

AGNIESZKA GĄSZCZAK, RAFAŁ SARZYŃSKI, HANNA KOLARCZYK, GRAŻYNA BARTELMUS

METODY INTENSYFIKACJI PROCESÓW BIOOCZYSZCZANIA POWIETRZA PROWADZONYCH W BIOREAKTORACH STRUŻKOWYCH

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

W pracy dokonano przeglądu najnowszych danych literaturowych dotyczących zagadnień związanych z procesami biodegradacji lotnych związków organicznych prowadzonych w bioreaktorach ze stałym złożem. Wskazano parametry mające wpływ na przebieg tych procesów i decydujące o efektywnej i stabilnej pracy instalacji. Przedstawiono rozwiązania technologiczne służące poprawie sprawności eliminacji zanieczyszczeń, szczególnie w odniesieniu do substancji hydrofobowych zanieczyszczających powietrze.

Słowa kluczowe: bioreaktor strużkowy, LZO, oczyszczanie powietrza

The review of the latest literature data related to the biodegradation of volatile organic compounds and the removal of odors in trickle-bed bioreactors were performed. The basic parameters that affect the course of the process and determine the effective and stable operation of the installation were pointed out. Technological solutions to improve the efficiency of the bio-purification process, especially in relation to the hydrophobic substances polluting the air, were presented.

Keywords: trickle-bed bioreactor, VOCs, air purification

1. WPROWADZENIE

We współczesnym świecie jednym z poważniejszych problemów ekologicznych jest zanieczyszczenie powietrza. Do atmosfery najczęściej wprowadzane są pyły, tlenki azotu, tlenki siarki, tlenki węgla, amoniak i niemetanowe lotne związki organiczne (LZO) [1]. Ponadto, w wyniku reakcji fotochemicznych i chemicznych tlenków azotu i lotnych węglowodorów powstają kolejne, silnie drażniące błony śluzowe i reaktywne związki, takie jak ozon czy azotan peroksyacetylowy (ang. peroxyacetyl nitrate, PAN) [2,3].

Łatwość rozprzestrzeniania się oraz toksyczne i mutagenne właściwości znacznej grupy LZO powodują, że związki te muszą być usuwane z gazów odlotowych instalacji przemysłowych, a także z powietrza opuszczającego systemy wentylacyjne. Dokonując wyboru najlepszej technologii oczyszczania powietrza należy wziąć pod uwagę wielkość strumienia oczyszczanego powietrza, skład i stężenie zanieczyszczeń, a także uciążliwość (odory) i stopień zagrożenia środowiska związany z obecnością danego zanieczyszczenia. Dostępne metody oczyszczania gazów można podzielić na regeneracyjne czyli takie, które umożliwiają odzyskanie emitowanych związków (separacja membranowa, kondensacja, adsorpcja, absorpcja) lub destrukcyjne (biologiczny rozkład zanieczyszczeń, spalanie termiczne lub katalityczne). Niektóre z wymienionych technik stosowane są jako indywidualne operacje końcowe, inne zaś jako oczyszczanie wstępne lub ostateczne doczyszczanie.

Ze środowiskowego i ekonomicznego punktu widzenia tanią i przyjazną środowisku alternatywą dla metod fizykochemicznych jest biooczyszczanie. Szacuje się, że ok.10% wszystkich emisji gazowych (duże strumienie gazów odlotowych, zawierające związki organiczne o stosunkowo małym stężeniu, do $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) możliwe jest do oczyszczenia metodami biologicznymi.

Istotą każdego rozwiązania wykorzystującego metody biologiczne jest reakcja mikrobiologiczna, w przebiegu której zanieczyszczenie, wykorzystywane jako źródła węgla i energii, ulega przemianie do ditlenku węgla i wody.

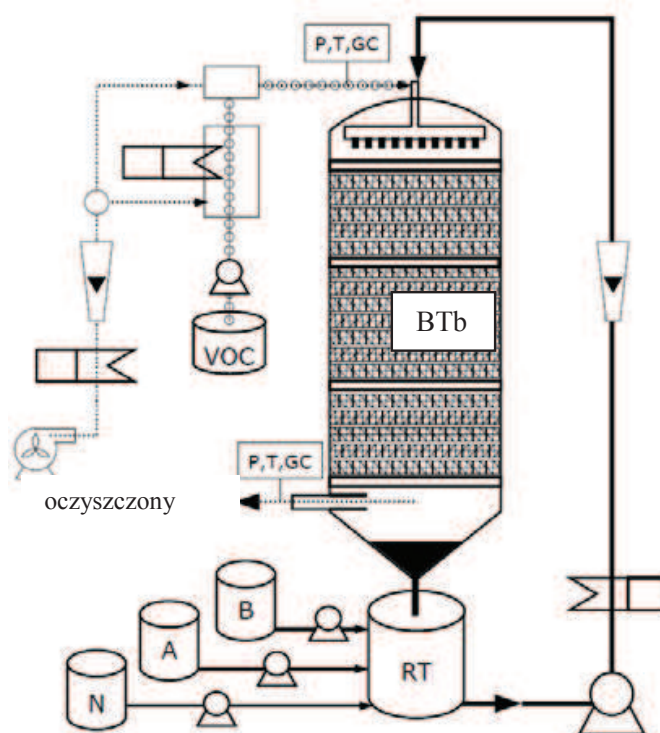
W technologiach oczyszczania gazów stosowane są dwa podstawowe typy reaktorów ze stałym złożem: biofiltry (ang. biofilters, BFs) i bioreaktory strużkowe (ang. trickle-bed bioreactors, TBBs, biotrickling filters, BTFs).

Wypełnieniem biofiltra są naturalne substancje organiczne, takie jak torf, kompost czy kora, na których rozwija się mikroflora, rozkładająca zanieczyszczenie wprowadzane z powietrzem. Kluczowe problemy występujące podczas eksploatacji biofiltrów to trudności z utrzymaniem właściwego pH i wilgotności złoża (szczególnie wówczas, gdy w wyniku reakcji biodegradacji zanieczyszczenia powstają kwaśne metabolity) oraz zmiany struktury wypełnienia, powodujące wzrost oporów przepływu gazu przez wypełnienie.

W bioreaktorze strużkowym złożo wykonane jest z inertnych materiałów (pianka poliuretanowa, ceramika, polipropylen), na powierzchni którego unieruchamiane są wyselekcjonowane szczepy bakterii lub grzybów, które można pozyskać z jednej z wielu kolekcji [4] lub wyizolować z próbek środowiskowych i zaadaptować do biodegradacji wybranego zanieczyszczenia [5,6]. Bardzo często jako inokulum dla tego typu reaktora wykorzystywany jest też osad czynny [7,8]. Tworzący się biofilm jest strukturą podobną do struktury stałego, porowatego katalizatora i składa się z klasterów komórek otoczonych zewnątrzkomórkowymi polimerami (ang. Extracellular Polymeric Substances, EPS) (egzopolisacharydu). EPS pełnią funkcję ochronną – zapobiegają wysuszeniu komórek i agresywnemu działaniu czynników dezynfekujących, ale równocześnie stanowią przeszkodę przestrzenną na drodze dyfuzji reagenta.

Jak wykazały doświadczenia, w porównaniu z konwencjonalnymi biofiltrami, bioreaktory strużkowe dają wyższą efektywność oczyszczania powietrza, wymagają niższego zużycia energii i mniejszej powierzchni pod zabudowę. Na rysunku 1 przedstawiono schemat instalacji, której głównym elementem jest bioreaktor strużkowy.

Istotną różnicą w porównaniu z biofiltrami jest obecność w układzie TBB fazy ciekłej. Ciecz zraszająca złożo (roztwór soli mineralnych i mikroelementów) zapewnia stały dopływ składników odżywczych, umożliwia usuwanie z układu szkodliwych produktów biodegradacji i zawiesiny biomasy, a zawieszona w niej mikroorganizmy odnawiają w sposób ciągły aktywną powierzchnię biofilmu [9,10,11,12]. W związku z tym natężenie przepływu cieczy jest kluczowym parametrem operacyjnym TBB.

