



Characteristics of selected indirect methods of reducing the emission of odors

Justyna KWAŚNY¹, Wojciech BALCERZAK²

¹ Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki, e-mail: kwasny.justyna@gmail.com

² Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, e-mail: wb@vistula.wis.pk.edu.pl

Abstract

The problem of the formation and emission of odors is associated with management of organic waste and any wastewater. Industry and agriculture, as well as public utilities can be considered as the main sources of these gaseous pollutants. Reduction of odor emissions and their neutralization due to the different chemical structure of these compounds and various properties is a difficult procedure, but in the context of sustainable development is an important aspect of environmental protection. This is demonstrated by international agreements that indicate the need to reduce environmental threats, including greenhouse gases. In this paper, techniques which are the most popular among researchers will be discussed. It will be catalytic and photocatalytic oxidation catalytic techniques, biological methods based on the use of biofilters and biopreparations and sorption techniques.

Keywords: odor, biofiltration, catalytic oxidation, photocatalytic oxidation, ion exchange fibrous, adsorbents

Charakterystyka wybranych metod pośrednich ograniczania emisji substancji złoonych

Problem powstawania i emisji substancji złoonych wiąże się z gospodarką odpadami organicznymi oraz wszelkimi ściekami. Do głównych źródeł tych gazowych zanieczyszczeń zaliczyć można przemysł i rolnictwo, a także gospodarkę komunalną. Ograniczenie emisji oraz neutralizacja odorów, ze względu na różną budowę chemiczną tych związków oraz różne właściwości jest niełatwym przedsięwzięciem, aczkolwiek w aspekcie zrównoważonego rozwoju stanowi istotną kwestię ochrony środowiska. Dowodzą tego międzynarodowe porozumienia, wskazujące na konieczność redukcji zagrożeń środowiskowych, w tym również emisji gazów. W niniejszej pracy omówione zostaną techniki cieszące się największym zainteresowaniem, takie jak techniki utleniania katalitycznego i fotokatalitycznego, metody biologiczne oparte na stosowaniu biofiltrów i biopreparatów, a także techniki sorpcyjne.

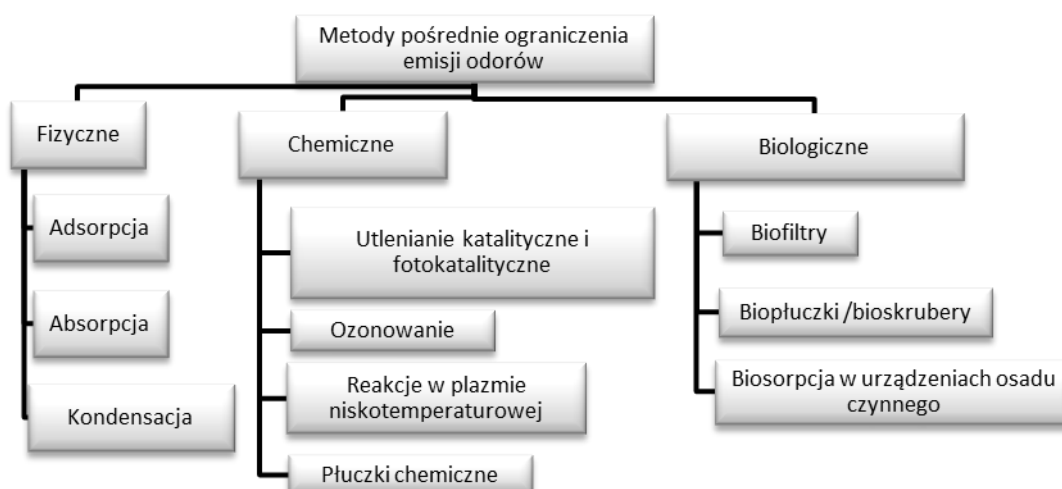
Słowa kluczowe: odory, biofiltracja, utlenianie katalityczne, utlenianie fotokatalityczne, jonity włókniste, adsorbenty

1. Wstęp

Wzmożona emisja substancji złoonych do atmosfery wiąże się z rozwojem przemysłu, gospodarką komunalną i przetwarzaniem odpadów [1], a także jest efektem działań ludzkich mających na celu skupianie zakładów produkcji zwierzęcej na coraz mniejszych arealach. Substancje odorocenne generowane ze wspomnianych źródeł mają negatywny wpływ na samopoczucie i zdrowie ludzi, a także przyczyniają się do zmian klimatycznych. Jako przykład mogą posłużyć lotne związki organiczne takie jak alkany, alkohol etylowy, alkohol izopropylowy, aceton, metyloamina, trimetyloamina itp. zaliczane są do tzw. reaktywnych gazów organicznych (RGO) będących substratami reakcji fotochemicznych i w efekcie przyczyniających się do zmian klimatycznych [2]. Dlatego też, w trosce o środowisko naturalne oraz zdrowie ludzi, poszukiwane są zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju, innowacyjne metody ograniczenia emisji substancji złoonych do atmosfery.

