie metod biologicznych oczyszczania powietrza. Metody te posiadają szereg zalet: są na ogół względnie proste, tanie w eksploatacji, łatwe w obsłudze, a przede wszystkim przyjazne dla środowiska, bowiem nie generują żadnych produktów ubocznych, które trzeba deponować. Należy podkreślić, że w metodach biologicznych zanieczyszczenie nie jest jedynie przesuwane z gazu do ciała stałego (adsorpcja) lub cieczy (absorpcja), lecz rozkładane do ditlenku węgla i wody. Metody biologiczne mają również pewne ograniczenia: usuwane zanieczyszczenie musi być podatne na rozkład biologiczny i rozpuszczalne, nawet słabo, w wodzie, natomiast oczyszczany gaz musi mieć temperaturę, gwarantującą aktywność mikroorganizmów biorących udział w procesie i nie zawierać składników trujących dla mikroorganizmów. Ponadto, jak wykazali Estrada i wsp. [5], w metodach biologicznych zużywana jest stosunkowo duża ilość wody, niezbędnej dla prawidłowego przebiegu procesów biologicznych.

Tabela 1. Koszty inwestycyjne i operacyjne oraz zużycie energii w różnych technologiach oczyszczania gazów [4]

Table 1. Investment and operational costs as well as energy consumption in various technologies of gas purification [4]

Technologie klasyczne			
Rodzaj technologii	Koszty inwestycyjne 1000 €	Koszty operacyjne	Zapotrzebowanie na energię kWh/1000m <sup>3</sup> ·h
Separacja membranowa	34,5 dla instalacji 200m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	<50 €·1000m <sup>-1</sup> ·h	250÷300
Kondensacja	0,5÷15	b.d	b.d
Kriokondensacja	400	10÷15 kg kW <sup>-1</sup> dla ciekłego azotu	70
Adsorpcja – węgiel aktywny	10÷50	zakup węgla aktywnego	b.d
Absorpcja	2÷25	personel - 5 000÷8 000 €rok <sup>-1</sup>	0,2÷0,5
Spalanie termiczne, regeneracyjne, rekuperacyjne	10÷45 10÷50 20÷40	<1000 € rok·1000m <sup>-3</sup> ·h 3 000÷14000 € rok·1000m <sup>-3</sup> ·h 1000€ € rok·1000m <sup>-3</sup> ·h	3÷8 - 1,5÷2,25
Dopalenie katalityczne rekuperacyjne regeneracyjne	10÷80 10÷50 25÷89	2 500÷20 000€ b.d. 3 500÷ 12 000€	1÷2

Procesy biofiltracji			
	1000 € 1000 m <sup>-3</sup> ·h		
Biofiltr	8÷14	<200€ m <sup>-3</sup> materiału do filtracji, koszt wody	niskie
Bioskruber	6÷20	odczynniki, personel	0,2-0,5
Bioreaktor strużkowy	10÷30	odczynniki	< 1

Ten niekorzystny wskaźnik można zmniejszyć poprzez zamknięcie obiegów wodnych lub wykorzystując zużyte wody procesowe np. do przygotowania kompostu [6].

Procesy biologicznego oczyszczania powietrza prowadzone są najczęściej w biofiltrach i bioskruberach [4], choć w ostatnich latach coraz większą popularność zdobywają bioreaktory strużkowe (ang. trickle-bed bioreactor, TBB). Zaletą TBB są nie tylko niskie koszty inwestycyjne i operacyjne tej technologii, ale przede wszystkim znacznie lepsza, w porównaniu z biofiltrem, możliwość kontroli warunków prowadzenia procesu (np. utrzymania odpowiedniego pH układu, co umożliwia biodegradację substancji wytwarzających kwaśne produkty, utrzymanie odpowiedniego składu pożywki krążącej w układzie, do której dodawać można składniki odżywcze i roztwory buforowe) [7].

## 2. CHARAKTERYSTYKA USUWANYCH LZO

Testy pilotowej instalacji bioreaktora strużkowego przeprowadzono na powietrzu zanieczyszczonym mieszaniną styren/p-ksylen, o różnym stężeniu obu substancji.