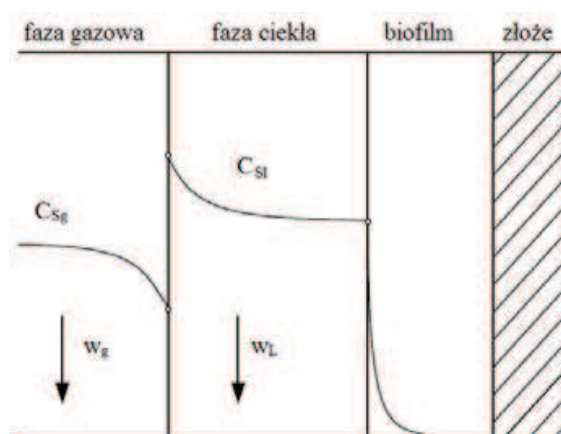


Rys. 1. Schemat instalacji bioreaktora strużkowego (BTB – bioreaktor strużkowy; RT–zbiornik cieczy; A, B, N – zbiorniki z kwasem, zasadą i solami mineralnymi; VOC – zbiornik LZO)

Fig. 1. Schematic diagram of the trickle-bed bioreactor system (BTB – trickle-bed bioreactor, RT–water tank, A, B, N – acid, base and mineral salts reservoirs, VOC – volatile organic compound reservoir)

W biofiltrze celem zraszania (ok $0,001 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ lub okresowo np. co godzinę przez 10 minut [13]) jest utrzymanie odpowiedniej wilgotności złoża, podczas gdy w bioreaktorze strużkowym zanieczyszczenie najpierw musi być zaabsorbowane w cyrkulującej cieczy ($V_L^* = 0,01 \text{ do } 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) [14], a dopiero potem zachodzi reakcja jego mikrobiologicznego rozkładu w biofilmie, co przedstawiono schematycznie na rys.2. Stąd tak istotnym parametrem jest wielkość strumienia cieczy [15,16]. Dobranie takiego natężenia przepływu cyrkulującej w układzie fazy ciekłej,

aby zapewnione było całkowite zroszenie złoża jest warunkiem koniecznym dla uzyskania wysokiej wydajności procesu.



Rys. 2. Schemat transportu składnika w bioreaktorze strużkowym
Fig. 2. Mass transfer diagram in the trickle-bed bioreactor

Lopez i wsp. [17] wskazali natężenie przepływu fazy ciekłej jako zmienną mającą znaczący wpływ na wydajność procesu odsiarczania powietrza w bioreaktorze strużkowym. Przeprowadzając szereg eksperymentów (także abiotycznych), w czasie których prędkość przepływu cieczy zmieniano w granicach $4,4$ do $18,9 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, uzyskali wzrost wydajności procesu o 10% . Należy jednak pamiętać, że zbyt silny strumień cieczy może wypłukać mikroflorę z wypełnienia, stworzyć barierę dla transportu masy substratu do biofilmu, a nawet wygenerować warunki beztlenowe w biofilmie. W pracy [4] opisano eksperyment, w którym złożo było zraszane strumieniem cieczy w ilości $V_l^* = 1,2 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ tylko przez godzinę w ciągu doby, a po dwóch tygodniach taki sam strumień utrzymano przez kilka godzin ($\tau_g = 90 \text{ s}$, stężenie toluenu w gazie $C_g^0 = 3,8$ lub $8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$). Dla niższego stężenia toluenu w powietrzu nie zaobserwowano istotnego wpływu zraszania na RE, jednak dla wyższego z badanych stężeń, obserwowano systematyczny spadek wartości RE. Niestety, eksperyment trwał tylko 2 godziny (po 2 godzinach uzyskano RE niższe o 11%) i można przypuszczać, że po tak znacznym wzroście stężenia zanieczyszczenia w powietrzu układ w ciągu 2 godzin nie osiągnął stanu ustalonego.

Należy ponadto zwrócić uwagę, że w literaturze spotkać można szereg prac, w których użycie terminu „strużkowy” w stosunku do opisywanego bioreaktora budzi wiele wątpliwości. Zgodnie z definicją bioreaktora strużkowego, opisywane aparaty wypełnione są materiałem inertnym i zaszczepione wyselekcjonowaną mikroflorą, jednak natężenie przepływu fazy ciekłej albo utrzymywane jest na bardzo niskim poziomie (w granicach $0,001$ do $0,01 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ [18,19]), nie zapewniającym efektywnego zmożenia wypełnienia, albo przepływ cieczy uruchamiany jest tylko okresowo, np. $3 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ przez 15 minut co 2 godziny [20]; $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ przez 10 minut co 6 godzin [7]; $2,7 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ przez 10 minut co godzinę [13]. Jak wcześniej wspomniano takie wartości V_l^* stosowane są w klasycznych biofiltrach. W związku z powyższym, testowane

w naszym zespole bioreaktory, w których utrzymywany jest stały przepływ cieczy zraszającej złożę, w ilości zapewniającej pełne zmożenie wypełnienia, przez analogię do tego typu reaktorów chemicznych (ang. trickle-bed reactor, TBR), określane są mianem bioreaktorów strużkowych (ang. trickle-bed bioreactor, TBB).

Jednym z najistotniejszych etapów badań prowadzonych z użyciem TBB jest immobilizacja mikroorganizmów na powierzchni wypełnienia. W literaturze znaleźć można różne strategie przygotowania układu do zasadniczych badań. Znaczne skrócenie czasu potrzebnego na zbudowanie aktywnego i wydajnego złoża możliwe jest na przykład dzięki wcześniejszej adaptacji szczepów do wzrostu w obecności usuwanego zanieczyszczenia [9]. Na przykładzie biodegradacji styrenu można stwierdzić, że w okresie rozruchu instalacji należy stosować długie czasy przebywania gazu w złożu i niskie stężenia styrenu w gazie doprowadzanym do reaktora ($C_g^0 < 0,25 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) [20,21,22], co pozwala osiągnąć w stosunkowo krótkim czasie (~30 dni) wysoką skuteczność eliminacji zanieczyszczenia (ang. removal efficiency, RE). Sun i wsp. [23] oraz Zamir i wsp. [18] stosowali w trakcie immobilizacji mikroorganizmów na wypełnieniu wyższe stężenia styrenu ($C_g^0 > 0,7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$), wynikiem czego było wydłużenie fazy rozruchu instalacji do 90 dni. W pracy [23] porównano czasy rozruchu identycznych bioreaktorów do oczyszczania powietrza ze styrenu, przy czym do jednego z reaktorów wprowadzano powietrze zanieczyszczone tylko styrenem, a do drugiego początkowo wprowadzano z powietrzem toluen, następnie mieszaninę toluenu i styrenu, a później sam styren. W ten sposób, indukując odpowiednie enzymy za pomocą łatwo rozkładanego przez mikroorganizmy źródła węgla, zredukowano czas rozruchu instalacji z 90 do 48 dni.

W zależności od obciążenia złoża zanieczyszczeniem (ang. pollutant load, PL), obliczanego z zależności:

$$PL = \frac{C_g^0}{\tau_g}$$

skuteczność bioreaktora oceniona jest na podstawie następujących wskaźników:

- wydajność usuwania zanieczyszczenia (ang. elimination capacity, EC):

$$EC = \frac{C_g^0 - C_g^H}{\tau_g}$$

- sprawność procesu (ang. removal efficiency, RE):

$$RE = \frac{C_g^0 - C_g^H}{C_g^0} \cdot 100\%$$

gdzie:

$$\tau_g = \frac{V_{zł}}{V_g^*}$$

to czas przebywania gazu w reaktorze, $V_{zł}$ to objętość złoża, V_g^* to objętościowe natężenie przepływu fazy gazowej.

2. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA PRZEBIEG PROCESU BIODEGRADACJI w TBB

W ostatnich latach wiele badań poświęcono rozwojowi metod biologicznego oczyszczania gazów. Czynniki mające wpływ na przebieg tego procesu oraz wydajność bioreaktora podzielić można na 2 grupy:

- czynniki bezpośrednio związane z aktywnością mikroorganizmów (dostępność składników odżywczych i tlenu, temperatura, odczyn pH, obecność substancji hamujących aktywność mikroorganizmów). Zagadnienia te zostały omówione szczegółowo we wcześniejszych opracowaniach [24,25],
- parametry pracy bioreaktora (czas przebywania gazu w złożu (natężenie przepływu gazu), wielkość strumienia cieczy zraszającej wypełnienie, obciążenie złoża zanieczyszczeniem, kierunki przepływu faz, okresy przeciążenia złoża substratem, okresy braku substratu, okresy przestoju).