2. Metody ograniczenia emisji substancji złoonych

Metody ograniczenia emisji substancji odoroczynnych można podzielić na metody bezpośrednie i pośrednie. Do pierwszej grupy metod zalicza się techniki stosowane przy chowie i hodowli zwierząt, które polegają m.in. na modyfikacji pasz poprzez stosowanie dodatków ograniczających wydalanie azotu, np. preparatów huminowych, a także modyfikowanie składu białek oraz zmniejszenie ilości białek i substancji zawierających siarkę w paszy. Często stosuje się dodatek aminokwasów egzogennych, a także dodatek probiotyków, prebiotyków, kwasów organicznych oraz wyciągów roślinnych [2]. Metody bezpośrednie można zaliczyć do sposobów umożliwiających ograniczenie emisji odorów „u źródła”, które to pozwalają zmniejszyć wpływ szkodliwych substancji na personel pracowniczy oraz zwierzęta w miejscach ich bytowania. Obecnie jednak większość naukowców zajmuje się dezodoryzacją powietrza odlotowego z pomieszczeń, co sprzyja głównie ochronie środowiska na zewnątrz budynków i tego typu działania zaliczane są do pośrednich metod ograniczenia emisji substancji złoonych. Na rysunku 2.1 przedstawiono podział metod pośrednich redukcji emisji odorów.



Rys. 2.1 Podział metod ograniczenia emisji substancji złoonych [3]

Metody pośrednie ograniczające emisję odorów polegają na przetworzeniu odpadów będących źródłem substancji złoonych, w efekcie czego dochodzi do ograniczenia ich emisji. Metody pośrednie można podzielić na 3 grupy – chemiczne, biologiczne i fizyczne, co pokazano na rysunku 2.1 [2,3].

Wśród grupy metod pośrednich, dużym zainteresowaniem cieszą się metody biologiczne oparte na zastosowaniu biofiltracji i biopreparatów, natomiast w przypadku metod chemicznych i fizycznych obserwuje się trendy związane z modyfikacją adsorbentów opartych m.in. na jonitach włóknistych oraz z modyfikacją katalizatorów reakcji utleniania i fotoutleniania odorów.

3. Metody sorpcyjne dezodoryzacji gazów

Techniki sorpcyjne ograniczenia emisji substancji złoonych, czyli absorpcja i adsorpcja zaliczane są do metod fizycznych dezodoryzacji gazów. Absorpcja najczęściej połączona jest z reakcją chemiczną w roztworze i uznawana za etap wstępny procesu. Przeprowadza się ją w połączonych szeregowo płuczkach, wypełnionych roztworem zasadowym (np. wodorotlenek sodu lub wapnia) lub kwaśnym – w zależności od charakteru absorbowanej substancji. Na proces absorpcji istotny wpływ ma transfer masy, który zależy od rozpuszczalności gazowych zanieczyszczeń. Wadą tej techniki jest powstawanie uciążliwych ścieków o agresywnym charakterze, które również należy przetworzyć. Natomiast zjawiskiem powierzchniowym ograniczenia emisji odorów jest adsorpcja, która może być prowadzona na adsorbentach nieorganicznych i mineralnych. W tym celu stosuje się węgiel aktywny, związki wapnia i magnezu, węglany oraz zeolity. Oprócz rodzaju adsorbentu (jego powierzchni właściwej itd.), na skuteczność procesu ma wpływ również transfer masy, rodzaj absorbowanej substancji oraz

