

PAWEŁ GŁUSZCZ
STANISŁAW LEDAKOWICZ

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

IRENE WAGNER-DOEBLER

Helmholtz Zentrum fuer Infektionsforschung (HZI), Braunschweig, Germany

Zintegrowana technologia unieszkodliwiania rtęci w ściekach przemysłowych

Wprowadzenie

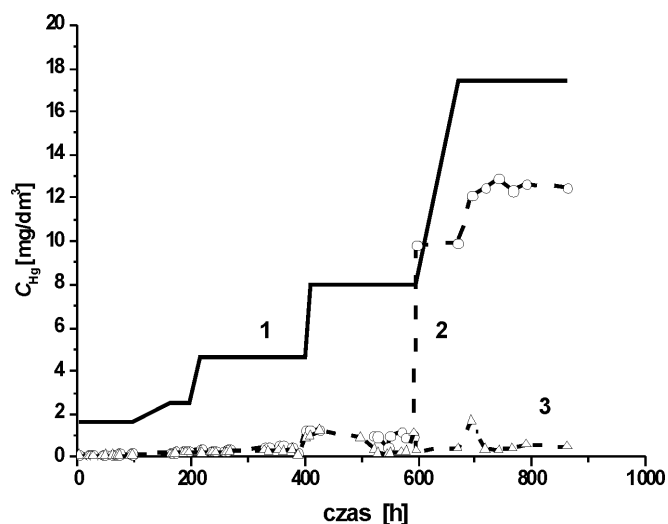
Rtęć wykorzystywana jest na świecie w wielu dziedzinach przemysłu – zarówno jako materiał wyjściowy do wytwarzania wielu produktów (środki grzybobójcze i dezynfekujące, baterie, lampy rtęciowe, spłonki do amunicji, amalgamaty dentystyczne i in.), jak też jako katalizator w technologiach chemicznych lub środek do ługowania metali szlachetnych. W Europie duże ilości rtęci stosowane są w przemyśle chemicznym do wielkotonażowej produkcji chloru i ługu sodowego metodą amalgamatową, w tzw. technologii chloro-alkali. Wszystko to powoduje narastające niebezpieczeństwo trwałego skażenia środowiska naturalnego rtęcią i jej związkami. Ze względu na specyficzne własności rtęci (m.in. niska prężność par) zagrożenie to ma charakter globalny; nieustający obieg rtęci w atmosferze powoduje, że żaden zakątek świata nie jest już wolny od skażenia tym pierwiastkiem. Jednocześnie wiadomo, że toksyczne związki rtęci są zabójcze dla żywych organizmów, a w mniejszych stężeniach mogą powodować uszkodzenia układu nerwowego oraz nieodwracalne uszkodzenia płodów. Wszystko to zmusza do poszukiwania coraz lepszych metod ograniczania emisji rtęci do środowiska oraz efektywnych i bezpiecznych technologii usuwania jej ze ścieków i odpadów przemysłowych.

Jedną z nowych, przyjaznych dla środowiska metod jest technologia oparta na enzymatycznej bioredukcji toksycznej rtęci jonowej, zawartej w ściekach przemysłowych, do stosunkowo nieszkodliwej rtęci metalicznej, dzięki wykorzystaniu żywych bakterii. Mikroorganizmy w tym procesie nie absorbują rtęci, a jedynie działają jako biokatalizator, zastępując środki chemiczne stosowane do redukcji rtęci w innych technologiach. Metoda bioremediacji rtęci została pierwotnie opracowana w *Niemieckim Centrum Badawczym Biotechnologii (GBF)* w Braunschweig, Niemcy, a od roku 2003 jest rozwijana i udoskonalana w *Katedrze Inżynierii Bioprocessowej Politechniki Łódzkiej*, przy współpracy z GBF (obecnie HZI). Modyfikacja metody polega na integracji procesu biologicznego z adsorpcją różnych form rtęci w obrębie tego samego aparatu, poprzez immobilizację mikroorganizmów na złożu odpowiednio dobranego węgla aktywnego, wypełniającego bioreaktor. Szerokie badania tego procesu w skali laboratoryjnej pozwoliły na wdrożenie zintegrowanej technologii w skali przemysłowej, w *Zakładach Azotowych* w Tarnowie-Mościcach.

