

Anna TRUSEK-HOŁOWNIA, Andrzej NOWORYTA

e-mail: anna.trusek-holownia@pwr.wroc.pl

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

## Biologiczne oczyszczanie rozcieńczonych ścieków przemysłowych intensyfikowane technikami membranowymi

### Wprowadzenie

W czasach, gdy troska o środowisko naturalne jest sprawą ogólnoswiatową, metody biologiczne wykorzystujące naturalne zdolności mikroorganizmów do przetwarzania węgla zawartego w szkodliwych związkach w materiał budulcowy są szczególnie atrakcyjne. Jest to najbardziej naturalny obieg materii w przyrodzie.

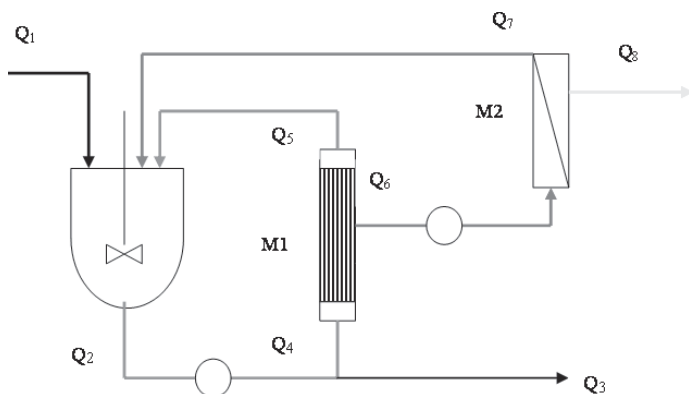
Jednak mikroorganizmy są dość wrażliwe na wysokie stężenie ksenobiotyków (substratów wprowadzonych do środowiska na skutek działalności człowieka), stąd często kinetyka wzrostu na tych związkach przebiega z inhibicją substratową [1, 2].

W przypadku mikroorganizmów wykorzystujących jako substrat związki z grupy BTEX sprawa jest jeszcze bardziej skomplikowana:

1. Związki te charakteryzują się niską lub bardzo niską rozpuszczalnością w wodzie ( $c_{\text{nasytowania}} < 1,5 \text{ g/l}$ ), co jest jednoznaczne z występowaniem wąskiego zakresu stężenia substratu w reaktorze;
2. Właściwa szybkość wzrostu  $\mu$  (wynikająca m.in. z punktu 1.) jest bardzo mała, rzędu  $10^{-2} \text{ h}^{-1}$  [3, 4] w konsekwencji czego czasy przebywania w reaktorze są bardzo długie; narzuca to potrzebę intensyfikacji procesu np. poprzez zagęszczenie biomasy [5];
3. Pomimo bardzo niskiego zakresu stężeń występujących w reaktorze, a co tym idzie i w strumieniu go opuszczającym, stężenia te wielokrotnie przekraczają stężenia określone normami – narzuca to konieczność występowania za strefą reakcji jeszcze jednego węzła separacyjnego.

### Idea procesu zintegrowanego

Do rozwiązania problemu doprowadzenia ścieków zanieczyszczonych związkami z grupy BTEX do wymaganego normami poziomu zaproponowano powiązanie strefy biodegradacji z dwoma modułami membranowymi (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat układu zintegrowanego-bioreaktora z dwoma węzłami separacji membranowej

Pierwszy z modułów (M1) – mikrofiltracyjny służy zatrzymaniu komórek a w konsekwencji podniesieniu stężenia aktywnej biomasy w strefie reakcji. Jak przedstawiono w literaturze [5] już poprzez kilkukrotny wzrost stężenia komórek znacznemu zwiększeniu ulega stopień przekształcenia substratu a intensyfikacja ta jest szczególnie silna dla surowca rozcieńczonego.