temperatura i wilgotność środowiska. Ze względu na niską skuteczność sorpcyjną węgla aktywnego, w stosunku do niektórych zanieczyszczeń gazowych, np. amoniaku, przeprowadza się jego impregnację. Impregnacja węgla aktywnego polega na jego powierzchniowej modyfikacji, na skutek adsorpcji substancji chemicznych o określonej aktywności i zdolności tworzenia połączeń chemicznych z odorami lub zdolności katalizowania procesu ich rozkładu lub utleniania. Węgiel aktywny jest materiałem wrażliwym na zawartość wilgoci w powietrzu i traci swoje zdolności sorpcyjne przy wilgotności względnej oczyszczonego gazu powyżej 70%. Dużą wadą węgla aktywnego jest fakt, że w niewielkim stopniu adsorbują się na jego powierzchni gazy o małych rozmiarach cząsteczek, np. amoniak oraz kwasy nieorganiczne. Kłopotliwym efektem stosowania węgla aktywnego jest jego dezaktywacja, w efekcie czego prowadzi się jego regenerację. Niestety jest to proces drogi, energochłonny i powoduje powstanie rozcieńczonych odpadów wymagających dalszego oczyszczenia. Alternatywą dla adsorbentów węglowych są wymiennicze jonowe (np. żywice jonowymienne), które pomimo obiecujących perspektyw, nie znalazły szerszego zastosowania. Lepszymi właściwościami aplikacyjnymi w kontekście dezodoryzacji powietrza, charakteryzują się włókniste materiały jonowymienne. Jonity włókniste nie są porowate, a ich powierzchnia właściwa jest mniejsza niż powierzchnia właściwa jonitów granulowanych, przez co droga dyfuzji we włóknach jest szybsza i większa jest szybkość wymiany między adsorbentem a fazą gazową. Dlatego też, skuteczność sorpcji na jonitach włóknistych jest większa niż na sorbencie granulowanym.

Wasąg H. [2] prowadził badania z zastosowaniem handlowych jonitów włóknistych Fiban K-1, Fiban K-4 i Fiban AK-22, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 3.1. Skuteczność filtracji na materiale Fiban K-1 i Fiban AK-22 wyniosła odpowiednio 70-80% i 81-92%. Autor w praktyce uzyskał 4 – 5-krotny wzrost jakości zapachowej powietrza [2].

Tabela 3.1 Charakterystyka handlowych jonitów włóknistych (Fiban K-1, Fiban K-4 i Fiban AK-22) [2]

Nazwa	Charakter chemiczny	Otrzymywanie	Pojemność wymienna [mval/g]
Fiban K-1	Kwaśny kationit	Sulfonowanie kopolimeru styrenu z diwinylobenzenem, szczepionego radiacyjnie na włóknach polipropylenowych	Ok. 3
Fiban K-4	Słabo kwaśny monofunkcyjny kationit karboksylowy	Radiacyjne szczepienie kwasu poliakrylowego na włóknie polipropylenowym	Ok. 4.5
Fiban AK-22	Poliamfolit zawierający I-wszo i II-go rzędowe grupy amonowe i karboksylowe	Chemiczna modyfikacja włókna poliakrylonitrylowego (PAN)	2 – 3 (kationowa); 1.5 – 2.5 (anionowa)

Zastosowanie jonitów włóknistych w kontekście oczyszczania powietrza badali Grachek i współpracownicy [4]. Autorzy opracowali technologię wytwarzania uniwersalnych włókien poliamfolitów (polimerów amfolytycznych) na drodze jednoetapowego aminowania włókna NITRON z etylenodiaminą i dietylenotriaminą w obecności węglanów metali alkalicznych. Otrzymane włókniste poliamfolity zastosowano do oczyszczania powietrza z kwaśnych gazów toksycznych [4].

Metody sorpcyjne charakteryzują się dużą efektywnością w stosunku do odorantów organicznych, w tym lotnych związków organicznych. Ale można je stosować do ograniczenia emisji związków nieorganicznych, np. amoniaku. Należy podkreślić, że skuteczność neutralizacji odorów zależy od rodzaju zastosowanego adsorbenta, np. ekspandowany vermikulit ograniczył stężenie lotnych związków siarkoorganicznych o 84,19%, podczas gdy bentonit i haloizyt o odpowiednio 48,08% i 42,22%. Techniki adsorpcyjne mają również wady, do których zaliczyć można konieczność regeneracji lub wymiany adsorbenta.

4. Metody katalityczne i fotokatalityczne utleniania substancji odoroczynnych

Metody oparte na katalitycznej i fotokatalitycznej reakcji utleniania odorów zaliczane są do grupy chemicznych metod ograniczania emisji substancji złownnych. Skuteczność reakcji utleniania określana jest w stosunku do danej substancji chemicznej, która pełni rolę modelową. Dzieje się tak, ze względu na zróżnicowany skład mieszaniny substancji złownnych.

