

Bolesław TABIŚ, Wojciech STRYJEWSKI

e-mail: btabis@usk.pk.edu.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

Warunki stosowania bioreaktorów fluidyzacyjnych w procesach aerobowych

Wstęp

Zagadnienia ochrony wód powierzchniowych należą w Polsce i na świecie do strategicznych programów badawczych, zaś mikrobiologiczne metody redukcji zanieczyszczeń wodnych są jednym z uznanych i skutecznych narzędzi stosowanych do tego celu. Istnieją dwie grupy problemów technicznych i procesowych, związanych z mikrobiologicznym oczyszczaniem wód użytkowych. Do pierwszej należą technologie biodegradacji ścieków; komunalnych i przemysłowych. Druga grupa związana jest z utylizacją i wielokrotnym użytkowaniem wód pochodzących z hodowli wodnych lub uzdatnianiem wody pitnej. Każde z tych zagadnień wymaga innego podejścia zarówno do analizy i projektu samego procesu, jak i do doboru odpowiedniej aparatury, w szczególności konstrukcji i wielkości reaktorów mikrobiologicznych. Najważniejszy wpływ w tym doborze mają: typ procesu, tj. aerobowy lub anaerobowy, rodzaj mikroorganizmów, tj. autotrofy lub heterotrofy bądź ich współdziałanie, stężenia substratów podlegających przemianom mikrobiologicznym oraz ich objętościowe natężenie zasilania.

Przedmiotem niniejszej pracy są podstawowe zagadnienia inżynierskie dotyczące procesów aerobowych prowadzonych w dwu- lub trójfazowych złożach fluidalnych. Modelowanie i projektowanie bioreaktorów fluidyzacyjnych jest zagadnieniem złożonym i wymaga dobrego przygotowania teoretycznego. Dlatego poniżej przedstawiono metodę wykonania wstępnych i prostych obliczeń, które dają podstawę do oceny warunków stosowalności dwu- i trójfazowych bioreaktorów fluidyzacyjnych w danym procesie aerobowym. Wykazano, że obliczenia te należy przeprowadzić zanim przystąpi się do modelowania danego procesu mikrobiologicznego z użyciem zaawansowanego, pełnego modelu matematycznego i wybranego typu bioreaktora.

Cechy kinetyczne mikroorganizmów heterotroficznych i autotroficznych

Mikroorganizmy heterotroficzne, w odróżnieniu od autotrofów, wymagają do swojego rozwoju i aktywności biologicznej obecności węgla organicznego. W oczyszczalniach ścieków komunalnych, zawierających zarówno związki węglowe, jak i związki azotu, współistnieją obydwa rodzaje mikroorganizmów. Heterotrofy odpowiedzialne są za biodegradację związków węglowych, zaś autotrofy, w szczególności bakterie nityfikujące, służą do utleniania jonów amonowych do azotanowych. Jednak istnieją instalacje, w których przerabia się ogromne ilości ścieków lub wód technologicznych zawierających substancje korzystne dla rozwoju tylko jednego z dwóch rodzajów mikroorganizmów. Przykładami mogą być: biodegradacja ścieków fenolowych z zastosowaniem heterotrofów lub nityfikacja wód obiegowych z hodowli wodnych, w których wykorzystuje się mikroorganizmy autotroficzne.

Szybkość wzrostu mikroorganizmów

Z technologicznego punktu widzenia, ważną cechą jest szybkość wzrostu mikroorganizmów, a więc kinetyka procesu mikrobiologicznego. Mikroorganizmy stosowane w ochronie środowiska charakteryzują się stosunkowo niską wartością właściwej szybkości wzrostu. Dotyczy to szczególnie organizmów autotroficznych, np. bakterii nityfikacyjnych, dla których czas podwojenia ilości biomasy może wynosić nawet dziesiątki godzin. Wolny wzrost bakterii ma znaczący wpływ na dobór aparatu, w którym proces mikrobiologiczny będzie prowadzony. Wysoką efektywność procesu można osiągnąć wówczas, gdy projektowany lub zastosowany aparat zapewni odpowiednio długi czas przebywania cieczy w aparacie lub odpowiednio duże stężenie biomasy.