Badania procesu zintegrowanego w skali laboratoryjnej

Zastosowanie w zintegrowanym bioreaktorze węgla aktywnego, pełniącego jednocześnie rolę nośnika dla immobilizowanych drobnoustrojów oraz sorbentu dla rtęci wymagało intensywnych badań laboratoryjnych, mających na celu dobór właściwego typu węgla oraz optymalnych warunków procesu. Szczegółowe wyniki tych badań przedstawiono w innych publikacjach [1, 2]. Ostateczną ocenę efektywności metody zintegrowanej w skali laboratoryjnej umożliwiło porównanie działania dwóch bioreaktorów, różniących się rodzajem wypełnienia. Złoże w jednym z aparatów stanowił granulaty naturalnego pumeksu (zgodnie z oryginalną metodą GBF), a w drugim – odpowiednio dobrany, gruboziarnisty węgiel aktywny (typ DG 1-3+S). Oba bioreaktory po zaszczepieniu drobnoustrojami (szczep *P. putida* Spi3) pracowały w takich samych warunkach i zasilane były tym samym roztworem ścieków modelowych. Wyniki tego eksperymentu przedstawiono na rys. 1.

Jak łatwo zauważyć, przy stężeniu wlotowym Hg do 8 mg/dm³, oba bioreaktory pracowały podobnie. Po skokowym wzroście stężenia wejściowego do 18 mg Hg/dm³ (symulacja szokowego obciążenia bioreaktora, np. w wyniku awarii)



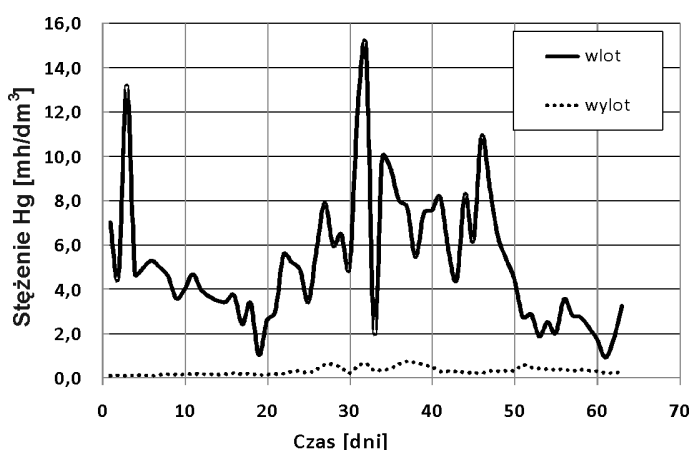
Rys. 1. Porównanie działania bioreaktora laboratoryjnego wypełnionego pumeksem oraz węglem aktywnym, w tych samych warunkach; 1 – zmiany stężenia wlotowego rtęci, 2 – stężenie wylotowe rtęci w bioreaktorze z pumeksem, 3 – stężenie wylotowe rtęci w bioreaktorze zintegrowanym

w bioreaktorze wypełnionym pumeksem doszło do przebiccia złoża (linia 2.) i przerwania procesu bioremediacji, a stężenie rtęci na wylocie osiągnęło wartość 12–14 mg/dm³. W tym samym czasie bioreaktor zintegrowany (linia 3.) pracował nadal stabilnie, zachowując co najmniej 97% zdolność usuwania rtęci ze ścieków. Przejściowy wzrost stężenia na wylocie, widoczny ok. 700. godziny, był stosunkowo niewielki i krótkotrwały. Eksperyment ten wykazał, że bioreaktor zintegrowany umożliwia prowadzenie procesu bioremediacji rtęci w zakresie znacznie wyższych stężeń niż bioreaktor z pumeksem, a dodatkowo jest znacznie bardziej elastyczny, tzn. odporny na nagłe, skokowe zmiany stężenia rtęci w strumieniu wlotowym. W chwili gwałtownego wzrostu stężenia węgiel aktywny sorbuje nadmiar rtęci, pełniąc rolę bufora. Rtęć zgromadzona na powierzchni sorbentu przy skoku stężenia może być stopniowo unieszkodliwiana przez drobnoustroje w czasie, gdy toksyczność przepływającego strumienia cieczy spada. Buforowe, uśredniające działanie węgla aktywnego pozwala zredukować niekorzystny wpływ wahań stężenia na aktywność drobnoustrojów i utrzymać wysoką wydajność bioreaktora nawet w zmiennych warunkach.

