

Andrzej NOWORYTA, Anna TRUSEK-HOŁOWNIA

e-mail: andrzej.noworyta@pwr.wroc.pl

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

Zintegrowany proces mikrobiologicznej degradacji lotnych związków organicznych

Wprowadzenie

Sorpcja jest procesem, który stwarza szerokie możliwości do usuwania lotnych związków organicznych (LZO) z gazów [1]. Wychwycenie danej substancji z gazu przez sorbent stały lub ciekły nie rozwiązuje jednak problemu; sorpcja służy tylko przeniesieniu strumienia danego zanieczyszczenia z fazy gazowej do fazy sorbentu. Aby proces miał znaczenie technologiczne konieczna jest regeneracja sorbentu w celu zawrócenia go do procesu oraz unieszkodliwienie danego zanieczyszczenia w taki sposób, aby zminimalizować skutki jego oddziaływania na środowisko naturalne. Spośród wielu sposobów realizacji tego przedsięwzięcia poczesne miejsce zajmują metody biotechnologiczne, wykorzystujące liczne szczepy mikroorganizmów do degradacji szeregu substancji organicznych [2, 3].

W pracy podjęto badania mające na celu rozpoznanie wykorzystania szczepów bakteryjnych do regeneracji sorbentów stosowanych do usuwania lotnych związków organicznych ze strumienia gazu oraz dla wybranych związków LZO przeprowadzono badania w układzie zintegrowanym.

Idea procesu zintegrowanego

Podstawowym warunkiem umożliwiającym zastosowanie mikrobiologicznej degradacji substancji organicznych jest przeniesienie ich masy do fazy wodnej, albowiem ta faza jest zwykle środowiskiem życia mikroorganizmów. Spośród bardzo szerokiego spektrum lotnych związków organicznych, tylko te o charakterze hydrofilowym mogą być absorbowane w roztworach wodnych. Substancje hydrofobowe muszą być sorbowane w rozpuszczalnikach organicznych lub na sorbentach stałych.

Rozpatrzono dwa sposoby regeneracji sorbentu stałego, tj. wymywanie adsorbatu roztworem płynu hodowlanego z bioreaktora oraz desorpcję przegrzaną parą wodną. W tym ostatnim przypadku, dla substancji źle i słabo rozpuszczalnych w wodzie powstają po kondensacji dwie fazy, co jest korzystne, albowiem umożliwia powtórne wykorzystanie fazy organicznej oraz istotnie zmniejsza strumień danej substancji w fazie wodnej kierowany na biodegradację. W przypadku procesu absorpcji, dla substancji o charakterze hydrofilowym stosowano jako sorbent płyn pochodzący z bioreaktora, a dla substancji źle rozpuszczalnych w wodzie nielotny rozpuszczalnik organiczny. W takim przypadku konieczny był dodatkowy proces ekstrakcji LZO.

Relatywnie niskie stężenie degradowanych substancji w gazie implikuje ich niskie stężenie w fazie wodnej, skutkujące wolnymi szybkościami procesu biodegradacji. W celu intensyfikacji biodegradacji zastosowano bioreaktor membranowy, który pozwala na uzyskanie bardzo wysokiego (ograniczonego jedynie barierą fizjologiczną) stężenia komórek mikroorganizmów, czyniąc ten ważny dla procesu parametr niezależnym parametrem projektowym [4].

Dobór układu badawczego

Dobór sorbentów wiąże się z charakterystyką emitera gazów zanieczyszczonych LZO. Analizując otrzymane charakterystyki emitatorów z obecnie pracujących zakładów przemysłowych stwierdzono, że:

1. strumień gazu zanieczyszczonego jest w przedziale od kilku do kilkunastu tysięcy $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
2. w strumieniu gazu występują (bardzo) niskie stężenia LZO
3. występuje, nieraz bardzo duża, niestabilność zarówno strumienia jak i stężenia LZO

4. obowiązujące normy są bardzo restrykcyjne.