Mikroorganizmy heterotroficzne charakteryzują się nawet o rząd większą szybkością wzrostu. Może to jednak oznaczać, iż w procesach aerobowych, zwłaszcza przy dużych stężeniach substratu węglowego, elementem ograniczającym ich wzrost będzie stężenie tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej. Przykładowo, w procesie degradacji fenolu teoretyczne zapotrzebowanie na tlen wynosi 0,354 kg/kg [Seker i in., 1997], zaś dla procesu nityfikacji analogiczny współczynnik jest równy 4,57 kg/kg [Sadecka, 2010]. Ten drugi proces jest jednak wielokrotnie wolniejszy. Przy odpowiednim sposobie prowadzenia procesu, szybkość międzyfazowego przenoszenia tlenu może nie być jego najwolniejszym etapem. A zatem wybór typu aparatu i warunków ruchowych, mimo tego, że są to zagadnienia typowe dla inżyniera procesu, nie są jednak zadaniami trywialnymi.

Zdolność przerobowa bioreaktorów

Zdolność przerobową bioreaktorów można poprawić na dwa sposoby: przez wzrost ich objętości, albo przez odpowiednią konstrukcję umożliwiającą większe upakowanie biomasy. Klasyczne rozwiązanie, jakim jest przepływowy bioreaktor zbiornikowy z biomasą zawieszoną w postaci osadu czynnego wymaga dużej objętości, ze względu na duże czasy przebywania cieczy.

Rozdzielenie czasów przebywania fazy ciekłej i biomasy jest możliwe, jeśli zastosuje się immobilizację mikroorganizmów. W praktyce używa się do tego celu m.in. bioreaktorów zbiornikowych lub kolumnowych z wypełnieniem stałym, bioreaktorów membranowych albo bioreaktorów fluidyzacyjnych.

Zastosowanie bioreaktorów fluidyzacyjnych

Wykorzystanie drobnoziarnistych nośników w bioreaktorach fluidyzacyjnych umożliwia znaczne zwiększenie powierzchni wymiany masy pomiędzy fazą ciekłą i biofilmem. Dodatkowo fluidyzacja zapobiega również zarastaniu złoża, które może wystąpić w bioreaktorach z wypełnieniem stałym, np. w biofiltrach.

Immobilizacja w złożu fluidalnym ma także inne, istotne zalety, wśród których należy wymienić [Tang i Fan, 1987; Mowla i Ahmadi, 2007]:

- zwiększenie ogólnej szybkości procesu mikrobiologicznego dzięki uzyskaniu wysokiego sumarycznego stężenia biomasy,
- możliwość ciągłej wymiany złoża oraz kontroli grubości i wieku biofilmu,
- mniejszą wielkość aparatu, w porównaniu do innych rozwiązań, przy tej samej wydajności.

Zalety bioreaktorów fluidyzacyjnych spowodowały znaczne rozpowszechnienie się tego typu aparatów. Przykłady ich zastosowania w procesach aerobowych zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Przykładowe zastosowania bioreaktorów fluidyzacyjnych w procesach degradacji aerobowej

Lp.	Substancja degradowana	Mikroorganizmy	Nośnik
1	fenol	<i>Pseudomonas putida</i>	węgiel aktywny
2	dichlorometan	<i>Methylobacterium</i> , <i>Hypomicrobium</i>	węgiel drzewny
3	smoła węglowa	kultura mieszana	piasek
4	trichloroeten	kultura mieszana	węgiel aktywny
5	azot amonowy	kultura mieszana	piasek
6	naftalenosulfonian	<i>Pseudomonas</i>	piasek
7	chloropochodne benzenu	<i>Sphingomonas</i> , <i>Mycobacterium</i>	piasek

Stosowanie bioreaktorów fluidyzacyjnych jest uzasadnione ekonomicznie. Wg Summerfelta [2006] bioreaktory tego typu charakteryzują niski koszt jednostkowy powierzchni wymiany masy, zaś koszty rucho- we tych aparatów są również niższe.