Zadaniem drugiego z modułów (M2) nanofiltrycyjnego lub do odwróconej osmozy jest „doczyszczanie” wychodzącego z bioreaktora

strumienia do poziomu wymaganego normami. Z uwagi na wysoką selektywność takich modułów, uzyskiwany w nich strumień permeatu jest całkowicie wolny od toksycznej substancji, która w strumieniu retenta- tu zostaje zawrócona do strefy bioreakcji. W ten sposób, można w reaktorze podnieść stężenie substratu do wartości powyżej stężenia w strumieniu zasilającym, co w pewnym zakresie stężeń wynikającym z kinetyki wzrostu może intensyfikować szybkość przemiany substratu [6]. Należy tu zwrócić szczególną uwagę na obszar inhibicji substrato- wej oraz na stężenie rozpuszczalności danego związku.

### Materiały i metody

Proces biodegradacji benzenu prowadzono z udziałem szczepu bak- teryjnego wyizolowanego z zanieczyszczonej BTEX gleby zdefiniowa- nego jako *Acinetobacter baumannii* (Rys. 2).



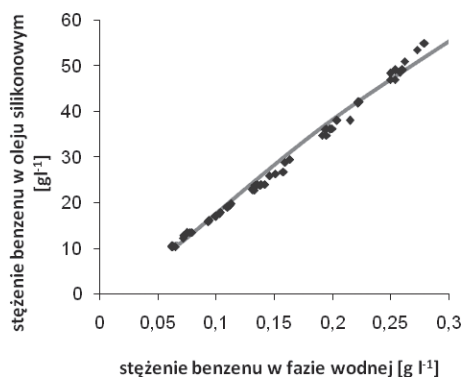
Rys. 2. Bakterie *Acinetobacter baumannii*

Jako pożywkę mineralną zastosowano roztwór o składzie na 1 litr: 0,8 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 0,2 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,8 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0,01 g  $\text{CaCl}_2$ , 0,1 g  $\text{MgSO}_4$  i 0,01 g  $\text{FeCl}_3$ , pH 6,5. Najszybszy wzrost szczepu zaobserwowano przy  $24^\circ\text{C}$ . Rodzaj *Acinetobacter* posiada aparat enzymatyczny umożliwiający rozkład  $\text{H}_2\text{O}_2$  do tlenu cząsteczkowego, co jest bardzo cenną właściwością przy biodegradacji lotnych substancji. Pozwala ona na wykorzystanie go jako jedyne źródła tlenu, eliminując tym samym możliwość desorpcji substancji do strumienia powietrza, która jak wskazują dane literaturowe, może dochodzić do 30 % masy początkowej przy klasycznym napowietrzaniu układu [7]. Najintensywniejszy wzrost stosowa- nych bakterii zaobserwowano przy stężeniu  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,02–0,03%, stąd w dalszych badaniach stosowano 0,02% v/v.

Kinetykę wzrostu mikroorganizmów wstępnie wyznaczono w hodowlach okresowych, w wytrząsanych, termostatowanych kolbach w pełni wypełnionych układem reakcyjnym. Ze względu na bardzo niską rozpuszczalność substratu zastosowano układ z ciągłym dozowa- niem substratu poprzez jego ekstrakcję z oleju silikonowego. Stosunek faz: medium hodowlane – olej silikonowy wynosił 9,25:1 v/v. Obroty wytrząsarki ustawiono na 240 rpm. Różne stężenie benzenu w oleju silikonowym zapewniało różne stężenie początkowe benzenu w fazie reakcyjnej. Podczas całego okresu trwania eksperymentu układ pozostawał w stanie równowagi ekstrakcyjnej (Rys. 3).