Metody katalitycznego i fotokatalitycznego utleniania nie należą do grupy innowacyjnych metod dezodoryzacji, ale przedmiotem badań są nowoczesne katalizatory, charakteryzujące się większą aktywnością i odpornością na zatrucie oraz wysoką selektywnością. Skuteczność utleniania odorów zależy głównie od aktywności stosowanych katalizatorów, na którą wpływają czynniki takie jak masa katalizatora, zawartość fazy aktywnej i nośnika, stężenie gazów reakcyjnych, a także preparatyka katalizatorów oraz czas i temperatura ich obróbki [2]. W przypadku stosowania fotokatalizatorów, konieczne jest stosowanie promieniowania o określonej długości fali, mieszczącej się w zakresie promieniowania UV, dzięki któremu następuje fotoaktywacja katalizatora. Jako przykład substancji fotoaktywnej może posłużyć tlenek tytanu [5-8], który ulega fotoaktywacji podczas napromieniowania światłem z zakresu bliskiego nadfioletu (300 – 375 nm). W procesach fotokatalitycznego unieszkodliwiania odorów stosuje się również tlenki i siarczki metali, takich jak ZnO, CeO₂, WO₃ i CdS, które wykazują właściwości półprzewodników [2]. W reakcjach katalitycznego utleniania początkowo stosowano katalizatory na osnowie metali szlachetnych – platyny, palladu, rutenu, irydu i rodu. Jednak ze względów ekonomicznych (rosnąca cena) i wyczerpywania się zasobów tych pierwiastków, obecnie poszukuje się aktywnych katalizatorów na bazie tlenków metali przejściowych [2] oraz katalizatorów nośnikowych zawierających głównie żelazo i miedź. Jako nośniki stosuje się najczęściej tlenki glinu, krzemu i tytanu oraz różnego rodzaju zeolity, w tym ZSM-5. Badane są również katalizatory na bazie tlenków metali, takich jak kobalt, mangan, cyrkon, molibden, bizmut, wanad, a także na bazie tlenków mieszanych [9] (np. układ CuO-MoO₃/Al₂O₃) oraz katalizatory modyfikowane metalami szlachetnymi, np. Pt/CuO/Al₂O₃.

Utlenianie katalityczne i fotokatalityczne może powodować redukcję zanieczyszczeń do bardzo niskich poziomów. Warto zauważyć, że przy zastosowaniu odpowiedniego katalizatora wydajność utleniania niepożądanych związków może wynieść 100%. Procesy te stosuje się do ograniczenia emisji amoniaku, amin, siarkowodoru, siarczków, prostych organicznych związków siarki (metanotiol CH₃SH, disiarczek dimetylu (CH₃)₂S) oraz niektórych węglowodorów alifatycznych i aromatycznych (benzen, chlorobenzen, toluen, o-ksylen, naftalen) [10,11]. W reakcjach fotokatalitycznych utleniane są odoroczynne związki nieorganiczne i złożone związki organiczne (np. barwniki, fenole, chlorofenole, alkohole). W tabeli 4.1 przedstawiono przykłady katalizatorów tytanowych i odpowiednio utleniane związki złowne.

Tabela 4.1 Katalizatory tytanowe stosowane w reakcjach utleniania substancji złownych [2]

Katalizator	Utleniana substancja
CuO/TiO ₂	Amoniak
10% TiO ₂ /SiO ₂	Siarkowodór
Pd/TiO ₂ , Pd-V ₂ O ₅ /TiO ₂	Metan, Propan, Butan
Pt/TiO ₂ , TiO ₂ -SiO ₂ ; Pt/TiO ₂ , TiO ₂ -SiO ₂ , TiO ₂ -SiO ₂ -WO ₃	Propan
Pt-Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiO ₂ , TiO ₂ -WO ₃	Benzen, Octan etylu
Pd/TiO ₂ , V ₂ O ₅ /TiO ₂ , Pd-V ₂ O ₅ /TiO ₂	Naftalen
CuO/Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , SiO ₂	Toluen
CuO/Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , CeO ₂ , V ₂ O ₅	
Pt(Pd)/TiO ₂ , SiO ₂ , Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂ , Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ ,	Formaldehyd
CuO/TiO ₂ , CuO/CeO ₂ -TiO ₂ , CuO/CeO ₂ -ZrO ₂ -TiO ₂ ,	Octan etylu

Nishikawa i Takahara [12] prowadzili badania adsorpcji i fotokatalitycznego rozkładu siarczku dimetylu (DMS) i disiarczku dimetylu (DMDS) stosując TiO₂/SiO₂. Autorzy zastosowali połączenie wspomnianych metod, co skutkowało całkowitym usunięciem siarczków z powietrza.

Każda z metod dezodoryzacji powietrza ma zalety i wady. Zaletą procesów katalitycznego i fotokatalitycznego utleniania odorów są niskie koszty eksploatacyjne oraz możliwość redukcji zanieczyszczeń do bardzo niskich poziomów. Do wad tych metod zaliczyć można długi czas kontaktu katalizatorów z neutralizowanymi substancjami oraz istnienie możliwości zatrucia katalizatora, co często ma miejsce w przypadku utleniania organicznych siarczków i disiarczków, gdyż produktami reakcji mogą być tlenki siarki. W takich przypadkach katalizatory bada się w kontekście odporności na zatrucie.