Styren to surowiec do produkcji tworzyw styrenowych (polistyreny ogólnego przeznaczenia) oraz polistyrenu do spieniania, stosowanego do produkcji styropianu. SYNTHOS S.A. w Oświęcimiu produkuje w ciągu roku ~50 tys. ton polistyrenu oraz ~80 tys. ton polistyrenu do spieniania. W 2008 roku wyprodukowano w świecie ponad 30 mln ton styrenu, a zapotrzebowanie na ten surowiec rośnie ~3% rocznie. Styren działa drażniąco na błony śluzowe oczu, jamy ustnej i układu oddechowego, a chroniczny kontakt z parami styrenu powoduje ból głowy, depresję i obwodowe neuropatie. Ponadto, pierwszym metabolitem w szlaku rozkładu styrenu w wątrobie jest rakotwórczy tlenek styrenu [9].

Ksyleny (dimetylobenzeny) występują w wielu produktach takich jak farby, lakiery, kleje, spoiwa, tusze, środki czyszczące i odtłuszczające, benzyna. Są one również stosowane przy produkcji wielu tworzyw i włókien syntetycznych. Naturalnym źródłem ksylenów jest ropa naftowa i smoła węglowa, stąd praktycznie cała produkcja

tych związków jest zlokalizowana w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym. Zatrucia parami ksyleny występują przede wszystkim w miejscach, w których jest on stosowany jako rozpuszczalnik (lakiernie, poligrafia, budownictwo). Jego wdychanie powoduje depresję centralnego układu nerwowego, nudności, wymioty i bóle głowy [10]. Przemysłową, roczną emisję ksylenów do atmosfery szacuje się w USA na 57 tys. ton, a w Kanadzie na 96 tys. ton, z czego 58% związane jest z użyciem rozpuszczalników, a 39% z eksploatacją samochodów [11]. W Japonii przemysłowa, roczna emisja ksylenów do atmosfery szacowana jest na ~48 tys. ton [12]. Około 10-22% produkowanego ksyleny wykorzystuje się do wzbogacania paliw. Ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie i znikomą adsorpcję w glebie, jedynie ~1% ksylenów wprowadzanych do środowiska znajduje się w wodzie lub w glebie, reszta przechodzi do atmosfery. Ze względu na toksyczne działanie i obniżanie komfortu życia (przykry, drażniący zapach) obie substancje umieszczone zostały przez US EPA (Environmental Protection Agency) – Clean Air Act 1990 – na liście 189 najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń powietrza.

Tak powszechne i duże ilościowo wykorzystanie wybranych substancji znacząco wpływa na wielkość ich emisji do atmosfery. Stąd konieczność poszukiwania ekonomicznie uzasadnionych metod oczyszczania dużych strumieni powietrza, zanieczyszczonego niewielką ilością wspomnianych powyżej LZO.

Przedmiotem niniejszej pracy jest proces oczyszczania powietrza z wybranej mieszaniny LZO (styren/p-ksylen), prowadzony w bioreaktorze strużkowym w skali pilotowej. Konstrukcja tego reaktora stanowi połączenie biofiltra i bioskrubera. Podobnie jak w biofiltrze, wewnątrz reaktora znajduje się złożo, na którym osadzone są mikroorganizmy. Podobnie jak w bioskruberze, ciecz jest recyrkulowana w układzie, ale – w przeciwieństwie do bioskrubera – w TBB procesy transportu zanieczyszczenia z gazu do cieczy i biodegradacji prowadzone są w jednym aparacie. W literaturze znane są przypadki, gdy zmiana chemicznego skrubera na bioreaktor strużkowy w znacznym stopniu obniżyła koszty eliminacji LZO i siarkowodoru [8].