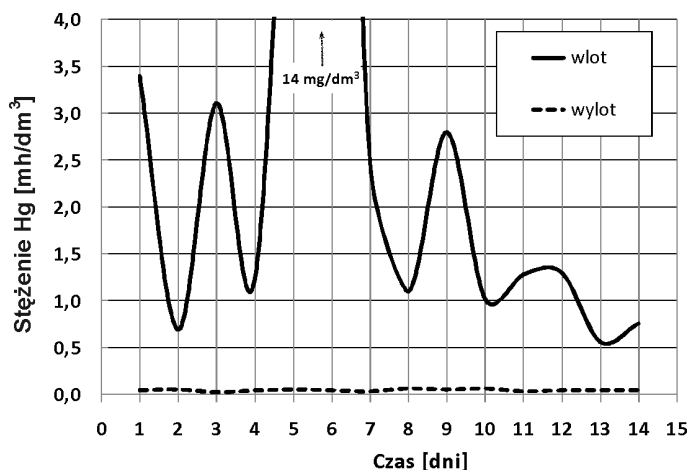
Instalacja przemysłowa do bioremediacji ścieków zawierających rtęć

Wyniki uzyskane w skali laboratoryjnej pozwoliły na zastosowanie zintegrowanej technologii bioremediacji rtęci w rzeczywistych warunkach przemysłowych. Prototypowa instalacja o wydajności 1–4 m³/h została uruchomiona w *Zakładach Azotowych* w Tarnowie-Mościcach i oczyszcza z rtęci ścieki pochodzące z hali elektrolizy chloro-alkali. Budowa instalacji została opisana szczegółowo w pracy [3].

W celu uzyskania danych porównawczych w warunkach przemysłowych instalacja początkowo pracowała w wersji ze złożem pumekсовym, które następnie zostało wymienione na węgiel aktywny. Efekt działania bioreaktora przemysłowego wypełnionego pumeksem i węglem aktywnym przedstawiono odpowiednio na rys. 2 i 3.



Rys. 2. Porównanie stężenia rtęci w ściekach surowych oraz oczyszczonych metodą biologiczną w bioreaktorze ze złożem pumekсовym



Rys. 3. Porównanie stężenia rtęci w ściekach surowych oraz oczyszczonych metodą biologiczną w bioreaktorze zintegrowanym (ze złożem węgla aktywnego)

Oczywiście, w warunkach przemysłowych nie są możliwe swobodne zmiany parametrów procesu, a więc tak szczegółowe badania w całym zakresie ich zmienności, jak w warunkach laboratoryjnych. Jednak już na podstawie przedstawionych wyników można zauważyć, że technologia zintegrowana umożliwia, również w warunkach przemysłowych, uzyskanie większej efektywności bioredukcji rtęci. W bioreaktorze wypełnionym pumeksem skoki stężenia wlotowego do 12–14 mg/dm³ powodowały wzrost stężenia wylotowego do 700–800 µg/dm³, a po zastosowaniu węgla aktywnego stężenie wylotowe nie przekraczało 100 µg/dm³. Można wprawdzie przypuszczać, że po dłuższej pracy instalacji w warunkach dużego stężenia wejściowego Hg złożo węgla może ulec wysyceniu i efektywność oczyszczania ścieków zmniejszy się, jednak ze względu na warunki przemysłowe uzyskanie takich wyników wymaga znacznie dłuższego czasu obserwacji. Obecnie zintegrowana instalacja do bioremediacji rtęci pracuje w *Zakładach Azotowych* w sposób ciągły i całkowicie zastąpiła instalację do chemicznej redukcji rtęci w ściekach metodą hydrazynową.

Wnioski

Zintegrowana technologia bioremediacji rtęci umożliwia skuteczne usuwanie rtęci jonowej ze ścieków, zapewniając co najmniej 98% redukcję zanieczyszczenia, także w warunkach przemysłowych. Technologia ta może z powodzeniem zastąpić inne metody unieszkodliwiania rtęci w ściekach przemysłowych, w szczególności chemiczną metodę hydrazynową.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2009 jako projekt badawczy rozwojowy.

LITERATURA

1. P. Głuszczyk, I. Wagner-Doebler, K. Zakrzewska, S. Ledakowicz: Chem. Proc. Eng. **28**, 909 (2007).
2. P. Głuszczyk, K. Zakrzewska, I. Wagner-Doebler, S. Ledakowicz: Chem. Pap. **62**, nr 3, 232 (2008).
3. P. Głuszczyk, S. Ledakowicz, I. Wagner-Doebler, K. Pińkowski: Przemysł Chemiczny (zgłoszone do druku, maj 2009)