Rozpoznanie równowagi fazowej jest kluczowym elementem determinującym możliwość realizacji oraz efektywność procesów sorpcyjnych. W proponowanej koncepcji technologicznej rozróżniono i opracowano metodę obliczenia lub doświadczalnego wyznaczenia 4 typów równowag [5, 6]:

1. faza gazowa – LZO – faza ciekła. Ten typ równowagi jest istotny dla procesów absorpcji.
2. faza organiczna – LZO – faza wodna. Ta równowaga jest niezbędna do opracowania procesu ekstrakcji LZO do fazy wodnej.
3. faza gazowa – LZO – faza stała. Ten typ równowagi jest istotny dla wariantu procesu ze stałym adsorbentem jako pośrednikiem w przeniesieniu LZO do fazy wodnej.
4. faza stała – LZO – faza wodna. Ta równowaga jest ważna dla procesu desorpcji LZO ze stałego adsorbentu do fazy wodnej.

Punktem wyjścia do badań o charakterze inżyniersko-technologicznym było ustalenie konkretnego LZO i degradującego go szczepu mikroorganizmów. Po wstępnych badaniach nad zdolnością wybranych szczepów bakteryjnych do degradacji szerokiej grupy związków należących do LZO do dalszych badań wytypowano kulturę bakteryjną pochodzącą z zanieczyszczonej związkami organicznymi gleby. Stosując szereg następujących po sobie hodowli wzbogacających z kultury tej rozdzielono dwa czyste szczepy zdolne do rozkładu związków organicznych zdefiniowane jako *Acinetobacter baumannii* i *Acinetobacter lwoffii*. Oba szczepy bardzo dobrze rosły na pożywce Fochta, w skład której na 1 litr wchodzi następujące sole 0,8 g NH_4NO_3 , 0,2 g KH_2PO_4 , 0,8 g K_2HPO_4 , 0,01g CaCl_2 , 0,1g MgSO_4 i 0,01g FeCl_3 , pH 6.5. Jako źródło tlenu zastosowano H_2O_2 .

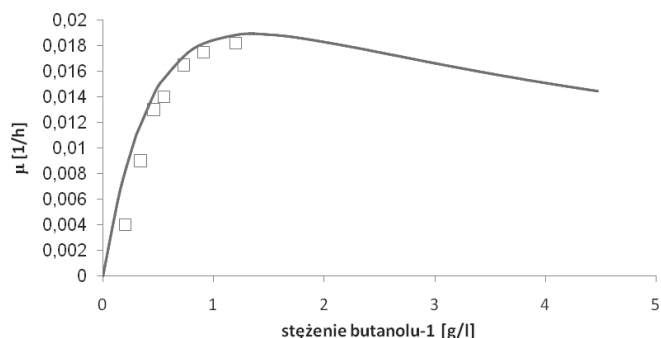
Spośród występujących powszechnie w gazach przemysłowych związków LZO wybrano butanol-1 jako przedstawiciela substancji rozpuszczalnych w wodzie biodegradowanego najefektywniej przez *Acinetobacter lwoffii* i benzen jako przedstawiciela substancji źle rozpuszczalnych w wodzie biodegradowanego najefektywniej przez *Acinetobacter baumannii* oraz sorbenty: węgiel aktywny WG-12, olej siliikonowy 5 cSt oraz płyn hodowlany z bioreaktora.

Kinetyka biodegradacji

Kinetykę wzrostu mikroorganizmów wstępnie wyznaczono w hodowlach okresowych, w wytrząsanych, termostatowanych kolbach wypełnionych w pełni medium hodowlanym. W procesie degradacji butanolu-1 zaobserwowano inhibicję substratową, stąd do opisu kinetyki wykorzystano równanie *Yamane* [7], dla którego stałe ($\mu_{\max} = 0,065 \text{ h}^{-1}$, $K_S = 1,303 \text{ g l}^{-1}$, $K_I = 0,89 \text{ g l}^{-1}$, $n = 1,65$) wyznaczono za pomocą programu *PolyMath*.

Kinetyka wyznaczona w okresowym trybie pracy została zweryfikowana w systemie ciągłym prowadzonym w bioreaktorze *BioFlo III* (*New Brunswick Scientific Edison*). Do bioreaktora o objętości roboczej 2,7 litra dozowano r-r butanolu-1 o stężeniu 4 g l^{-1} zawierający H_2O_2 o stężeniu 0,02 % v/v. Czas przebywania w poszczególnych eksperymentach wynosił 50–250 h. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 1. Z zasad inżynierii reaktorów wynika, że stan ustalony można uzyskać jedynie na ramieniu wznoszącym krzywej kinetycznej [8]. Pozwala to na uproszczenie równania kinetycznego do postaci równania *Monoda* [9], do którego wartości stałych wyniosły $\mu_{\max} = 0,048 \text{ h}^{-1}$, $K_S = 1,38 \text{ g l}^{-1}$, przy czym stosowność tego równania jest dla stężenia butanolu-1 mniejszego niż $1,2 \text{ g/l}$.