Obecnie dużym zainteresowaniem naukowców w zakresie dezodoryzacji gazów cieszą się metody biologiczne.

5. Metody biologiczne dezodoryzacji gazów

Biologiczny oraz biochemiczny rozkład związków organicznych na skutek działania mikroorganizmów jest jednym z najefektywniejszych sposobów ich neutralizacji i usuwania, a zarazem jest procesem w pełni naturalnym [13]. Wśród metod biologicznych wyróżnia się biofiltrację oraz metody oparte na stosowaniu biopłuczek i biopreparatów.

5.1 Biofiltracja jako metoda dezodoryzacji

Biofiltracja jest biologiczną metodą oczyszczania powietrza zarówno z substancji uciążliwych zapachowo, jak i chorobotwórczej aeromikroflory [2]. Proces usuwania par zanieczyszczeń z gazów odlotowych zachodzi dzięki mikroorganizmom zasiedlającym porowate wypełnienie biofiltra i odbywa się na drodze biodegradacji zanieczyszczeń organicznych, które są utleniane do ditlenku węgla i wody. Przy czym w pierwszym etapie zachodzą procesy absorpcji zanieczyszczeń w złożu filtracyjnym, a następnie ich tlenowy rozkład przez mikroorganizmy. Sprawny przebieg procesu biodegradacji wymaga spełnienia określonych warunków środowiskowych, w których jest prowadzony, a także zastosowania odpowiedniego materiału charakteryzującego się dużą powierzchnią właściwą oraz wysoką porowatością. Jako wypełnienie biofiltrów można stosować glebę, torf, kompost, trociny drzewne, a także korę. Tego typu materiały umożliwiają równomierne rozprowadzenie tlenu w biofiltrze oraz ograniczają spadki ciśnienia w złożu filtracyjnym. Dodatkowo łatwo utrzymać odpowiednią dla procesu wilgotność złoża (20% – 60%), co wpływa na szybki przyrost mikroorganizmów.

Gazy poddawane procesowi biofiltracji, również muszą spełniać określone kryteria. Przede wszystkim muszą być podatne na rozkład biologiczny, czyli biodegradowalne oraz rozpuszczalne w wodzie lub w tłuszczach, a dokładnie w lipidach błony komórkowej bakterii. Nie powinny zawierać metali ciężkich oraz oparów kwasów, ze względu na wysoką toksyczność tych substancji w stosunku do bakterii zawartych w złożu filtracyjnym. Istotna jest również temperatura prowadzenia procesu biofiltracji, która powinna być jak najbardziej optymalna dla mikroflory biofiltra (25°C – 40°C; optimum 37°C) [2, 14-16]. Budowa biofiltrów nie wymaga wysokich nakładów finansowych, konieczne jest jednak kontrolowanie zdolności filtracyjnej złoża [2]. Jest to metoda skuteczna zarówno w stosunku do związków nieorganicznych, jak i organicznych, związków rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w wodzie oraz mieszanin tych substancji. Biofiltracja jest skuteczna nawet przy niskich stężeniach odorów w powietrzu [2]. W tabeli 5.1 przedstawiono skuteczność biofiltracji dla różnego typu wypełnień i odorów.

Tymczyna i współpracownicy [2] przeprowadzili biofiltrację powietrza odlotowego z tuczarni stosując dwa typy złożów filtracyjnych. Bazą obu złożów była gleba kompostowa (40%) i torf (40%), dodatek natomiast stanowiły słoma (20%, złożo 1) i zrębki dębowe (10%) z pokruszoną korą dębu (10%) – złożo 2. Większą średnią skuteczność oczyszczania powietrza otrzymano dla złoża 2 (64,8%), podczas gdy dla złoża 1 skuteczność wyniosła 59,9%.

Tabela 5.1 Skuteczność biofiltracji odorów

Wypełnienie biofiltra	Substancja złownona	Stopień usunięcia [%]	Autorzy
Kompost (z odpadków żywności, liści, przydomowych odpadów i przemysłowych wyrobów z papieru), perlit	Kwas masłowy	96 - 100	L. Otten et al. [17]
Wióry drzewne	Amoniak	54 - 93	B. Sheridan et al. [18]
	Odory	77 -95	
Kompost (3-6 mm) i kulki ceramiczne (4-6 mm) – stosunek objętościowy 6:4	Toluen	60 - 90	E.R. Rene et al. [19]
	Benzen	60 - 80	
Kompost z komunalnych odpadów stałych, prefermentowany osad ścieków oraz kompost z produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego (odrzucone części kurczaka i królika - wnętrzności, tusz, pióra, itp.)	Amoniak	95.9	E.la Pagans et al. [20]
Kory sosnowa i kompost) – stosunek objętościowy 2 : 1	Metyloizobutyloketon	>99	J. Karcz, M. Osóh [21]
Torf gruboziarnisty (30%), torf włóknisty (30%), kompost z oczyszczalni (10%), prefermentowany nawóz koński (10%), słoma pszena (20%)	Aldehydy i ketony	62-99	L. Tymczyna et al. [2]
	Związki siarki	51	