### 3. INSTALACJA DOŚWIADCZALNA I OPIS PROCESU

Badania procesu oczyszczania powietrza z mieszaniny styren-p-ksylen przeprowadzono w pilotowej instalacji, której schemat przedstawiono na rys. 1. Zasadniczym elementem instalacji był bioreaktor strużkowy, w którym zanieczyszczone powietrze płynie w dół, wzdłuż warstwy inertnego wypełnienia, pokrytego warstwą aktywnego biofilmu. Współprądowo z gazem rozprowadzany jest po wypełnieniu roztwór soli mineralnych, którego zadaniem jest dostarczenie mikroorganizmom substancji, niezbędnych dla ich prawidłowego funkcjonowania (źródła azotu, fosforu i mikroelementów). Roztwór, stosowany w przedstawianych badaniach, zawierał w jednym litrze destylowanej wody: 0,2 g  $\text{EDTANa}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ; 0,58 g  $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ; 0,05 g  $\text{CaCl}_2$ ;

0,002 g  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ; 1 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 3,4 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 4,5 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$  oraz pierwiastki śladowe.

Współprądowy przepływ gazu i cieczy umożliwia oczyszczanie dużych strumieni gazu, bez obawy spowodowania zachłystywania, stanowiącego kres prawidłowej pracy układu. Wielkość zaprojektowanego aparatu determinują dwa parametry: czas przebywania gazu w złożu (ang. empty bed residence time, EBRT) i wielkość strumienia oczyszczanego powietrza. Dla substancji trudno biodegradowalnych, takich jak pierścieniowe węglowodory np. styren, ksylen, zalecany czas przebywania gazu w złożu powinien być nie mniejszy niż 30 s. Przy założonym, maksymalnym strumieniu oczyszczanego powietrza ( $100 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ ), daje to objętość złoża  $\approx 1,70 \text{ m}^3$ .

Biorąc ponadto pod uwagę zalecany stosunek wysokości warstwy wypełnienia do średnicy kolumny, wynoszący 5:3 [13], zaprojektowano bioreaktor strużkowy o średnicy wewnętrznej  $D = 1,084 \text{ m}$  i wysokości warstwy wypełnienia  $H_w = 1,81 \text{ m}$ . Kolumna wykonana została z polerowanej stali nierdzewnej. Warstwę wypełnienia podzielono na 3 sekcje, w których wypełnienie, polipropylenowe pierścienie Ralu firmy Raschig GMBH o średnicy  $d = 50,8 \text{ mm}$  ( $a = 110 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\epsilon = 0,95$ ) spoczywały na stalowych rusztach wykonanych z płaskowników.

Wszystkie eksperymenty prowadzono w temperaturze  $30^\circ\text{C}$  i przy pH środowiska równym 7.

W czasie pracy instalacji, raz na dobę, mierzono:

– stężenia LZO w strumieniu gazu dopływającego do dystrybutora i opuszczającego reaktor (chromatograf Varian 450 GC, wyposażony w kolumnę CP-WAX 52CB i detektor FID). Próbkę gazu pobierano z portów usytuowanych na wlocie i wylocie gazu z bioreaktora. Kapilary doprowadzające próbki gazowe do chromatografu stabilizowano termicznie. Analizy chromatograficzne prowadzono w ilości 10 powtórzeń.

W trakcie prowadzenia procesu monitorowano:

– stężenie mikroorganizmów w recyrkulującej cieczy (pomiar absorpcji zawiesiny przy długości fali  $\lambda=550 \text{ nm}$ ).

– stężenie azotu i fosforu w cyrkulującym roztworze (sonda ISEmax CAS40D oraz testy firmy HACH (metoda kolorymetryczna)).