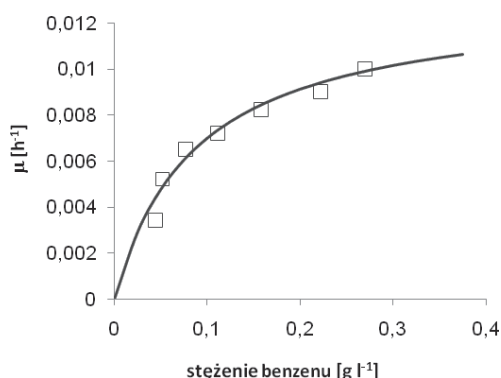
Stosowane początkowe stężenie benzenu w oleju silikonowym wy- nosiło 10,1–98,4  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , co przy współczynniku podziału w tym zakre- sie stężeń równym 178–201, odpowiadało stężeniu benzenu w fazie wodnej 0,057–0,49  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Dla stężeń wyższych niż 0,3  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  komórki nie wchodziły w fazę wzrostu logarytmicznego pomimo bardzo długiej (24-dniowej) inkubacji. W zakresie, w którym komórki rosły uzyska-

no zależność, dającą się opisać równaniem *Monoda* [8], a wyliczone na podstawie punktów eksperymentalnych wartości stałych wyniosły:  $\mu_{\max} = 0,0131 \text{ h}^{-1}$ ,  $K_S = 0,0873 \text{ g l}^{-1}$ .



Rys. 3. Zależność między stężeniem benzenu w fazach podczas prowadzenia procesu biodegradacji (linia ciągła – równowaga ekstrakcyjna, punkty – wartości zmierzone podczas procesu okresowego)

Otrzymane wartości stałych kinetycznych zostały zweryfikowane w procesie ciągłym prowadzonym w bioreaktorze BioFlo III (*New Brunswick Scientific Edison*) przy dozowaniu roztworu zawierającego benzen o stężeniu  $0,8 \text{ g l}^{-1}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  o stężeniu  $0,02 \text{ \% v/v}$ . Czas przebywania w poszczególnych eksperymentach wynosił 108–272 h. Wyniki uzyskane w hodowli ciągłej bardzo dobrze zweryfikowały wyniki hodowli okresowej (Rys. 4).



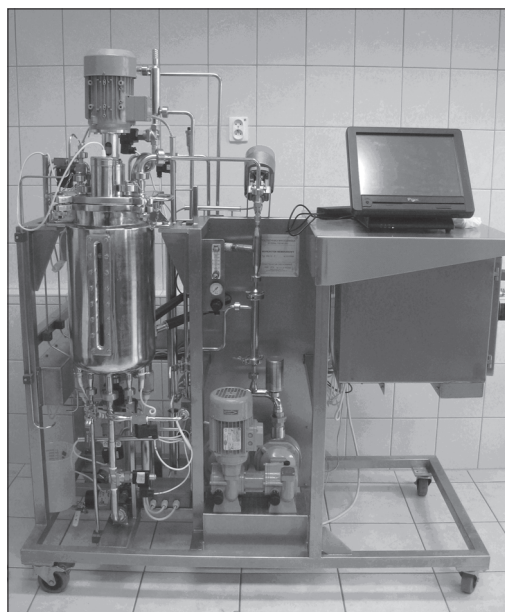
Rys. 4. Kinetyka biodegradacji benzenu przez szczep *Acinetobacter baumannii* w  $24^\circ\text{C}$  (punkty – wartości uzyskane z hodowli ciągłych, linia – równanie *Monoda* z wartościami stałych z hodowli okresowej)

Z uwagi na bardzo niskie wartości właściwej szybkości wzrostu mikroorganizmów istnieje konieczność intensyfikacji takiego procesu np. poprzez podniesienie stężenia biomasy. Do tego celu zastosowano moduł membranowy z wielokanałową rurkową membraną ceramiczną (TAMI) –  $d_{\text{porów}} = 0,022 \text{ }\mu\text{m}$ , w pełni zatrzymującą biomasę bakteryjną. Badania prowadzono w bioreaktorze własnej konstrukcji (Rys. 5) o objętości roboczej 5–14 litrów wyposażonym w system płukania wstecznego. Stosownie do tych objętości i dozowanych strumieni do układu dołączano membranę ceramiczną o powierzchni  $0,00236\text{--}0,013 \text{ m}^2$ .