Lebrero i współpracownicy [22] prowadzili biofiltrację powietrza w oczyszczalni ścieków stosując system dyfuzji szlamu aktywowanego (system AS). Emitowane substancje złownone kierowane były bezpośrednio do zbiornika napowietrzania, jak powietrze, celem spełnienia wymagań biologicznego zapotrzebowania na tlen przez ścieki. Następnie odory razem z tlenem dyfundowały przez szlam, gdzie za sprawą odpowiednich mikroorganizmów ulegały degradacji. Jako inokulum zastosowano szlam z oczyszczalni ścieków zawierający bakterie tlenowe. Autorzy uzyskane efekty biofiltracji porównywali z wynikami biofiltracji prowadzonej na biofiltrze zbudowanym z kompostu i perlitu. Matrycą biofiltra systemu AS były sole mineralne wolne od jonów SO_4^{2-} , których kompozycję przedstawiono w tabeli 5.2. W obu przypadkach nie stwierdzono istotnych różnic w redukcji stężeń H_2S , a także butanonu (redukcja stężenia w zakresie 98% - 99,5%). Większe różnice zaobserwowano dla toluenu, gdzie redukcja przy tradycyjnej biofiltracji wyniosła ok 99,9% [22].

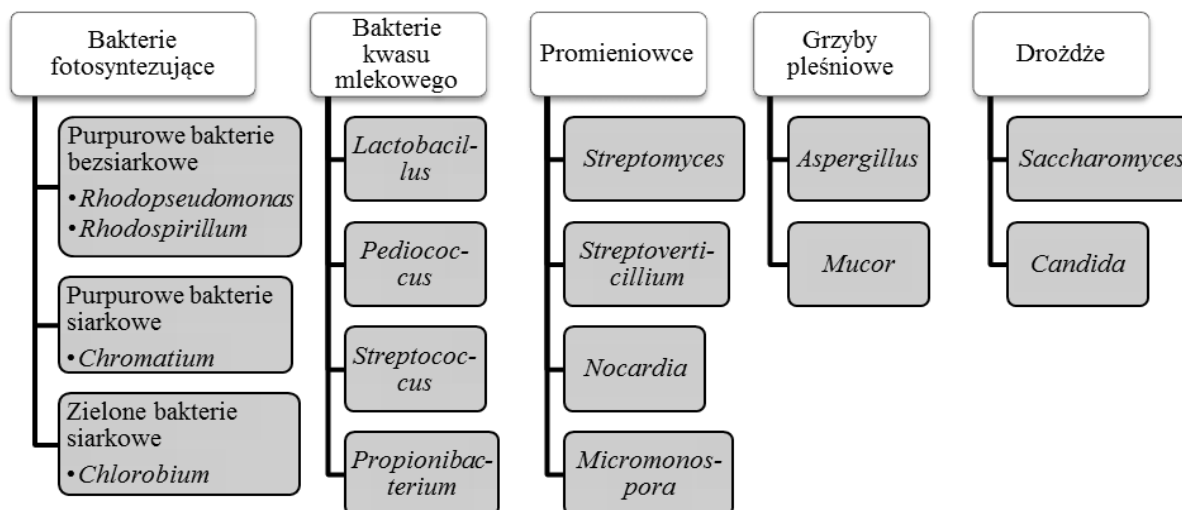
Tabela 5.2 Odczyn i skład chemiczny biofiltra systemu AS [22]

Element biofiltra	Substancja chemiczna	Stężenie [g/l]
Matryca	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	6.150
	KH_2PO_4	1.520
	NH_4Cl	0.810
	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.170
	$CaCl_2$	0.038
Roztwór mikroelementów (10 cm ³ /l)	EDTA	0.500
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.200
	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.010
	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0.003
	H_3BO_3	0.030
	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0.020
	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	0.001
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0.002
	$NaMoO_4 \cdot 2H_2O$	0.003
pH	7.0	

Biofiltracja jest najbardziej rozpowszechnioną techniką dezodoryzacji gazów wśród metod biologicznych. W sytuacjach, gdy zastosowanie biofiltrów jest niemożliwe, alternatywą stają się biopreparaty.