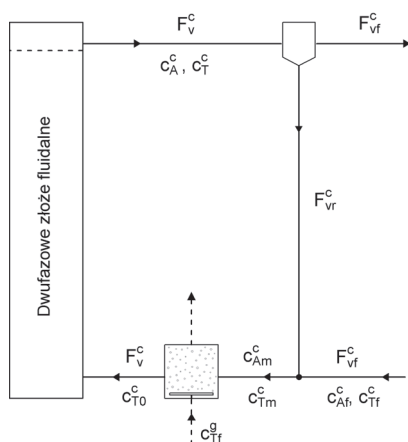
Bioreaktory fluidyzacyjne pracują, z definicji, w zakresie natężeń przepływu mediów odpowiadającym istnieniu rozwiniętej fluidyzacji. Z drugiej strony, powinny zapewnić odpowiednie natlenienie środowiska reakcji, tak by nie doprowadzić do spadku efektywności procesu lub anoksji mikroorganizmów.

Odpowiednie natlenienie środowiska reakcyjnego w przypadku bioreaktorów fluidyzacyjnych można uzyskać dwójako, stosując:

- dwufazowy bioreaktor fluidyzacyjny ciecz-ciało stałe, z zewnętrznym układem napowietrzania,
- fluidyzację trójfazową ciecz-gaz-ciało stałe.

Dwufazowy bioreaktor fluidyzacyjny ciecz-ciało stałe

Schemat ideowy pierwszego z zaproponowanych rozwiązań, tj. dwufazowego cyrkulacyjnego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrznym napowietrzaniem przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat dwufazowego cyrkulacyjnego bioreaktora fluidyzacyjnego z aeratorem w pętli recykulacyjnej i węzłem zagęszczania biomasy

Zewnętrzny aerator zapewnia elastyczność instalacji pod względem intensywności natleniania. Zapotrzebowanie na tlen w procesie mikrobiologicznym zależy bowiem od stężenia substratu podlegającego utlenieniu oraz natężenia przepływu strumienia surowca. Wielkości te określają intensywność napowietrzania niezbędną do efektywnego prowadzenia procesu.

Współczynnik recykulacji jest jedną z podstawowych wielkości procesowych w przypadku zastosowania rozwiązania opartego na dwufazowym bioreaktorze fluidyzacyjnym. Jego wartość ma, co zostanie wykazane dalej, istotny wpływ na natlenienie fazy ciekłej w aparacie. Współczynnik recykulacji definiuje się jako:

$$\xi = \frac{F_{vr}^c}{F_v^c} \tag{1}$$

Stosowanie wysokich natężeń przepływu strumienia recykulacyjnego może się wiązać z instalacją dodatkowych pomp, więc również z dodatkowym wydatkiem energetycznym. W związku z tym, mając na względzie definicję współczynnika recykulacji w równ. (1), należy dążyć do minimalizacji jego wartości.

Minimalną wartość współczynnika recykulacji można wyznaczyć przyjmując założenie całkowitego zużycia tlenu podczas przepływu cieczy przez reaktor oraz zakładając pełne natlenienie strumienia zasilającego. Wówczas wg oznaczeń jak na rys. 1:

$$c_T^c = 0 \text{ oraz } c_{T0}^c = c_T^* = \frac{c_{Tf}^g}{K} \tag{2}$$

Zależność wiążącą ubytek substratu podlegającego utlenieniu z ubytkiem tlenu przedstawia równanie