2.1 CZAS PRZEBYWANIA

Istotnym parametrem pracy reaktora jest czas przebywania gazu w złożu, który jest silnie powiązany z kosztami budowy i eksploatacji instalacji. Jego skrócenie oznacza bowiem zwiększenie objętości oczyszczanego gazu lub zminimalizowanie wielkości aparatu. W zależności od rodzaju zanieczyszczenia usuwanego z powietrza oraz obciążenia złoża zanieczyszczeniem stosowane są w eksperymentach różne wartości τ_g – od kilku sekund (dla procesu usuwania toluenu – 5 s [26], 7 s – [27], 10 s dla biodegradacji trietyloaminy [28]) do 120s (biodegradacja styrenu [18]) a nawet 400 s (biodegradacja akrylanu metylu [7]).

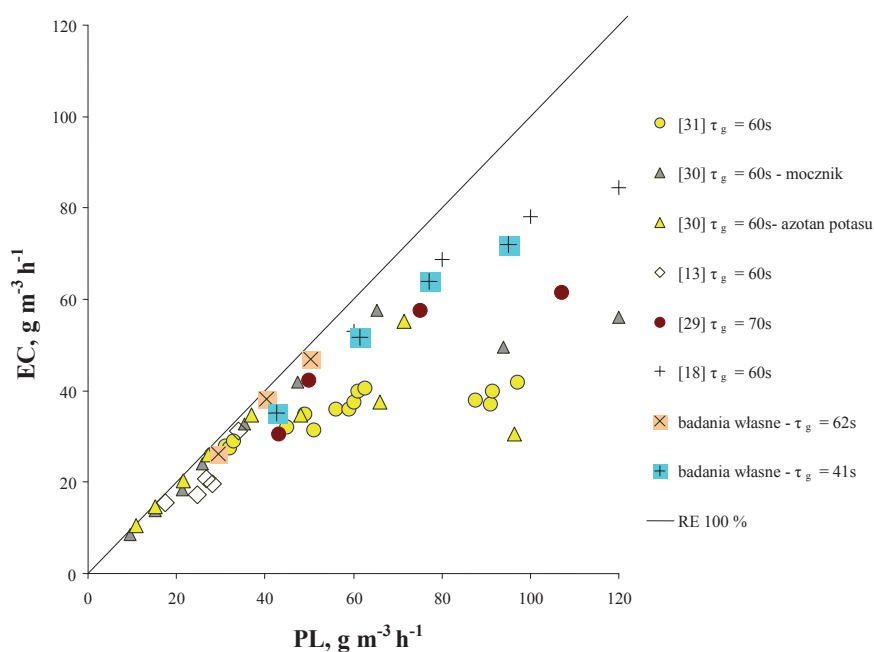
Dobór właściwego czasu przebywania wymaga wstępnych badań laboratoryjnych, gdyż jest to parametr ściśle związany również z aktywnością zastosowanych mikroorganizmów. W tabeli 1 przedstawiono, dla przykładu, zaczerpnięte z literatury wyniki badań procesu oczyszczania powietrza ze styrenu.

Jak widać z przedstawionego porównania, oprócz czasu przebywania gazu w złożu i obciążenia złoża zanieczyszczeniem, które stanowią wstępne kryterium doboru parametrów operacyjnych reaktora, aktywność mikroflory jest również parametrem decydującym o efektywności procesu. Potwierdziły to również wyniki własnych badań procesu usuwania styrenu z powietrza za pomocą szczepu *Pseudomonas* sp. E-93 486, które na rysunku 3 porównano z wynikami badań innych autorów. Jak można zauważyć, dla obciążenia złoża styrenem, przekraczającego $40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\text{h}^{-1}$ wartości EC otrzymane przez Zamira i wsp. [18] dla $\tau_g = 60\text{s}$ i Runye i wsp. [29] dla $\tau_g = 70 \text{ s}$ są porównywalne z rezultatami naszych badań, otrzymanymi dla $\tau_g = 41 \text{ s}$. Jest to potwierdzenie wysokiej aktywności stosowanego w badaniach szczepu *Pseudomonas* sp. E-93 486, który może być rekomendowany jako materiał

biologiczny w przemysłowych procesach usuwania styrenu z powietrza, prowadzonych w TBB.

Tabela 1. Parametry pracy bioreaktorów strużkowych (usuwanie styrenu z powietrza)
Table 1. The operational parameters of BTF (elimination of styrene from air)

mikroorganizmy	τ_g	C_g	PL	EC	RE	literatura
	s	$g \cdot m^{-3}$	$g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$	$g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$	%	
Osad czynny	30	0,199	23,88	22,2	92	[22]
	20		35,82	<24,9	66	
	15		47,76	18,4	41	
<i>Pseudomonas putida</i>	70	2,2	113,14	60	60	[29]
	40		198	89	34	
	30		264	89	33	
Osad czynny	60	1,5	90	62,3	70	[21]
	30		180	92,5	52	
	15		360	144	40	
Osad czynny	60	0,46	27,6	24	93,2	[30]



Rys. 3. Porównanie wartości EC w zależności od obciążenia złoża zanieczyszczeniem (PL) otrzymanych w niniejszej pracy z wynikami innych autorów

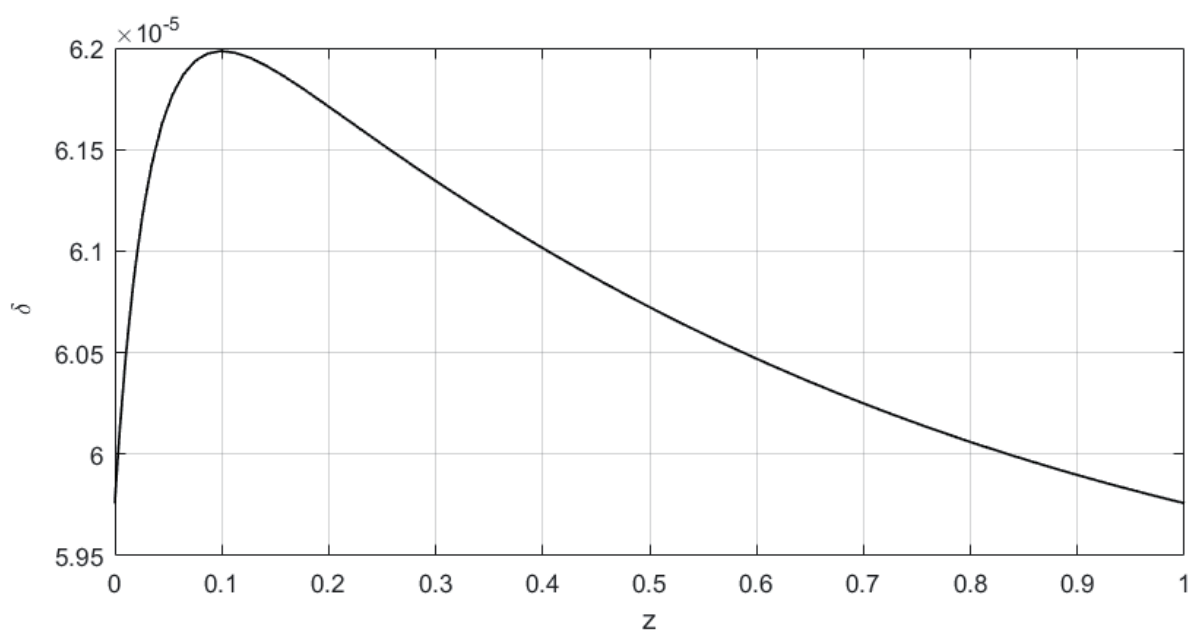
Fig. 3. The comparison of (EC) values vs (PL) obtained in this study with the results of other authors