5.2 Biopreparaty

Biopreparaty są naturalnymi mieszaninami bakteryjno-enzymatycznymi, które wspomagają procesy przemian związków nieorganicznych oraz procesy biodegradacji związków organicznych [2]. Zawierają wyselekcjonowane szczepy bakterii i innych mikroorganizmów, które są bezpieczne dla środowiska i nie stanowią zagrożenia dla ludzi i zwierząt. W zależności od składu biopreparatów wyróżnia się ich trzy typy: bakteryjne, bakteryjno-enzymatyczne i enzymatyczne. Najprostsze biopreparaty najczęściej zawierają pojedyncze szczepy mikroorganizmów i są stosowane do biodegradacji ściśle określonych związków organicznych, podczas gdy osady ściekowe charakteryzują się bogatym i zróżnicowanym składem. W takich przypadkach wysoko cenione są biopreparaty zawierające gamę mikroorganizmów wykazujących zróżnicowane właściwości i charakteryzujących się szerokim spektrum działania. Do grupy tych mikroorganizmów zalicza się bakterie fotosyntezujące, bakterie kwasu mlekowego, promieniowce, grzyby pleśniowe i drożdże. Na rysunku 5.1 zaprezentowano przykłady mikroorganizmów z poszczególnych grup, wchodzące w skład biopreparatu EM-BIO.



Rys. 5.1 Grupy mikroorganizmów i ich przedstawiciele wchodzące w skład biopreparatu EM-BIO [2]

Badania prowadzone przez Grabas i współpracowników [2] potwierdziły celowość stosowania biopreparatu do zmniejszenia uciążliwości zapachowej, ponieważ wyselekcjonowane grupy mikroorganizmów nie ograniczają, a wręcz przyspieszają procesy rozkładu odpadów organicznych. Borowski i współpracownicy [3] badali zastosowanie biopreparatu, w celu zmniejszenia uciążliwości zapachowej pomiotu kurzego. Autorzy uzyskali redukcję emisji lotnych związków organicznych, takich jak tiole, dimetyloamina, trimetyloamina, kwas izomasłowy i formaldehyd w ilości 72%, 44%, 46%, 52% i 56%, odpowiednio.

Omówione metody biologiczne skutkują niemal całkowitym ograniczeniem emisji odorów do atmosfery. Na uwagę zasługuje fakt, że do wytworzenia biofiltrów stosowane są surowce odpadowe, które są przyjazne środowisku, a mikroorganizmy stosowane w biopreparatach również pozyskuje się z organicznych materiałów odpadowych. Kłopotliwa może być konieczność regularnej kontroli warunków prowadzenia biofiltracji, a w szczególności zdolności filtracyjnej złoża. Bez znaczenia nie pozostają również jego duże gabaryty. Należy jednak podkreślić, że metody biologiczne ograniczenia emisji substancji złoonych są całkowicie zgodne z założeniami Najlepszych Dostępnych Technik (BAT).

6. Podsumowanie

Zaprezentowane metody pośrednie ograniczenia emisji substancji odoroczynnych, czyli techniki sorpcji, szczególnie adsorpcja na jonitach włóknistych, techniki katalitycznego i fotokatalitycznego utleniania oraz biofiltracja i stosowanie biopreparatów, skutkują zadowalającym, a w niektórych przypadkach nawet całkowitym oczyszczeniem powietrza z odorów. Każdej z prezentowanych metod można przypisać szereg zalet, wyróżniających ją na tle innych technik dezodoryzacji, a także określone wady, które m.in. determinują ich możliwości aplikacyjne. W przypadku metod fizycznych zachodzi m.in. konieczność przetworzenia uciążliwych ścieków powstałych w wyniku absorpcji lub konieczność regeneracji bądź wymiany adsorbenta zastosowanego w procesie adsorpcji. Metoda ta charakteryzuje się jednak dużą efektywnością dezodoryzacji powietrza z odorów organicznych, w tym lotnych związków organicznych. W przypadku metod katalitycznych i fotokatalitycznych, skuteczność utleniania odorów zależy od aktywności zastosowanego katalizatora, na którą ma wpływ szereg czynników, np. sposób jego preparatyki. Należy jednak podkreślić, że przy zastosowaniu odpowiedniego katalizatora wydajność utleniania niepożądanych związków może wynieść 100%. Metody biologiczne charakteryzują się wysoką efektywnością dezodoryzacji zarówno w stosunku do związków organicznych, jak i nieorganicznych, a także nie wymagają wysokich nakładów finansowych. Jednak duże gabaryty złożeń biofiltracyjnych sprawiają, że ich zastosowanie nie zawsze jest możliwe.