$$c_{T0}^c - c_T^c = w_{TA}(c_{AM}^c - c_A^c) \tag{3}$$

Z bilansu węzła mieszania strumienia świeżego i recykulowanego otrzymuje się

$$c_{AM}^c = (1 - \xi)c_{Af}^c - \xi c_A^c \tag{4}$$

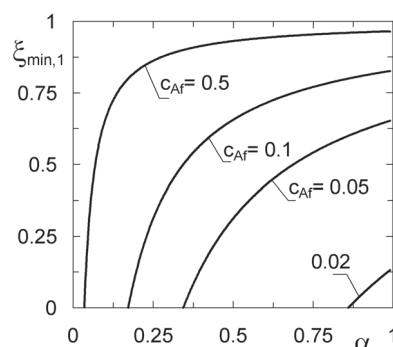
Wstawiając do równ. (3) i (4) zależności wynikające z założeń (2) uzyskuje się

$$\xi_{min,1} = 1 - \frac{c_T^*}{w_{TA}c_{Af}^c\alpha_A} \tag{5}$$

gdzie α_A jest stopniem przereagowania substratu A podlegającego utlenieniu

$$\alpha_A = \frac{c_{Af}^c - c_A^c}{c_{Af}^c} \tag{6}$$

Równ. (5) wiąże współczynnik recykulacji zadaną wartością stopnia przereagowania substratu A, np. węglowego lub jonu amonowego.



Rys. 2. Zależność minimalnego współczynnika recykulacji od stopnia przereagowania dla wybranej wartości $w_{TA} = 0,5 \text{ kg T/kg A}$, ($c_T^* = 0,086 \text{ kg/m}^3$)

Na rys. 2 przedstawiono zależność minimalnej wartości współczynnika recykulacji $\xi_{min,1}$ jako funkcję stopnia przereagowania substratu A, obliczonego zgodnie z równan. (5) dla wybranej wartości współczynnika wydajności w_{TA} .

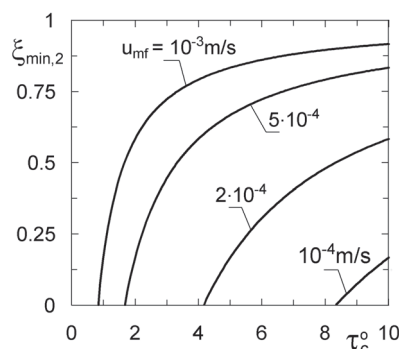
Wartość współczynnika recykulacji w bioreaktorach fluidyzacyjnych jest związana również z warunkami hydrodynamicznymi. Rozwinięta fluidyzacja może bowiem istnieć w określonym zakresie prędkości cieczy w aparacie. Jak wiadomo, zakres ten ograniczają: minimalna prędkość fluidyzacji i prędkość opadania ziaren.

Związek między minimalną wartością współczynnika recykulacji $\xi_{min,2}$, wysokością aparatu H , minimalną prędkością fluidyzacji u_{mf} i czasem przebywania cieczy w instalacji τ_0^c opisuje równanie

$$\xi_{min,2} = 1 - \frac{H}{u_{mf}\tau_0^c} \tag{7}$$

gdzie $\tau_0^c = V/F_{vr}^c$

Na rys. 3 przedstawiono wykres zależności opisanej równ. (7) dla wybranych wartości minimalnej prędkości fluidyzacji.



Rys. 3. Zależność minimalnego współczynnika recykulacji $\xi_{min,2}$ od średniego czasu przebywania plynu w instalacji dla różnych wartości minimalnej prędkości fluidyzacji ($H = 3 \text{ m}$)

Podczas projektowania aparatu fluidyzacyjnego należy przyjąć $\xi > \max(\xi_{min,1}, \xi_{min,2})$. Jeżeli przy założonym stopniu przemiany sub-

stratu A współczynnik recyrkulacji $\xi_{min,1}$ osiąga wartość zerową, to znaczy, że ewentualna recyrkulacja cieczy może być uzasadniona jedynie względami hydrodynamicznymi.