2.2 KIERUNEK PRZEPIYU FAZ

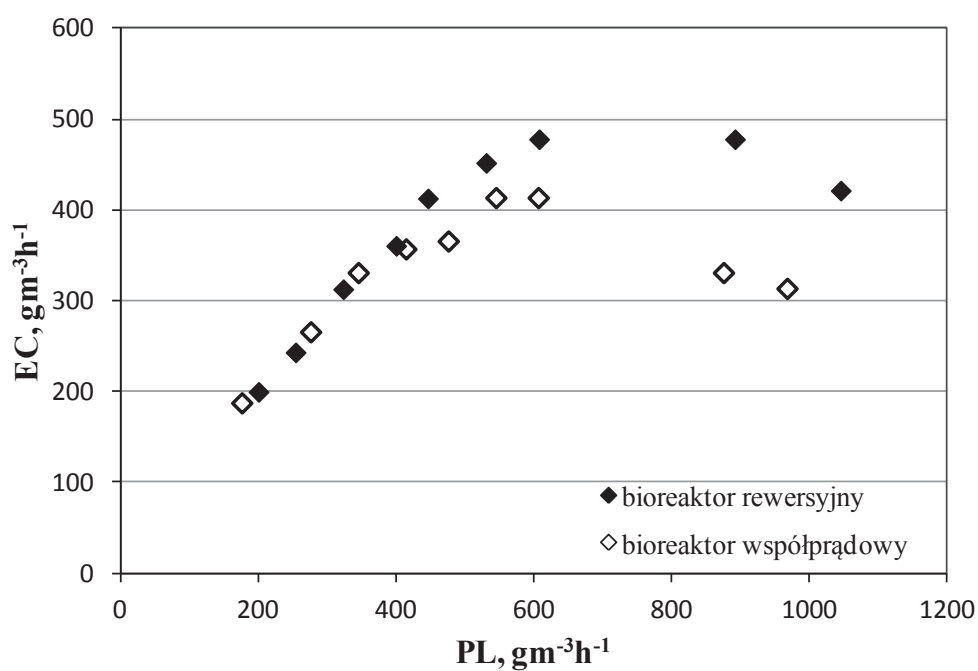
Bioreaktory strużkowe pracować mogą zarówno przy współprądowym, jak i przeciwpładowym przepływie gazu i cieczy. Większość publikacji przeglądowych podaje, iż kierunek przepływu gazu w stosunku do cieczy nie ma istotnego wpływu na efektywność instalacji mikrobiologicznego oczyszczania gazów [14], [16]. Znalaziono tylko dwie publikacje, w których porównano wyniki uzyskane przy współprądowym i przeciwpładowym przepływie faz. Lopez i wsp. [17] badając proces usuwania organicznych związków siarki z powietrza stwierdzili, że w prowadząc proces w obojętnym środowisku lepsze efekty odsiarczania gazu uzyskano w aparacie pracującym we współprądzie, natomiast w procesie prowadzonym w środowisku kwaśnym kierunki przepływu faz nie miały znaczenia. Z kolei w pracy [6] większą zdolność eliminacji styrenu wykazał reaktor pracujący w przeciwpładzie; dla przeciwpład EC_{max} = 5,22 kg_{styrenu} · m⁻³ · dzien⁻¹, a dla współprądu EC_{max} = 4,69 kg_{styrenu} · m⁻³ · dzien⁻¹.

W większości prac, w których modelowane są procesy zachodzące na złożu bioreaktora strużkowego czynione jest założenie, że aktywna biomasa rozłożona jest równomiernie wzdłuż aparatu. Tymczasem eksperymenty, w czasie których pobierano próbki biomasy na różnych wysokościach złoża wykazały fałszywość tego założenia [32]. Stwierdzono, że efektem długotrwałej pracy bioreaktora z jednokierunkowym przepływem zanieczyszczonego gazu jest znaczne zróżnicowanie aktywności i ilości akumulowanej biomasy w przestrzeni tego reaktora. Potwierdzają to również wyniki naszych prac nad usuwaniem styrenu z powietrza. Symulacje numeryczne, przeprowadzone z użyciem dwu-substratowego modelu procesu (zarówno stężenie styrenu jak i tlenu wpływa na szybkość procesu biodegradacji) wykazały, że największa grubość aktywnego biofilmu występuje ~0,1-0,15 m od wlotu zanieczyszczonego powietrza do reaktora (rys. 4).

Uzyskanie równomiernego rozmieszczenia mikroorganizmów oraz utrzymanie ich wysokiej aktywności w całym złożu możliwe jest, gdy zostaną wprowadzone okresowe zmiany kierunku przepływu gazu przez reaktor (ang. reverse flow, RF; flow-directional-switching, FDS). He wraz z współpracownikami [10] porównał przebieg procesu usuwania toluenu z gazu w bioreaktorze współprądowym i w bioreaktorze, w którym okresowo zmieniano kierunek przepływu gazu (ang. reverse flow reactor RFR). Gdy obciążenie złoża zanieczyszczeniem na wlocie do reaktora (PL⁰) nie przekraczało 400 g · m⁻³ · h⁻¹, oba reaktory pracowały z porównywalną wydajnością, jednak przy większych obciążeniach, wyższą wydajność oczyszczania, nawet o 17%, uzyskano w reaktorze RFR. Autorzy uważają, że różnica wynika z różnych ilości biomasy i różnych aktywności mikroorganizmów bytujących w ostatnich sekcjach obydwu reaktorów [33]. Podobne wnioski przedstawiono w pracach [34] (usuwanie toluenu z powietrza, rys. 5) i [35] (usuwanie CS₂ z powietrza).



Rys. 4. Profil efektywnej grubości biofilmu wzdłuż złoża
Fig. 4. Profile of the effective biofilm thickness along the bed



Rys. 5. Porównanie wydajności usuwania toluenu z powietrza uzyskanych w bioreaktorze współprądowym i w bioreaktorze rewersyjnym, w oparciu o dane zamieszczone w pracy [34]
Fig. 5. Comparison of the toluene elimination capacity of a co-current bioreactor and a reverse flow bioreactor based on data included in the paper [34]

W reaktorach typu RFR obserwowano także odrywanie się nadmiaru biomasy tuż po zmianie kierunku przepływu gazu, co także może wpływać na poprawę stabilności działania reaktora [36].

2.3 SYMULACJE PRZERW W PRACY INSTALACJI

Rzeczywiste strumienie gazów odlotowych charakteryzują zmienne stężenia zanieczyszczeń, stąd wielu eksperymentatorów w trakcie prowadzonych badań symuluje podobne sytuacje. W świetle zaostrzających się przepisów dotyczących emisji LZO, istotne są zwłaszcza informacje związane z warunkami przywrócenia pełnej sprawności reaktora.

Możliwe warianty zakłóceń prawidłowej pracy bioreaktora to:

- przeciążenie złoża zanieczyszczeniem – nagły, znaczny wzrost stężenia substratów w gazie wpływającym do aparatu.

Alijenad i wsp. [4] symulowali przeciążenie złoża toluenem, zwiększając PL^0 4,5–krotnie (z 84 do 380 $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$), co spowodowało natychmiastowy spadek RE z 92 na 53%. Aby sprawdzić, czy układ jest w stanie powrócić do poprzedniej sprawności, ponownie obniżono stężenie toluenu do 2,1 $g \cdot m^{-3}$. Już po dwóch godzinach układ osiągnął 90% poprzedniej sprawności [4].

San Valero i wsp. [22], dla procesu usuwania styrenu z powietrza, testowali dwa cykle przeciążenia reaktora zanieczyszczeniem w aparacie pracującym w układzie z dodatkową fazą organiczną:

- a) 4 razy, w odstępie 2 godzin, zmieniano stężenie styrenu z 0,0997 $g \cdot m^{-3}$ na 0,698 $g \cdot m^{-3}$ – RE drastycznie obniżyło się z 75 na 20%
- b) 3 razy powtórzono sekwencję stężeń 0,0997; 0,4496; 0,199; 0,5991; i 0,35 $g \cdot m^{-3}$ – tym razem RE spadło do 40%.

Po ustaleniu stężenia styrenu na poziomie 36 $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ wystarczyła doba, aby skuteczność eliminacji zanieczyszczenia wzrosła do 85%.