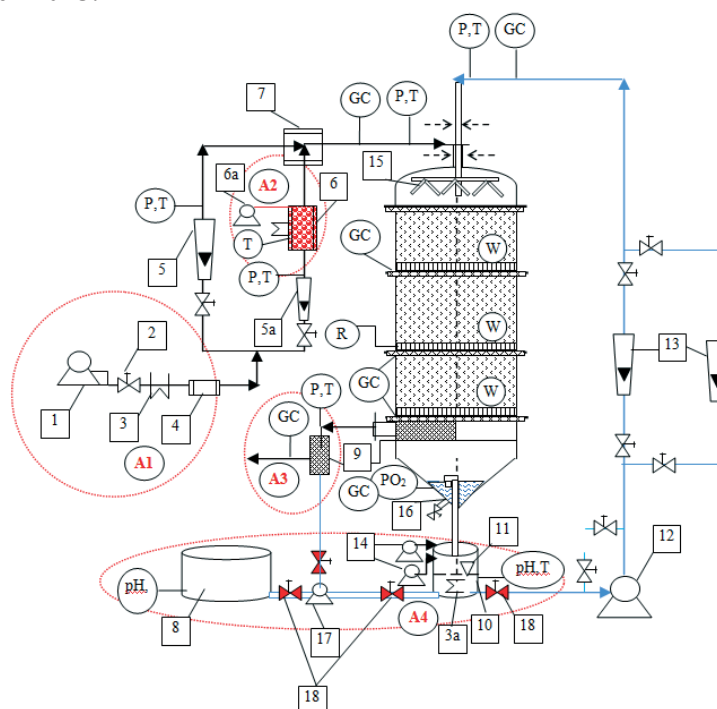
– stężenie ditlenku węgla w powietrzu opuszczającym bioreaktor (chromatograf Varian 450 GC).

– stężenia LZO w cieczy cyrkulującej w instalacji.

Analizę prowadzono z użyciem chromatografu gazowego Varian 3800, wyposażonego w autosampler, kolumnę CP-WAX (hel jako gaz nośny) i detektor FID. Próbkę cieczy pobierano okresowo strzykawką, poprzez septy umieszczone na bocznikach.

Wartości: natężenia przepływu obu faz, temperatury w oznaczonych na schemacie punktach instalacji, pH i ilość rozpuszczonego tlenu w roztworze, w zbiorniku (10), spadek ciśnienia gazu na złożu były rejestrowane „on-line” w pamięci komputera i regulowane automatycznie.

Instalacja była dwukrotnie sterylizowana. Wstępną sterylizację prowadzono przez 24 godziny wodą o temperaturze 95°C, a następnie przez 48 godzin powietrzem o temperaturze 110°C.



Rys. 2. Schemat instalacji badawczej

1) dmuchawa z falownikiem, 2) zawory, 3) nagrzewnica powietrza, 3a) nagrzewnica recyklującej cieczy 4) filtry, 5 i 5a) przepływomierze gazowe, 6) odparowywacz, 6a) pompa dozująca LZO, 7) mieszalnik, 8) zbiornik z r-rem soli mineralnych, 9) odkraplacze, 10) zbiornik recyklującej cieczy, 11) poziomowskaz, 12) pompa cieczy z falownikiem 13) przepływomierze cieczy, 14) pompki dozujące r-ry KOH i  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 15) zraszacz, 16) zawór spustowy, 17) pompa, 18) elektrozawory, P- pomiar ciśnienia, T- pomiar temperatury, pH – pomiar pH,  $\text{pO}_2$  – pomiar  $\text{O}_2$ , GC – miejsce poboru próbek do analizy chromatograficznej, R - ruszt wypełnienia, W- wziernik, — faza ciekła, — faza gazowa; A1; A2; A3; A4; - obszary wymagające automatycznej regulacji.

Fig. 2. Schematic diagram of the experimental set-up.

1) blower with inverter, 2) valves, 3) heater of air, 3a) heater of recycling liquid, 4) filters, 5, 5a) gas flowmeters, 6) vaporizer, 6a) VOC metering pump, 7) mixer, 8) tank of mineral salt solution, 9) catch-drip, 10) tank of recycling liquid, 11) level indicator, 12) liquid pump with inverter, 13) liquid flowmeters, 14) metering pumps for KOH and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  solutions, 15) sprinkler, 16) draining valve, 17) pump, 18) electromagnetic valves, P – pressure measurement, T – temperature control, pH – measurement of pH in solution,  $\text{pO}_2$  – measurement of  $\text{O}_2$ , GC – sampling for chromatographic analysis, R – grid of packing, W – sight-glass, — liquid phase, — gas phase, A1; A2; A3; A4 – zones requiring automatic control.