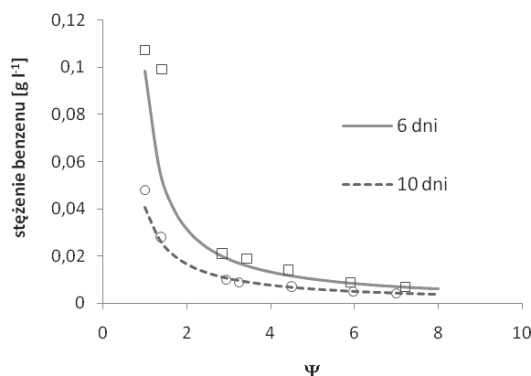
Do opisu biodegradacji w bioreaktorze membranowym wykorzystano opracowany model układu zawierającego moduł membranowy zintegrowany z reaktorem mieszalnikowym [5], którego podstawowym parametrem jest współczynnik podziału strumieni  $\Psi$  – równ. (1).

$$\Psi = \frac{Q_3 + Q_6}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_3} \quad (1)$$

Dziedzina współczynnika  $\Psi$  jest zakres  $\langle 1, \infty \rangle$ , przy czym wartość 1 odpowiada klasycznemu przepływowemu bioreaktorowi mikrobiologicznemu, zaś im wartość ta jest wyższa, tym w danych warunkach dzięki zastosowanej membranę, uzyskiwane jest wyższe stężenie biomasy w reaktorze, a co za tym idzie przy danym  $\tau$  niższe stężenie substratu w strumieniu opuszczającym strefę bioreaktora (Rys. 6).



Rys. 5. Bioreaktor membranowy – konstrukcja własna, wykonanie INSS-Pol



Rys. 6. Intensyfikacja procesu biodegradacji benzenu w bioreaktorze membranowym (linia ciągła – wartości modelowe [5], punkty – wartości doświadczalne)

## WNIOSKI

Zgodnie z oczekiwaniami poprzez kilkukrotne zagęszczenie biomasy ( $\Psi = 5\text{--}7$ ), przy realnych (kilkudniowych) czasach przebywania udało się znacząco zmniejszyć stężenie benzenu w strumieniu opuszczającym układ biodegradacji. Dalsze zagęszczenie, jak też wydłużenie czasu przebywania nie przynosi już tak wymiernych korzyści. Stężenie to nie spełnia jednak wymogów określonych normami [9], przekraczając wartość dopuszczalnego stężenia nawet o kilka rzędów. Stąd też niezbędne jest podjęcie kroków mających za zadanie doczyszczanie otrzymanego po biodegradacji strumienia. Jest to możliwe poprzez zastosowanie RO lub NF, w których dzięki wcześniejszemu obniżeniu stężenia w wyniku biodegradacji realne jest uzyskanie współczynnika zatrzymania rzędu 100–300.

## LITERATURA

- [1] H. Shim H., S. Yang: J. Biotechnol., **67**, 99 (1999).
- [2] M. C. Tomei, M. C. Annesini, S. Rita, A. J. Daugulis: Appl. Microbiol. Biotechnol. **80**, 1105 (2008).
- [3] T. Hamed, E. Bayraktar, U. Mehmetoglu: Biochem. Eng. J. **19**, 137 (2004).
- [4] L. Collins, A. Daugulis: Appl. Microbiol. Biotechnol.: **52**, 354 (1999).
- [5] A. Trusek-Holownia: Desalination **221**, 552 (2008).
- [6] A. Trusek-Holownia: Chem. Proc. Eng. **28**, 1179 (2007).
- [7] S. Fiorenza, C. H. Ward: J. Ind. Microbiol. Biotechnol. **18**, 140 (1997).
- [8] J. Monod: Ann. Rev. Microbiol. **3**, 371 (1979).
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24.07.2006.