- *Brak zanieczyszczenia we wprowadzanym gazie – przez reaktor przepływa strumień powietrza i cyrkuluje ciecz.*

Salamanca i wsp. [37] wstrzymali podaż cykloheksanu na 7 dni. Po 4 dniach właściwej pracy bioreaktora stwierdzili, że jego sprawność obniżyła się o 10%, lecz po kolejnych dwóch dniach reaktor odzyskał dawną sprawność. Eksperyment powtórzono, lecz tym razem w okresie przestoju nie dostarczano mikroorganizmom soli mineralnych. Czas readaptacji wydłużył się do 14 dni.

Alinejad i wsp. [4] zaburzyli na kilka godzin pracę instalacji, w której eliminowano z powietrza toluen; w nocy przez aparat przepuszczano jedynie czyste powietrze. Po uruchomieniu dozowania toluenu, RE osiągnęło wartość 98%, a następnie sukcesywnie spadało do 87% by ostatecznie ustabilizować się na poziomie 92%. Początkowa, wysoka wartość RE nie była więc wynikiem wyjątkowej aktywności mikroflory, lecz absorpcji toluenu w cieczy [4].

- *Do reaktora wprowadzane jest czyste powietrze, brak cyrkulacji cieczy.*

Alinejad i wsp. [4], którzy przeprowadzili taką próbę dla procesu biodegradacji toluenu, stwierdzili, że po przywróceniu regularnej pracy instalacji osiągnięto sprawność oczyszczania bliską 100%; czas obserwacji trwał jedynie 3 godziny, więc można obawiać się, że układ nie zdążył osiągnąć stanu równowagi.

Sempere i wsp. [38] obserwowali pracę bioreaktora, w którym biodegradowano mieszaninę rozpuszczalników. W trakcie przerw trwających 2 dni w tygodniu, a następnie 21 dni, utrzymywano minimalne zraszanie złoża (15 minut w ciągu doby). Po dłuższej przerwie (urlopowej), wskutek dezaktywacji szlaku metabolicznego lub wyginięcia części populacji mikroorganizmów, biofilm utracił częściowo zdolność do biodegradacji metylo-etylo ketonu. Łatwiej biodegradowalne substancje, takie jak etanol i octan etylu, nadal były rozkładane z wysoką skutecznością.

- *Brak strumienia gazu, tylko recyrkuje ciecz* [4].
Tym razem sprawność instalacji po przywróceniu regularnej pracy początkowo była niska (tylko 50%), lecz po 3 godzinach wzrosła jednak do 95%.
- *Całkowite zatrzymanie bioreaktora, brak strumienia gazu i strumienia cieczy.*
Jest to najczęściej symulowana sytuacja. Czas niezbędny do reaktywacji aktywności biofilmu, w zależności od biodegradowalnego związku i czasu trwania bezruchu, przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Czas reaktywacji bioreaktora strużkowego
Table 2. Reactivation time of the trickle-bed bioreactor

mikroorganizmy	związek	czas bezruchu	czas reaktywacji	literatura
<i>R. eutropha</i>	toluen	noc	45 minut	[4]
osad czynny	toluen	24 godziny	2,5 godziny RFR 2 godziny	[34]
	toluen	48 godzin	9 godzin RFR 2,5 godziny	
	benzen	2 dni	1 godzina	[39]
osad czynny	styren	3 dni	14 godzin	[40]
osad czynny	styren	20 dni	10 godzin	[41]
osad czynny	H ₂ S	2 miesiące	8 dni	[42]
	NH ₃			
	LZO			

Wyniki przedstawionych powyżej testów wskazują, że krótkotrwałe przerwy w zasilaniu bioreaktora obiema fazami, czy też przeciążenie złoża zanieczyszczeniem

– o ile nie spowoduje zatrucia mikroorganizmów – powodują chwilowy spadek efektywności procesu, jednak przywrócenie złoża do poprzedniej aktywności jest nie tylko możliwe, ale zajmuje najczęściej nie więcej niż kilka godzin. W przypadku dłuższych przerw konieczne jest zabezpieczenie dostępności tlenu i wody, w ilościach niezbędnych dla podtrzymania przemian podstawowych mikroorganizmów.

2.4 ROZWIĄZANIA POPRAWIAJACE WYDAJNOŚĆ BIOREAKTORA

W celu uzyskania coraz lepszych efektów eliminacji zanieczyszczeń z gazów metodami biologicznymi prowadzi się badania zarówno nad pozyskiwaniem i poznaniem potrzeb wysoce aktywnych mikroorganizmów, wstępnym przygotowaniem gazów doprowadzanych do bioreaktora oraz związkami poprawiającymi rozpuszczalność hydrofobowych zanieczyszczeń w wodzie.

Działania poprawiające wydajność bioreaktora strużkowego to:

Zastosowanie jednostki pomocniczej

Popularnie stosowanymi urządzeniami w charakterze jednostki pomocniczej (reaktor wstępnej obróbki gazu) są adsorbery i fotoreaktory. Układ adsorber-bioreaktor zastosowano do usuwania z powietrza LZO emitowanych w wytwórni mebli [43] oraz mieszaniny heksanu, benzenu i metanolu [44]. Jednostka adsorpcyjna składała się z dwóch złóż wypełnionych węglem aktywnym, pracujących naprzemiennie; gdy na jednym zachodziła adsorpcja zanieczyszczenia to z drugiego złoża zanieczyszczenia były desorbowane strumieniem powietrza i kierowane do bioreaktora. Co 4 godziny adsorber zmieniał się w desorber, a desorber w adsorber. Porównanie wyników pracy bioreaktora i układu adsorber-bioreaktor wykazało, że w odniesieniu do metanolu i benzenu efekty są porównywalne, zaś w odniesieniu do heksanu dodatkowe zastosowanie adsorbera okazało się efektywniejsze. Rozwiązanie takie jest także korzystne, gdy strumień oczyszczanego powietrza cechuje zmienna zawartość zanieczyszczeń.

Drugi typ aparatów wykorzystywanych jako reaktory wstępne to fotoreaktory. Po roku badań, prowadzonych z użyciem BTF w jednej z wytwórni tworzyw sztucznych Alvarez i wsp. [13] wprowadzili katalityczny reaktor UV jako reaktor wstępny przed BTF. Przed modernizacją na złożu rozwinęła się aktywna mikroflora, a sprawność oczyszczania osiągnęła wartość $RE = 75,6\%$. Niestety, rozbudowa instalacji nie wpłynęła na poprawę jej skuteczności (mniej niż 5% LZO było rozkładanych w reaktorze UV). Autorzy stwierdzili, że przyczyną tego są półprodukty katalitycznego utleniania styrenu, blokujące aktywne centra katalizatora. Odmienne wyniki uzyskali Runye i wsp. stosując zintegrowany układ UV-BTF. Dla bardzo wysokich wartości obciążenia złoża zanieczyszczeniem ($PL = 478 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) autorzy uzyskali maksymalną wartość EC rzędu $309 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, co odpowiada 65% sprawności procesu. Zdaniem autorów, lepsza skuteczność zintegrowanego układu UV-BTF jest wynikiem powstawania pod wpływem promieni UV związków łatwiej biodegradowalnych [29]. Połączenie bioreaktora z fotoreaktorem z powodzeniem stosowane jest także do usuwania LZO z gazów nie zawierających tlenu [45]. Wadą

tego rozwiązania jest niebezpieczeństwo tworzenia się związków bardziej toksycznych dla środowiska niż te, które wprowadzono do fotoreaktora [46].

Inną propozycją jest umieszczenie bioreaktora strużkowego w stałym polu magnetycznym. Quan i wsp. [8] testowali w ten sposób efektywność procesu biodegradacji TCE. Najkorzystniejsze wyniki ($RE = 92,2\%$) uzyskano stosując indukcję magnetyczną na poziomie 60 mT. Brak na razie bliższych danych odnośnie mechanizmu procesu.