#### 4. WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

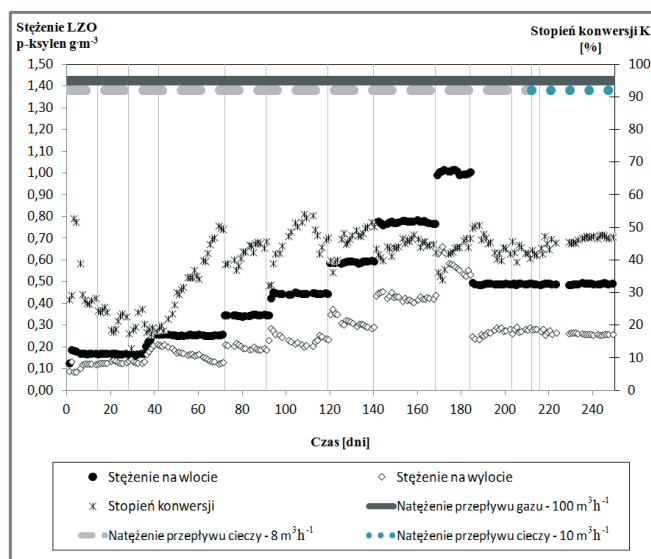
Pierwszym etapem testów była immobilizacja mikroorganizmów na złożu. Ponieważ w przeprowadzonych wstępnych testach laboratoryjnych nie uzyskano pojedynczego szczepu, który byłby zdolny biodegradować efektywnie obie substancje, postanowiono unieruchomić na wypełnieniu dwa szczepy. Były to: szczep *Pseudomonas* sp. E-93486, który nie posiada zdolności wykorzystywania ksylenu jako źródła węgla, ale degraduje styren, oraz szczep *Pseudomonas putida* mt-2, rozkładający p-ksylen. Oba szczepy pochodziły z VTT Collection (Finlandia). W hodowlach okresowych wyznaczona została kinetyka reakcji biodegradacji styrenu i p-ksylenu przez wybrane mikroorganizmy.

Aby unieruchomić materiał biologiczny na wypełnieniu, zbiornik (10) wypełniano zawiesiną  $\sim 50 \text{ dm}^3$  zaadaptowanych do usuwanych zanieczyszczeń mikroorganizmów i recyrkulowano ją przez złożo, przy równoczesnym zasileniu bioreaktora powietrzem z niewielką ilością ( $\sim 0,1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) obu substratów. Opracowana procedura immobilizacji określała tempo zmian stężenia zanieczyszczeń w dozowanym powietrzu oraz moment zakończenia immobilizacji.

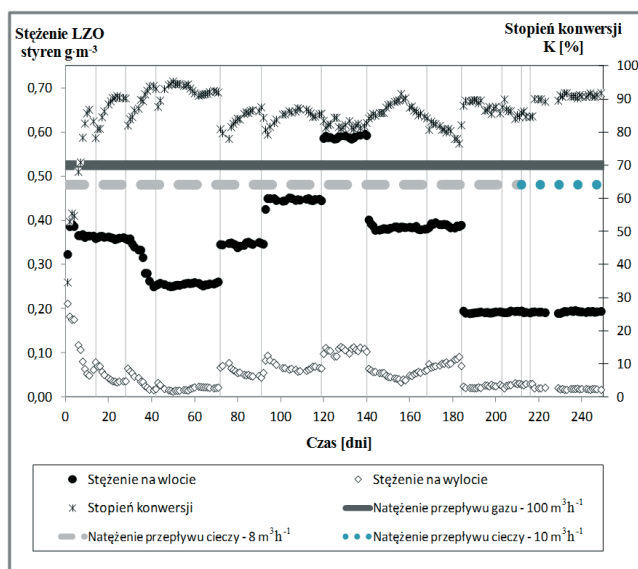
Układ pomiarowy z trudem adaptował się do utylizowanych zanieczyszczeń, szczególnie do p-ksylenu. Ponieważ stopień konwersji p-ksylenu był bardzo niski i obniżał się w miarę upływu czasu, zdecydowano się na uzupełnienie materiału biologicznego bakteriami *Pseudomonas putida* mt-2, utylizującymi p-ksylen. Procedurę powtarzano trzykrotnie i dopiero po  $\sim 70$  dniach uzyskano w miarę stabilną pracę układu i stopień konwersji p-ksylenu w granicach  $\sim 40\text{-}50\%$ , przy stężeniu w gazie doprowadzanym do bioreaktora zmienianym w zakresie  $0,3 - 1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  (rys. 3). Linie pionowe na rys. 3 i 4 oznaczają dni wymiany roztworu soli mineralnych; procedurę tę powtarzano zawsze przed zmianą parametrów operacyjnych (stężeń LZO w powietrzu).