Zakładając równość minimalnych wartości współczynnika recyrkulacji, obliczonych na podstawie równ. (5) i (7), otrzymuje się

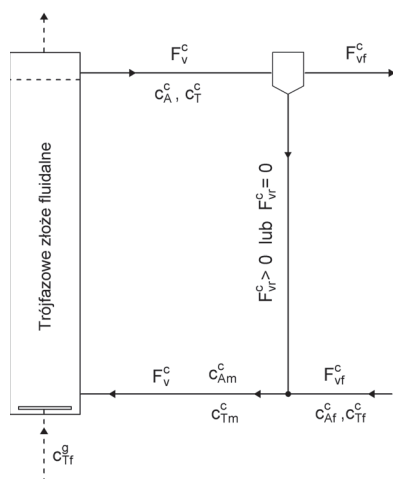
$$\frac{c_T u_{mf}}{w_{TA} c_{Af}^c} = \frac{H \alpha_A}{\tau_0^c} \quad (8)$$

Z lewej strony równ. (8) występują jedynie wielkości zadane lub wynikające z właściwości fizykochemicznych. Prawa strona tej równości ujmująca związek między stopniem przereagowania substratu A, wysokością aparatu i czasem przebywania cieczy w instalacji jest zatem również wartością stałą.

Równ. (5)-(8) oraz rys. 2 i 3 pozwalają na wstępne, szybkie oszacowanie: minimalnych wartości współczynnika recyrkulacji, wysokości złoża fluidalnego w aparacie i zakresu stężeń substratu A, którym odpowiada dany stopień przemiany tego substratu.

Bioreaktor trójfazowy gaz-ciecz-ciało stałe

Drugim z wymienionych aparatów fluidyzacyjnych jest bioreaktor trójfazowy gaz-ciecz-ciało stałe. Schemat instalacji z takim reaktorem przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Schemat trójfazowego bioreaktora fluidyzacyjnego z recyrkulacją i zagęszczaniem biomasy

W instalacjach wykorzystujących bioreaktory trójfazowe nie ma potrzeby instalowania zewnętrznego aeratora. Powietrze, będące źródłem tlenu jest doprowadzane wprost do reaktora. Zastosowanie takiego rozwiązania pozwala uniknąć ograniczenia nałożonego na minimalną wartość współczynnika recyrkulacji zdefiniowaną równ. (5). Pozostaje natomiast ograniczenie wyrażone równ. (7).

W biotechnologii zwraca się jednak uwagę na dwie wady stosowania złoż trójfazowych.

Po pierwsze, w trójfazowych bioreaktorach fluidyzacyjnych dochodzi do koalescencji pęcherzy gazu, co skutkuje zbyt szybkim ich uniesieniem się i może prowadzić do pogorszenia się warunków wymiany masy pomiędzy fazą gazową i ciekłą.

Po drugie, wprowadzony do środowiska reakcyjnego gaz powoduje wzrost sił ścinających działających na biofilm, które mogą prowadzić do zmniejszenia ogólnego stężenia biomasy [Eleiter *in. in.*, 2007].

Rozwinięta fluidyzacja w złożu trójfazowym może istnieć przy mniejszych prędkościach cieczy, niż w przypadku reaktorów dwufazowych. Dowodzą tego m.in. wyniki badań doświadczalnych przeprowadzone przez Macchi *in. in.*, [2001] dla dwóch różnych cieczy z użyciem drobnoziarnistych materiałów o zróżnicowanych gęstościach i średnicach.

W niniejszej pracy proponuje się, aby wyniki otrzymane przez cytowanych autorów ująć ilościowo następującymi równaniami aproksymacyjnymi:

– dla układu powietrze-gliceryna-szkło

$$Re_{mf} = 31,31 Re_g^{-0,3033} \quad (9)$$

– dla układu powietrze-olej silikonowy-tlenek glinu

$$Re_{mf} = 29,82 Re_g^{-0,2461} \quad (10)$$

Zależności korelacyjne (9) i (10) otrzymano ze współczynnikiem regresji odpowiednio $R^2 = 0,999$ i $R^2 = 0,994$. Obydwa związki dowodzą znacznego spadku wartości liczby *Reynoldsa* odpowiadającej warunkom minimum fluidyzacji wraz ze wzrostem intensywności napowietrzania, określonej przez liczbę *Reynoldsa* dla gazu Re_g . Oznacza to, że minimalna wartość współczynnika recyrkulacji (wzór (7)) będzie dla aparatów trójfazowych niższa, niż dla aparatów dwufazowych.