Należy zauważyć, że zaprezentowane w pracy metody dezodoryzacji powietrza są stale rozwijane i udoskonalane, zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju i zielonej chemii.

Literatura

1. Wang Z., Liu J., Dai Y., Dong W., Zhang S., Chen J., CFD modeling of a UV-LED photocatalytic odor abatement process in a continuous reactor, *Journal of Hazardous Materials* 215–216 (2012) 25–31
2. Współczesna problematyka odorów, red. Szynkowska M. I., Zwoździak J., Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2010
3. Borowski S., Gutarowska B., Durka K., Korczyński M., Opaliński S., Kołacz R., Dezodoryzacja nawozu organicznego metodą biologiczną, *Przemysł Chemiczny* 89, 4 (2010) 318–322
4. Grachek, V.I., Shunkevich, A.A., Akulich, Z.I., Radkevich, S.E., Pansevich, V.V., Production of a novel fibrous polyampholyte for air purification, *Fibre Chemistry* 46, 1 (2014) 16-20
5. Falconer J.L., Magrini-Bair K.A., Photocatalytic and thermal catalytic oxidation of acetaldehyde on Pt/TiO₂, *Journal of catalysis* 179, 171–178 (1998)
6. Vorontsov A. V., Kurkin E. N., Savinov E. N., Study of TiO₂ deactivation during gaseous acetone photocatalytic oxidation, *Journal of Catalysis* 186, 318–324 (1999)
7. Park D.-R., Zhang J., Ikeue K., Yamashita H., Anpo M., Photocatalytic oxidation of ethylene to CO₂ and H₂O on ultrafine powdered TiO₂ photocatalysts in the presence of O₂ and H₂O, *Journal of Catalysis* 185, 114–119 (1999)
8. Darrin S. Muggli, Michael J. Odland, and Lucas R. Schmidt; Effect of Trichloroethylene on the Photocatalytic Oxidation of Methanol on TiO₂, *Journal of Catalysis* 203, 51–63 (2001)
9. Zhou R.-X., Jiang X.-Y., Mao J.-M., Zheng X.-M., Oxidation of carbon monoxide catalyzed by copper-zirconium composite oxides, *Applied Catalysis A: General* 162, 213-222, (1997)
10. Ameen M.M., Raupp G.B., Reversible catalyst deactivation in the photocatalytic oxidation of dilute o-xylene in air, *Journal of Catalysis* 184, 112–122 (1999)
11. Luo Y., Ollis D.F., Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity, *Journal of Catalysis* 163, 1–11 (1996)
12. Nishikawa H., Takahara Y., Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using TiO₂/SiO₂ bead, *Journal of molecular catalysis A: Chemical* 172 (2001) 247-251

13. Kraakman B., Biotrickling and bioscrubber applications to control odor and air pollutants: Developments, Implementation Issues and Case Studies, *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005, 355-379
14. Sówka I., Zwoździak P., Szklarczyk M., Zwoździak J., Nych A., Biofiltracja jako metoda dezodoryzacji gazów odlotowych wywołanych ze ścieków browarniczych, dostęp on-line 30.05.2014, www.pzits.not.pl/docs/ksiazki/Pol_2010/Sowka%20339-342.pdf
15. Wierzińska M., Biofiltracja przemysłowych gazów odlotowych przy użyciu naturalnych złóż włóknistych, dostęp on-line 30.05.2014, wis.pol.lublin.pl/kongres3/tom2/29.pdf
16. McNevin D., Barford J., Biofiltration as an odour abatement strategy, *Biochemical Engineering Journal* 5 (2000) 231–242
17. Otten L. et al., Biofiltration of odours: laboratory studies using butyric acid, *Advances in Environmental Research* 8 (2004) 397–409
18. Sheridan B. et al., Biofiltration of odour and ammonia from a pig unit - a pilot-scale study, *Biosystems Engineering* (2002) 82 (4),441–453
19. Rene E.R. et al., Performance evaluation of a compost biofilter treating toluene vapours, *Process Biochemistry* 40 (2005) 2771–2779
20. la Pagans E. et al., Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases, *Chemical Engineering Journal* 113 (2005) 105–110
21. Karcz J., Osóch M., Biofiltracja gazów odlotowych w kolumnie ze złożem naturalnym, *Inż. Ap. Chem.* 2009, 48, 5, 44-46
22. Lebrero R., Rodríguez E., García-Encina P.-A., Muñoz R., A comparative assessment of biofiltration and activated sludge diffusion for odour abatement, *Journal of Hazardous Materials* 190 (2011) 622–630