Stopień konwersji drugiego z utylizowanych substratów, styrenu, od początku procesu był w miarę stabilny i, w zależności od obciążenia złoża, wahał się w granicach  $80\text{-}95\%$ . Dopiero gdy stężenie p-ksylenu w gazie doprowadzanym do reaktora zwiększono do  $\sim 1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  (170-180 dzień testu), zaobserwowano postępujący spadek stopnia konwersji styrenu (rys. 4).





Rys. 3. Zmiany stężenia p-ksylenu na wlocie i wylocie z reaktora oraz stopnia konwersji p-ksylenu w czasie procesu biodegradacji mieszaniny styren- p-ksylen  
 Fig. 3. Changes of p-xylene concentrations at inlet and outlet of the reactor and conversion degree p-xylene during the biodegradation process of styrene/p-xylene mixture



Rys. 4. Zmiany stężenia i stopnia konwersji styrenu w procesie biodegradacji mieszaniny styren-ksylen  
 Fig. 4. Changes of styrene concentrations at the inlet and outlet of the reactor and styrene conversion degree during the biodegradation process of the styrene-xylene mixture

Opracowano schemat obliczeń podstawowych danych procesowych, którymi – między innymi – były:

– sprawność oczyszczania powietrza (EC, elimination capacity), zdefiniowana zależnością:

$$EC = \frac{C_g^0 - C_g^H}{\tau_g} \quad (1)$$

gdzie  $\tau_g$  to średni czas przebywania gazu w złożu,

$$\tau_g = \frac{V_w}{V_g^*} \quad (2)$$

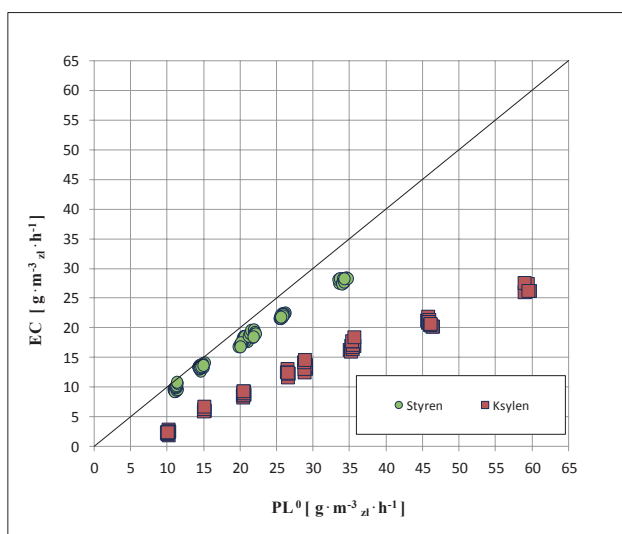
– obciążenie złoża zanieczyszczeniem ( $PL^0$  i  $PL^H$ , pollutant load) obliczane z zależności:

$$PL^{0,H} = \frac{C_g^{0,H}}{\tau_g} \quad (3)$$

– stopień konwersji K, definiowany jako:

$$K = \frac{C_g^0 - C_g^H}{C_g^0} \cdot 100\% \quad (4)$$

Na rysunku 5 przedstawiono wyniki badań w postaci zależności  $EC = f(PL^0)$ .