Wnioski

Przedstawiono prosty sposób określania granicznych warunków, wymaganych do realizacji aerobowych procesów mikrobiologicznych w dwufazowym bioreaktorze fluidyzacyjnym z zewnętrznym aeratorem i w bioreaktorze ze złożem trójfazowym. Zaproponowano metodę obliczania minimalnych wartości współczynników recyrkulacji cieczy dla obydwu typów bioreaktorów. Wykazano, że wielkość ta ma istotne znaczenie tak z projektowego, jak i z procesowego punktu widzenia.

Zaproponowany sposób postępowania ma charakter ogólny, bowiem nie jest ograniczony rodzajem substratu podlegającemu utlenieniu, ani gatunkiem użytych mikroorganizmów czy typem kinetyki procesu mikrobiologicznego.

Opisany sposób rozumowania może być przewodnikiem dla inżynierów praktyków projektujących instalacje zawierające dwu- lub trójfazowe bioreaktory fluidyzacyjne dla procesów aerobowych.

Oznaczenia

- c_A, c_T – stężenie substratu węglowego i tlenu, [kg/m³]
- F_V – objętościowe natężenie przepływu, [m³/s]
- H – wysokość złoża w bioreaktorze, [m]
- K – stała równowagi gaz-ciecz
- Re – liczba *Reynoldsa*
- u_{mf} – prędkość minimum fluidyzacji, [m/s]
- V – objętość bioreaktora, [m³]
- w_{TA} – współczynnik wydajności [kg T/kg A]
- α_A – stopień przemiany substratu A
- ξ – współczynnik recyrkulacji cieczy
- τ^c – średni czas przebywania fazy ciekłej w aparacie, [h]

Indeksy dolne

- f – strumień zasilający
- mf – dotyczy warunków minimum fluidyzacji
- r – strumień recyrkulowany

Indeksy górne

- c – dotyczy fazy ciekłej

LITERATURA

- Eleiter D., Milferstedt K., Zhang W., Hausner M., Morgenroth E., 2007. Influence of detachment on substrate removal and microbial ecology in heterotrophic/autotrophic biofilm. *Water Res.*, **41**, 4657-4671. DOI: 10.1016/j.watres.2007.06.050
- Macchi A., Bi H., Grace J.R., McKnight C.A., Hackman L., 2001. Dimensional hydrodynamic similitude in three-phase fluidized beds. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 6039-6045. DOI: 10.1016/S0009-2509(01)00207-X
- Mowla D., Ahmadi M., 2007. Theoretical and experimental investigation of biodegradation of hydrocarbon polluted water in a three phase fluidized-bed bioreactor with PVC biofilm support. *Biochem. Eng. J.*, **36**, 147-156. DOI: 10.1016/j.bej.2007.02.031
- Sadecka Z., 2010. *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*. Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warszawa
- Seker S., Beyenal H. Salih B., Tanyolac A., 1997. Multi-substrate growth kinetics of *Pseudomonas putida* for phenol removal. *Appl. Microbiol. Biotech.*, **47**, 610-614. DOI: 10.1007/s002530050982
- Summerfelt S.T., 2006. Design and management of conventional fluidized-sand biofilters. *Aquacult. Eng.*, **34**, 275-302. DOI: 10.1016/j.aquaeng.2005.08.010
- Tang W.T., Fan L.S., 1987. Steady state phenol degradation in a draft-tube, gas-liquid-solid fluidized-bed bioreactor. *AIChE J.*, **33**, 239-249. DOI: 10.1002/aic.690330210