Analogiczne badania, prowadzące do ustalenia równania kinetycznego przeprowadzono dla benzenu i opisano w artykule [10].

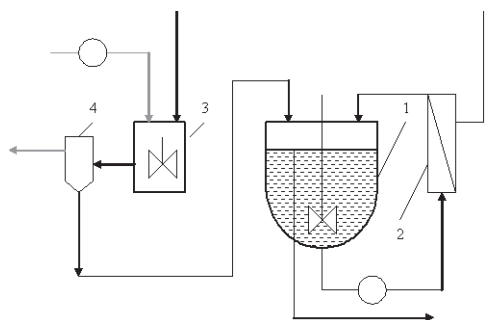


Rys. 1. Kinetyka biodegradacji butanolu-1 przez szczep *Acinetobacter lwoffi* w 30°C (punkty-wartości uzyskane z hodowli ciągłych, linia-równanie Yamane z wartościami stałych z hodowli okresowej)

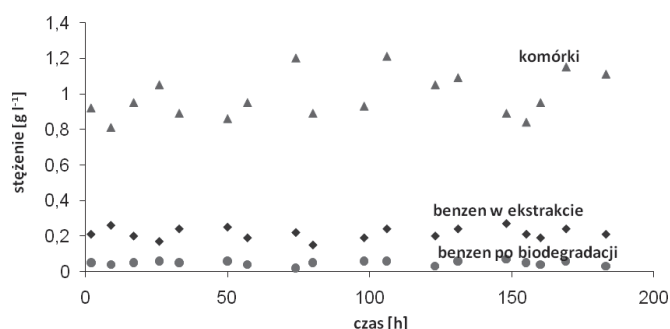
Niskie wartości właściwej szybkości wzrostu uzyskane zarówno dla butanolu-1, jak i benzenu wymagałyby wielkogabarytowych bioreaktorów. W celu zmniejszenia ich objętości we wszystkich rozpatrywanych wariantach procesu zastosowano bioreaktor membranowy, którego charakterystykę przedstawiono w literaturze [11].

Proces zintegrowany regeneracji sorbentów i biodegradacji

Proces regeneracji oleju silikonowego prowadzono w aparaturze przedstawionej schematycznie na rys. 2. Pomimo, że badania wykazały brak negatywnego wpływu oleju silikonowego na komórki stosowanego mikroorganizmu zdecydowano się na kierowanie do ekstraktora roztworu pozbawionego komórek (permeatu z modułu membranowego). Przykładowy przebieg uzyskanych w procesie stężeń przedstawiono na rys. 3.

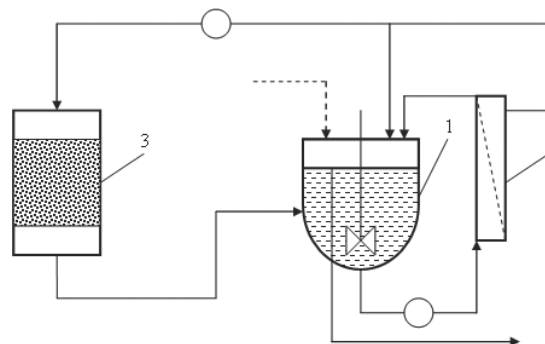


Rys. 2. Schemat instalacji do weryfikacji zintegrowanego procesu ekstrakcji z sorbentu organicznego i biodegradacji. 1 – bioreaktor, 2 – moduł mikrofiltracyjny, 3 – ekstraktor, 4 – separator