Wprowadzenie substancji pomocniczych

Jak już wcześniej wspomniano, transport zanieczyszczenia z fazy gazowej do ciekłej oraz jego rozkład przez mikroorganizmy to dwa najważniejsze etapy procesu biooczyszczania gazów. W zależności od charakteru zanieczyszczenia, etapem limitującym cały proces jest albo transport masy (związki hydrofobowe), albo kinetyka reakcji mikrobiologicznej (związki hydrofilowe). LZO hydrofilowe (alkohole, ketony, estry) są łatwo biodegradowalne, a bezwymiarowa stała Henry'ego tych substancji ma wartość 0,0001-0,099. Hydrofobowe LZO (alkany, alkeny, związki aromatyczne) są trudno biodegradowalne, a stała Henry'ego tych substancji mieści się w zakresie 1-70 [46,47].

Proces biodegradacji związku hydrofobowego w bioreaktorze strużkowym usprawnia:

- wprowadzenie fazy organicznej,
- wprowadzenie surfaktantów,
- wprowadzenie pomocniczego związku hydrofilowego.

Jako dodatkową fazę organiczną w BTF można zastosować związek, który jest nietoksyczny dla mikroorganizmów, nie ulega biodegradacji, jest stosunkowo tani, wykazuje wysokie powinowactwo do zanieczyszczenia, nie miesza się z wodą (Non Aqueous Phase, NAP). Warunki te spełniają oleje silikonowe i heksadekan [47,48,12]. Wprowadzenie do bioreaktora oleju silikonowego spowodowało wzrost zdolności eliminacji styrenu przez szczep *Ralstonia eutropha* z 70 do 110 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ [18], a przez *Sporothrix variecibatus* z 172,8 do 670 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ [49]. Ponadto, w zależności od zastosowanego materiału biologicznego, proces biodegradacji LZO może zachodzić zarówno w fazie wodnej, jak i fazy hydrofobowej. Co więcej, wykazano, że aktywność biomasy hydrofobowej jest na ogół wyższa niż hydrofilowej, a zmiana hydrofobowości komórek może być parametrem indukowanym [50].

W tabeli 3 podano przykłady procesów biodegradacji LZO prowadzonych w bioreaktorach strużkowych z udziałem fazy hydrofobowej. W tabeli tej symbolem EC_{imp} określono procentowy wzrost wartości wydajności eliminacji zanieczyszczenia w stosunku do układu badawczego, w którym nie stosowano substancji hydrofobowej.

Tabela 3. Przykładowe procesy z zastosowaniem NAP – stałe warunki operacyjne dla bioreaktorów strużkowych

Table 3. Examples of processes using NAP – fixed operating conditions for trickle-bed bioreactors

NAP	Ilość NAP w reaktorze %	LZO	Mikroorganizmy	C_g^0 $g \cdot m^{-3}$	PL^0 $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$	EC $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$	EC_{imp} %	Źródło
Olej silikonowy	10	CH_2Cl_2	<i>Hyphomicrobium KDM2 i KDM4</i>	13,8	550	200	25	[51]
Olej silikonowy	10	styren	<i>Sporothrix varicibatus</i>	2,2	400	350	120	[49]
Olej silikonowy	5	α -pinen	Konsorcjum wyizolowane z biofiltra z obecnością grzyba <i>Ophiostoma stenoceras</i>	7,7	464	464	100	[52]
Olej silikonowy	10	metan	Konsorcjum metanotroficzne izolowane z osadu czynnego	11,1	131	51	131	[53]

Surfaktanty to substancje adsorbujące się na granicy faz i zmieniające właściwości powierzchniowe cieczy, w których są rozpuszczone. Gdy surfaktant jest biodegradowalny, unika się wprowadzania do środowiska nowego zanieczyszczenia. Obok powszechnie stosowanych w procesach biooczyszczania chemicznych surfaktantów takich jak SDS (dodecylosiarczan sodu), Triton X100 czy Tween 20 stosowane są także saponiny czyli biosurfaktanty [21,46]. Wyniki wstępnych testów surfaktantów chemicznych, przeprowadzonych przez zespół Chenga i wsp. [54] zdecydowały, że do badań procesu biodegradacji n-heksanu, prowadzonych w bioreaktorze strużkowym, wybrano SDS. Testy prowadzono równolegle w dwóch reaktorach strużkowych, przy czym tylko do jednego z reaktorów dodawano wymienione powyżej surfaktanty. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dodając 0,1 CMC surfaktantu SDS ($RE = 70\%$, wyższe o 12% od uzyskanego w reaktorze porównawczym i $EC=50,4 g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$, wyższe o $\sim 10\%$). Podobnie, zastosowanie saponin zwiększyło RE o 30% w porównaniu do bioreaktora pracującego bez dodatku surfaktantu w procesie biodegradacji n-heksanu; dodatek saponin zmniejszył również szybkość akumulacji biomasy w złożu [19].

Obecność związku hydrofilowego w mieszaninie ze związkiem hydrofobowym poprawia biodostępność związku hydrofobowego [46]. Jako modelową mieszaninę związku hydrofobowego z hydrofilowym wybrano mieszaninę metanolu i heksanu [44]. W trakcie jej biodegradacji uzyskano RE wyższe niż w przypadku wprowadzenia do bioreaktora surfaktantu czy benzenu.

Bioreaktory strużkowe mogą w przyszłości znaleźć zastosowanie także w innych dziedzinach przemysłu. Bazując na uzyskanej wiedzy będzie możliwe

zaimplementowanie tej technologii do eliminacji zanieczyszczeń z zakładów petrochemicznych [55], oczyszczania ścieków farmaceutycznych [56,57] czy biotransformacji substancji traktowanych dotychczas jako odpad (produkcja kwasu glikolowego [58]).

3. WNIOSKI

- Bioreaktory strużkowe są z powodzeniem stosowane do eliminacji z gazów lotnych związków organicznych (np. BTEX, styren, heksan), związków azotowych (np. trietyloamina) oraz H_2S .
- Badania laboratoryjne i w skali półtechnicznej dostarczają użytecznych informacji umożliwiających poprawne projektowanie, przenoszenie skali i kontrolę prowadzonego procesu.
- Niezbyt liczne badania, dotyczące przebiegu procesu usuwania związków organicznych z powietrza w reaktorach o zmiennym kierunku przepływu, wykazały, że taki sposób prowadzenia procesu zapewnia równomierne rozłożenie biomasy w złożu, wyższą aktywność metaboliczną bakterii w każdej strefie reaktora, wyższe wartości wydajności (EC) i skuteczności (RE) eliminacji zanieczyszczenia.
- Biorąc pod uwagę kwestie ekonomiczne i skuteczność usuwania zanieczyszczenia, w rzeczywistych operacjach ważne jest przeprowadzenie stosownych symulacji przerw w pracy instalacji biooczyszczania gazów. Jak wynika z badań aktywności biofilmu, w sytuacjach awaryjnych ważne jest utrzymanie przepływu powietrza (dostępność tlenu) i chociaż okresowe zraszanie złoża.
- Stosowane strategie prowadzenia i kontroli pracy bioreaktora np. wstępna obróbka strumienia gazu, wprowadzenie surfaktantów lub fazy hydrofobowej zapewniają zwiększenie wydajności procesu i poprawę jakości strumienia opuszczającego bioreaktor.

OZNACZENIA – SYMBOLS

C_g^0	– stężenie substratu w gazie na wlocie do reaktora, $g \cdot m^{-3}$ inlet substrate concentration in gas
C_g^H	– stężenie substratu w gazie na wylocie z reaktora, outlet substrate concentration in gas
EC	– wydajność usuwania zanieczyszczenia elimination capacity
PL	– obciążenie złoża zanieczyszczeniem, $g \cdot m^{-3}h^{-1}$ pollutant load

RE	– sprawność procesu, % removal efficiency
V_b	– objętość złoża, m^3 bed volume
V_g^*	– objętościowe natężenie przepływu gazu, $m^3 \cdot h^{-1}$ volumetric gas flow rate
V_l^*	– natężenie przepływu cieczy, $m^3 \cdot h^{-1}$ liquid flow rate
δ	– efektywna grubość biofilmu, m effective thickness of biofilm
τ_g	– czas przebywania gazu w złożu, s empty bed residence time, EBRT