Rys. 5. Wykres zależności sprawności oczyszczania powietrza od obciążenia złoża zanieczyszczeniami  
Fig. 5. Effect of styrene/p-xylene inlet load on specific elimination capacity

## WNIOSKI

Trwająca 248 dni, ciągła praca pilotowej instalacji do biooczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych potwierdziła zarówno efektywność samego bioreaktora strużkowego, jak i układów automatycznego sterowania pracą całego układu, zapewniających bezpieczeństwo i utrzymanie optymalnych parametrów operacyjnych procesu. Testy potwierdziły również korzyści płynące z zastosowania bioreaktora strużkowego. Pomimo zmienianego stężenia zanieczyszczeń w powietrzu doprowadzanym do bioreaktora, układ pracował stabilnie dzięki stałej kontroli składu i pH roztworu soli mineralnych zraszającego biofilm i jego okresowej wymianie, co zapewniało mikroorganizmom unieruchomionym na wypełnieniu optymalne warunki bytowe.

Testy przeprowadzono dla dwóch, trudnych do biodegradacji substancji, styrenu i p-ksylenu. Dla stosowanego w pomiarach zakresu zmian stężenia obu substancji zanieczyszczających powietrze (stosunek stężeń p-ksylenu do styrenu zmieniano w zakresie 1-2,6) uzyskano zadowalającą efektywność procesu. Stopień konwersji styrenu wahał się w granicach 80-95%, natomiast p-ksylenu w granicach 40-50%.

## OZNACZENIA – SYMBOLS

a	– powierzchnia właściwa wypełnienia, $m^2 \cdot m^{-3}$ specific packing surface
C	– stężenie, $g \cdot m^{-3}$ concentration
d	– średnica wypełnienia, m packing diameter
D	– średnica kolumny, m column diameter
H	– wysokość, m height
PL	– obciążenie złoża zanieczyszczeniem, $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ pollutant load,
EC	– zdolność eliminacji zanieczyszczenia, $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ elimination capacity of pollutant,
V	– objętość, $m^3$ volume
V*	– objętościowe natężenie przepływu, $m^3 \cdot h^{-1}$ volumetric flow rate
$\tau$	– czas przebywania, h residence time
$\epsilon$	– porowatość wypełnienia, - bed porosity

## INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

0	– dotyczy parametrów gazu doprowadzanego do reaktora inlet gas parameters
H	– dotyczy parametrów gazu opuszczającego reaktor outlet gas parameters
g	– faza gazowa gas phase
L	– faza ciekła liquid phase
w	– wypełnienie packing