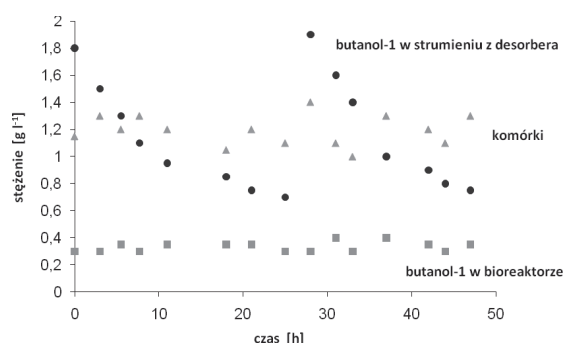


Rys. 3. Stężenia uzyskane w zintegrowanym procesie regeneracji oleju silikonowego i biodegradacji. Objętość bioreaktora 2,5 l, objętość ekstraktora 1,5 l, strumień oleju 0,083 l·h⁻¹, strumień roztworu pożywki 0,29 l·h⁻¹, stężenie benzenu w oleju 59,5 g·l⁻¹. Oczekiwane stężenia: benzenu po biodegradacji 0,04 g·l⁻¹, komórek 1,03 g·l⁻¹

Proces regeneracji adsorbentu roztworem pożywki przeprowadzono w układzie przedstawionym na rys. 4. Rys. 5 prezentuje zaś przykładowy przebieg stężeń komórek i butanolu-1. Ze względu na krótki czas regeneracji złoża, po 26 godzinach do obiegu podłączono drugie identycznie przygotowane złożo adsorbentu. Stopień regeneracji złoża uzyskany w prezentowanym eksperymencie wynosi 0,58. Tak zregenerowane złożo wymaga jeszcze wysuszenia.



Rys. 4. Schemat instalacji do weryfikacji zintegrowanego procesu regeneracji adsorbentu roztworem pożywki z procesem biodegradacji: 1 – bioreaktor, 2 – moduł mikrofiltracyjny, 3 – kolumna sorpcyjna



Rys. 5. Przebieg stężeń podczas weryfikacji zintegrowanego procesu regeneracji adsorbentu z butanolu-1 i procesu biodegradacji. Pojemność bioreaktora wynosiła 2,5 l, strumień roztworu pożywki 0,18 l·h⁻¹, początkowe stężenie adsorbentu 0,21 g·g⁻¹, czas przebywania w desorberze 0,36 h

Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Zintegrowany proces sorpcji LZO oraz mikrobiologicznej regeneracji sorbentu jest możliwy, szczególnie korzystny dla hydrofilowych lotnych związków organicznych;
2. Na wybór metody sorpcji danego związku organicznego istotny wpływ ma stężenie i strumień oczyszczanego gazu oraz stabilność tych parametrów;
3. Ze względu na niską wartość szybkości biodegradacji celem jest zastosowanie bioreaktora membranowego, jako sposobu na istotne zwiększenie stężenia komórek w strefie reakcji oraz łatwą regulację ich stężenia w układzie;
4. Doświadczalnie potwierdzono możliwość regeneracji sorbentów ciekłych i stałych przy wykorzystaniu biodegradacji, niemniej ze względu na wskaźniki technologiczne i procesowe uzyskane wyniki pozwalają na rekomendowanie procesu:
 - absorpcji w roztworze pożywki dla substancji dobrze i średnio rozpuszczalnych w wodzie oraz w miarę stabilnej ich emisji
 - adsorpcji z regeneracją parą wodną przegrzaną dla substancji źle rozpuszczalnych, niezależnie od stabilności emitera oraz dobrze rozpuszczalnych przy niestabilnym emiterze.

LITERATURA

- [1] V. S. Engleman: Metal Finishing **98**, nr 6, 433 (2000).
- [2] M. C. Tomei, M. C. Annesini, S. Rita, A. J. Daugulis: Appl. Microbiol. Biotechnol. **80**, 1105 (2008).
- [3] Y. Veeranagouda, M. H. Vijaykumar, K. Patil, A. S. Nayak, T. B. Karegoudar: Intern. Biodet. Biodegr. **57**, 186 (2006).
- [4] A. Trusek-Holownia: Desalination **221**, 552 (2008).
- [5] A. Kozioł: Fluid Phase Equil. **263**, 18 (2008).
- [6] R. Wiśniewski, A. Kozioł: Chem. Process Eng. **28**, 747 (2007).
- [7] T. Bugg: Appl. Env. Microbiol. **66**, nr 12, 5387 (2000).
- [8] B. Tabiś, J. Malik: Chem. Eng. J. **70**, nr 3, 179 (1998).
- [9] J. Monod: Ann. Rev. Microbiol. **3**, 371 (1979).
- [10] A. Trusek-Holownia, A. Noworyta: Inż. Ap. Chem. **49**, nr 4, 85 (2010).
- [11] A. Trusek-Holownia: Desalination Wat. Treatment (2010).