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Borowicz K., Toksyczne powietrze; *Środowisko* 23 (455)/2011.
- [2] Dimitriadis B., 1997. Photochemical smog and solvents. *Metal. Finishing*, 95, 55-59.
- [3] Ma J., Xu X., Zhao C., Yan P., 2012. A review of atmospheric chemistry research in China: photochemical smog, haze pollution, and gas-aerosol interactions. *Adv. Atmos. Sci.*, 29, 1006-1026.
- [4] Alinejad A., Zamir S.M., Shojaosadati S.A., 2017. Different strategies for transient-state operation of a biotrickling filter treating toluene vapor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 101, 3451-3462. DOI: 10.1007/s00253-016-8075-6.
- [5] Schmidt T., Anderson W.A., 2017. Biotrickling filtration of air contaminated with 1-Butanol. *Environments*, 4, 57. DOI: 10.3390/environments4030057.
- [6] Moon C., Lee E.Y., Park S., 2010. Biodegradation of gas-phase styrene in a high-performance biotrickling filter using porous polyurethane foam as a packing medium. *Biotechnol. Bioproc. Eng.*, 15, 512-519. DOI: 10.1007/s12257-009-3014-3.
- [7] Wu H., Yin Z., Quan Y., Fang Y., Yin C., 2016. Removal of methyl acrylate by ceramic-packed biotrickling filter and their response to bacterial community. *Bioresour. Technol.*, 209, 237-245. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.03.009.
- [8] Quan Y., Wu H., Yin Z., Fang Y., Yin C., 2017. Effect of static magnetic field on trichloroethylene removal in a biotrickling filter. *Bioresour. Technol.*, 239, 7-16. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.04.121.
- [9] Schiavon M., Ragazzi M., Rada E.C., Torretta V., 2015. Air pollution control through biotrickling filters: a review considering operational aspects and expected performance. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 36, 1143-1155. DOI: 10.3109/07388551.2015.1100586.
- [10] He Z., Zhou L., Li G., Zeng X., An T., Sheng G., Fu J., Bai Z., 2009. Comparative study of the eliminating of waste gas containing toluene in twin biotrickling filters packed with molecular sieve and polyurethane foam. *J. Hazard. Mater.*, 167, 275-281. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.116.
- [11] Mirmohammadi M., Sotoudeheian S., Bayat R., 2017. Triethylamine removal using biotrickling filter (BTF): effect of height and recirculation liquid rate on BTFs performance. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 14, 1615-1624. DOI: 10.1007/s13762-017-1273-7.
- [12] Kennes C., Rene E.R., Veiga M.C., 2009. Bioprocess for air pollution control. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 84, 1419-1436. DOI: 10.1002/jctb.2216.
- [13] Álvarez-Hornos F.J., Martínez-Soria V., Marzal P., Izquierdo M., Gabaldón C., 2017. Performance and feasibility of biotrickling filtration in the control of styrene industrial air emissions. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 119, 329-335. DOI:10.1016/j.ibiod.2016.10.016.

- [14] Vikrant K., Kim K.-H., Szulejko J.E., Pandey S.K., Singh R.S., Giri B.S., Brown R. J. C., Lee S.-H., 2017. Bio-filters for the treatment of VOCs and odors – A review. *AJAE*, 11, 139-152. DOI: 10.5572/ajae.2017.11.3.139.
- [15] Saxena R. Rahul, 2016. Biological oxidation for treatment of VOCs—A review. *Res. J. Chem. Sci.*, 6, 54-62.
- [16] Mudliar S., Giri B., Padoley K., Satpute D., Dixit R., Bhatt P., Pandey R., Juwarkar A., Vaidya A., 2010. Bioreactors for treatment of VOCs and odours – A review. *J Environ Manage.*, 91, 1039-1954. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.01.006.
- [17] López L.R., Bezerra T, Mora M., Lafuente J., Gabriel D., 2016. Influence of trickling liquid velocity and flow pattern in the improvement of oxygen transport in aerobic biotrickling filters for biogas desulfurization. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 91, 1031-1039. DOI: 10.1002/jctb.4676.
- [18] Zamir S.M., Babatabar S., Shojaosadati S.A., 2015. Styrene vapor biodegradation in single- and two-liquid phase biotrickling filters using *Ralstonia eutropha*. *Chem. Eng. J.*, 268, 21-27. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.040.
- [19] Tu Y., Yang C., Cheng Y., Zeng G., Lu L., Wang L., 2015. Effect of saponins on n-hexane removal in biotrickling filters. *Bioresour. Technol.*, 175, 231-238. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.039.
- [20] Pérez M.C., Álvarez-Hornos F.J., Portune K.J., Gabaldón C., 2015. Abatement of styrene waste gas emission by biofilter and biotrickling filter: comparison of packing materials and inoculation procedures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 99, 19-32. DOI:10.1007/s00253-014-5773-9.
- [21] Song T., Yang C., Zeng G., Yu G., Xu Ch., 2011. Effect of surfactant on styrene removal from waste gas streams in biotrickling filters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 87, 785-790. DOI: 10.1002/jctb.3717.
- [22] San-Valero Tornero P., Gabaldón C., Peña-roja J.M. Quijano G. 2017. Enhanced styrene removal in a two-phase partitioning bioreactor operated as a biotrickling filter: Towards full-scale applications. *Chem. Eng. J.*, 309, 588-595. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.054.
- [23] Sun Z., Yang B., Wang L., Ding C., Li Z., 2017. Toluene-styrene secondary acclimation improved the styrene removal ability of biotrickling filter. *Chem. Spec. Bioavailab.*, 29, 54-59. DOI:10.1080/09542299.2017.1301219.
- [24] Gąszczak A. 2015. Kinetyka mikrobiologicznego rozkładu wybranych lotnych związków organicznych. Praca doktorska. IICH PAN, Gliwice.
- [25] Szczyrba E., Szczołka A., Bartelmus G. 2016. Modelling of aerobic biodegradation of phenol by *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain. *Proceedings of ECOpole* 10(2), 533-543. DOI: 10.2429/proc.2016.10(1)057
- [26] Yang C., Yu G., Zeng G., Yang H., Chen F., Jin C., 2011. Performance of biotrickling filters packed with structured or cubic polyurethane sponges for VOC removal. *J. Environ. Sci., (China)*. 23, 1325-1333.
- [27] Lebrero R., Rodríguez E., Estrada J.M., García-Encina P.A., Muñoz R., 2012. Odor abatement in biotrickling filters: Effect of the EBRT on methyl mercaptan and hydrophobic VOCs removal. *Bioresour. Technol.*, 109, 38-45. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.01.052.
- [28] Mirmohammadi M., Bayat R., Shirazi H.K., Sotoudeheian S., 2014. Effect of empty bed residence time on biotrickling filter performance: Case study-triethylamine. *Int. J. Environ. Technol.*, 11, 183-190. DOI: 10.1007/s13762-013-0382-1.
- [29] Runye Z., Christian K., Zhuowei C., Lichao L., Jianming Y., Jianmeng C., 2015. Styrene removal in a biotrickling filter and a combined UV - biotrickling filter: Steady- and transient-state performance and microbial analysis. *Chem. Eng. J.*, 275, 168-178. DOI:10.1016/j.cej.2015.04.016.
- [30] Sempere F., Martínez-Soria V., Palau J., Peña-Roja J.M., San-Valero P., Gabaldón C., 2011. Effects of nitrogen source and empty bed residence time on the removal of styrene gaseous emissions by biotrickling filtration. *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 34, 859-867. DOI:10.1007/s00449-011-0536-9.