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Ma J. Z., Xu X. B., Zhao C. S., Yan P., 2012. A review of atmospheric chemistry research in China: Photochemical smog, haze pollution, and gas-aerosol interactions. *Adv. Atmos. Sci.*, 29, 5, 1006–1026. DOI: 10.1007/s00376-012-1188-7.
- [2] [www.kobize.pl/uploads/materialy/Inwentaryzacje\\_krajowe/2014/NIR-2014-PL-v1.3.pdf](http://www.kobize.pl/uploads/materialy/Inwentaryzacje_krajowe/2014/NIR-2014-PL-v1.3.pdf), dostęp 14 01 2016.
- [3] Faisal K. I., Ghoshal A., 2000. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *J. Loss. Prevent. Proc.*, 13, 6, 527–45. DOI:10.1016/S0950-4230(00)00007-3.
- [4] [www.infomil.nl/publish/pages/70280/fact\\_sheets\\_on\\_air\\_emission\\_abatement\\_techniques\\_-\\_final\\_2009\\_02\\_20.pdf](http://www.infomil.nl/publish/pages/70280/fact_sheets_on_air_emission_abatement_techniques_-_final_2009_02_20.pdf), dostęp 14 01 2016.
- [5] Estrada J. M., Kraakman N. J. R. B., Muñoz R., Lebrero R., 2011. A comparative analysis of odour treatment technologies in wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 3, 1100–1106. DOI:10.1021/es103478j.
- [6] Wu C., Wang Q., Shi S., Xue N., Zou D., Pan S., Liu S., 2015. Effective utilisation of trickling liquid discharged from a bio-trickling filter as a moisture conditioning agent for composting. *Biosystems Engineering* 129: 378–87. DOI:10.1016/j.biosystemseng.2014.04.002.
- [7] Webster T.S., Cox H.H., Deshusses M., 1999. Resolving operational and performance problems encountered in the use of a pilot/full-scale biotrickling filter reactor. *Fundamental Progress.*, 18, 162-172. DOI:10.1002/ep.670180312.
- [8] Santos A., Guimerà X., Dorado A.D., Gamišans X., Gabriel D., 2014. Conversion of chemical scrubbers to biotrickling filters for VOCs and H<sub>2</sub>S treatment at low contact times. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 99, 1, 193–203. DOI:10.1007/s00253-014-5796-2.
- [9] O’Leary N.D., O’Connor K.E., Dobson A.D.W., 2002. Biochemistry, genetics and physiology of microbial styrene degradation. *FEMS Microbiological Reviews*, 26, 403-417. DOI:10.1111/j.1574-6976.2002.tb00622.x
- [10] Robledo-Ortíz J.R., Ramírez-Arreola D.E., Pérez-Fonseca A.A., Gómez C., González-Reynoso O., Ramos-Quirarte J., González-Núñez R., 2011. Benzene, toluene, and o-xylene degradation by free and immobilized *P. putida* F1 of postconsumer agave-fiber/polymer foamed composites. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 65, 539-546. DOI:10.1016/j.ibiod.2010.12.011.
- [11] Jorio H., Bibeau L., Viel G., Heitz M.; 2000. Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance. *Chem. Eng. J.*, 76, 209-221. DOI:10.1016/S1385-8947(99)00160-6.
- [12] Jeong E., Hirai M., Shoda M., 2006, Removal of p-xylene with *Pseudomonas* sp. NBM21 in biofilter. *J. Biosci. Bioeng.*, 102, 281-287. DOI:10.1263/jbb.102.281.
- [13] Kennes C., Veiga M.C.; 2001. *Bioreactors for waste gas treatment*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London.

RAFAL SARZYŃSKI, GRAŻYNA BARTELMUS, AGNIESZKA GĄSZCZAK

PURIFICATION OF AIR FROM A TWO-COMPONENT MIXTURE OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN A TRICKLE-BED BIOREACTOR

The subject of research was the process of bio-purification of air from a mixture of two volatile organic compounds: styrene and p-xylene. Both substances are commonly used in industry as starting material or solvent to produce a lot of plastics and synthetic fibres.

Such a great quantitative use of both substances significantly influences the amount of their emission to the atmosphere. Thus the necessity to look for efficient and economically profitable methods to purify great streams of gases containing small amounts of volatile organic compounds. Both styrene and p-xylene, due to their toxicity, are to be found on the list of 189 most hazardous and toxic air pollutants.

The process of bio-purification of air was carried out for 248 days in a pilot installation of a trickle bed bioreactor operating at co-current gas and liquid flow. The reactor was filled with polypropylene Ralu rings by Raschig GMBH company, having the diameter of 50.8 mm, on the surface of which two strains of bacteria were immobilized. They were *Pseudomonas* sp. E-93486, which does not possess the ability to use p-xylene as a source of carbon but biodegrades styrene, and *Pseudomonas putida* mt-2 degrading p-xylene. Both strains came from VTT Collection (Finland).

During the experiment, for the volumetric rate of air flow of  $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , the concentrations of both substances polluting the air were changed in a wide range: styrene in the range of  $0.2\text{-}0.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  and p-xylene in the range of  $0.2\text{-}1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  (three values of the xylene to styrene ratios were tested: 1:1, 2:1 and 2.6:1). The dose of xylene equaling  $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  turned out to be toxic for the strain biodegrading styrene. During ten-day tests carried out at such a concentration of p-xylene the styrene conversion rate was smaller day by day. The installation operated without any disruptions for the whole duration of the test. Neither the increase in the gas pressure drop (which would indicate excessive biomass growth in packing) nor the amount of biomass circulating in the system were observed.

Satisfactory efficiency of the process was obtained for the tested range of changes of operational parameters: the conversion rate changed in the range of 80-95% and the difficult to biodegrade xylene in the range of 40-55%.

*Received: 24.08.2016 r.*

*Accepted 6.10.2016 r.*