- [31] Dehghanzadeh R., Torkian A., Bina B., Poormoghaddas H., Kalantary A. 2005. Biodegradation of styrene loaded waste gas stream using a compost-based biofilter. *Chemosphere* 60:434–439. DOI:
- [32] Song J., Kinney K.A., 2000. Effect of vapor-phase bioreactor operation on biomass accumulation, distribution, and activity: linking biofilm properties to bioreactor performance. *Biotechnol. Bioeng.*, 68, 508-516. DOI:10.1002/(SICI)1097-0290(20000605)68:5<508::AID-BIT4>3.0.CO;2-P.
- [33] He S., Wang L., Xu J., Yin N., 2012. Comparison of the purification performance and microbial community functional diversity in flow-directional-switching and unidirectional-flow biotrickling filters. *J. Air Waste Manage.*, 62, 1203-1207. DOI: 10.1080/10962247.2012.700900.
- [34] Wang L., He S., Xu J., Li J., Mao Z., 2013. Process performance of a biotrickling filter using a flow-directional-switching method. *Clean - Soil Air Water*, 41, 522-527.
- [35] Rojo N., Gallastegui G., Barona A., Elías A., 2013. Reverse-flow strategy in biofilters treating CS₂ emissions. *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 36, 389-397. DOI:10.1007/s00449-012-0795-0.
- [36] Hassan A.A., Sorial G.A., 2008. n-Hexane biodegradation in trickle-bed air biofilters. *Water Air Soil Pollut: Focus*, 8, 287-296. DOI: 10.1007/s11267-007-9149-3.
- [37] Salamanca D., Dobsław D., Engesser K.-H., 2017. Removal of cyclohexane gaseous emissions using a biotrickling filter system. 176, 97-107. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.078.
- [38] Sempere F., Gabaldón C., Martínez-Soria V., Marzal P., Penya-Roja J.M., Álvarez-Hornos F.J., 2008. Performance evaluation of a biotrickling filter treating a mixture of oxygenated VOCs during intermittent loading. *Chemosphere*, 73, 1533-1539. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.08.037.
- [39] Hassan A.A., Sorial G.A., 2009. Biological treatment of benzene in a controlled trickle-bed air biofilter. *Chemosphere*, 75, 1315-1321. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.03.008.
- [40] Ren A., He H., Guo B., Lv X., 2014. Styrene degradation by biotrickling filters with mixed and single packings. *Environ. Sci. Technol.*, 1, 373-379.
- [41] Kim D., Cal Z., Sorial G.A., 2005. Evaluation of trickle-bed air biofilter performance under periodic stressed operating conditions as a function of styrene loading. *J. Air Waste Manage.*, 55, 200-209. DOI: 10.1080/10473289.2005.10464611.
- [42] Yang Z., Liu J., Cao J., Sheng D., Cai T., Li J., 2017. A comparative study of pilot-scale biotrickling filters with counter- and cross-current flow patterns in the treatment of emissions from chemical fibre wastewater treatment plant. *Bioresour. Technol.*, 243, 78-84. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.06.060
- [43] Martínez-Soria V., Gabaldón C., Penya-Roja J.M., Palau J., Álvarez-Hornos F.J., Sempere F., Sariano C., 2012. Performance of a pilot-scale biotrickling filter in controlling the volatile organic compound emissions in a furniture manufacturing facility. 59, 998-1006. DOI: 10.3155/1047-3289.59.8.998.
- [44] Zehraoui A., Sorial G.A., 2015. Treatment of dynamic mixture of n-Hexane, Benzene, and Methanol and fungi community characterization in an integrated scheme of cyclic adsorption/desorption beds and trickle bed air biofilter. *SWR.*, 8, 31-40.
- [45] Akmirza I., Pascual C., Carvajal A., Pérez R., Muñoz R., Lebrero R., 2017. Anoxic biodegradation of BTEX in a biotrickling filter. *Sci. Total Environ.*, 587-588, 457-465. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.130.
- [46] Cheng Y., He H., Yang C., Zeng G., Li X., Chen H., Yu G., 2016. Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds. *Biotechnol. Adv.*, 34, 1091-1102. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2016.06.007.
- [47] Ferdowsi M., Ramirez A.A., Jones J.P., Heitz M., 2017. Elimination of mass transfer and kinetic limited organic pollutants in biofilters: A review. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 119, 336-348. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.10.015
- [48] Sarzyński R., Kaleta J., Kolarczyk H., 2014. Improvement of vocs biofiltration in bioreactors containing partitioning phase with hydrophobic properties. *Prace Nakowe IICH*, 18, 73-93.

- [49] Rene E.R. 2011. Styrene removal from polluted air in one and two-liquid phase biotrickling filter: steady and transient-state performance and pressure drop control.
- [50] Muñoz R., Quijano G., Revah S., Two-phase partitioning bioreactors: towards a new generation of high-performance biological processes for VOC and CH₄ abatement. *Electronic Journal of Energy and Environment* 2014, 2, 1.
- [51] Bailón L., Nikolausz M., Kästner M., Veiga M.C., Kennes C., Removal of dichloromethane from waste gases in one- and two-liquid-phase stirred tank bioreactors and biotrickling filters. *Water Res.* 2009, 43, 11.
- [52] Montes M., Veiga M.C., Kennes C., Two-liquid-phase mesophilic and thermophilic biotrickling filters for the biodegradation of α -pinene. *Bioresource Technol.* 2010, 101, 9493.
- [53] Rocha-Rios J., Bordel S., Hernández S., Revah S., Methane degradation in two-phase partition bioreactors. *Chem. Eng. J.* 2009, 152, 289.
- [54] Cheng Y., He H., Yang C., Zeng G., Li X., Chen H., Yu G., 2016. Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds. *Biotechnol. Adv.*, 34, 1091-1102. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2016.06.007.
- [55] Zhao, Lan, Shaobin Huang, and Zongmin Wei. 2014. A demonstration of biofiltration for voc removal in petrochemical industries. *Environ. Sci.- Proc. Imp.* 16, 1001. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3em00524k>.
- [56] Balasubramanian P., Ligy Philip, S. Murty Bhallamudi. 2012. Biotrickling filtration of voc emissions from pharmaceutical industries. *Chem. Eng. J.*, 209, 102-112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.020>.
- [57] Hu J., Zhang L., Chen J., Luo Y., Sun B., Chu G., 2016. Performance and microbial analysis of a biotrickling filter inoculated by a specific bacteria consortium for removal of a simulated mixture of pharmaceutical volatile organic compounds *Chem.Eng.J.*, 304, 757-765. DOI: 10.1016/j.cej.2016.06.078
- [58] Li X.Z., Hauer B., Rosche B., 2013. Catalytic biofilms on structured packing for the production of glycolic acid. *J. Microbiol. Biotechnol.*, 23, 195-204. DOI: 10.4014/jmb.1207.07057.

AGNIESZKA GAŚCZAK, RAFAŁ SARZYŃSKI, HANNA KOLARCZYK, GRAŻYNA BARTELMUS

METHODS OF AIR PURIFICATION INTENSIFICATION IN THE TRICKLE-BED BIOREACTOR

Excessive amounts of volatile organic compounds (VOCs) and odorants emitted into the air are highly dangerous to human health as well as to ecological systems. Many technologies for waste gases purification have been developed in recent years, also based on microbiological reactions. It is estimated that about 10% of all gas emissions could be purified using biological methods.

The paper reviews the latest literature devoted especially to trickle-bed bioreactors, which are successfully used to eliminate volatile organic compounds (BTEX, styrene, hexane), nitrogen compounds (triethylamine) and H₂S from off-gases. The reference studies are analyzed in terms of the factors affecting the activity of microorganisms and operational conditions, especially with respect to the removal efficiencies (REs) and the elimination capacities (ECs).

The metabolic activity of the microorganisms in a biological process depends on the simultaneous compliance with several environmental conditions: sufficient amounts of nutrients, adequate range of temperature, pH, moisture and O₂ partial pressure. However, the conditions that favor the bacterial multiplication vary depending on each species of microorganisms, so the recognition of the requirements of selected microorganisms in laboratory tests is essential. The most important operational factors influencing the removal performance in TBB are: inoculum selection and adaptation, empty bed residence time (EBRT), pollutant load (PL), liquid flow rate, and intermittent loadings.

Mass transfer and kinetic limitations are two obstacles to the removal of a pollutants from the gas phase in a biotrickling filter (BTF). The most effective solutions improving biological removal of hydrophobic VOCs, such as addition of surfactants, hydrophilic compounds or non-aqueous liquid phase (NALP) like silicone oil or hexadecane are described.

A recent advance is the combination of single technologies that overcomes the limitations of individual approaches and allows to remove more VOCs and odors. A bioreactor followed by an adsorption unit was shown to be an effective alternative to conventional biotechniques for the attenuation of fluctuating loads of waste gas streams. Another type of reactor which can be chosen as a gas pretreatment prior to the bioreactor is a photoreactor. UV photooxidation convert hydrophobic and recalcitrant compounds into soluble and biodegradable compounds.

Received: 18.10.2017

Accepted: 13.11.2017