

Andrzej NOWORYTA, Anna TRUSEK-HOŁOWNIA

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

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

Mikrobiologiczny bioreaktor membranowy z retencją substratu

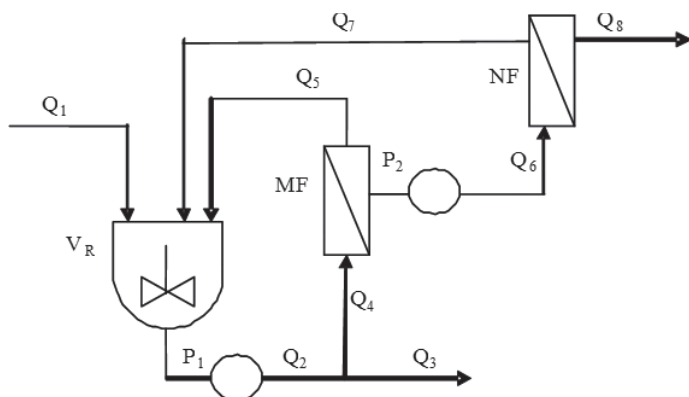
Wprowadzenie

Podstawowym zadaniem mikrobiologicznego bioreaktora membranowego jest kontrolowane zatrzymanie komórek mikroorganizmów w strefie reakcji. Uzyskane w ten sposób wyższe ich stężenie pociąga za sobą nawet wielokrotne zwiększenie szybkości zachodzącej przemiany mikrobiologicznej [Trusek-Hołownia, 2011]. Tego typu zastosowanie bioreaktora membranowego jest, jak dotychczas, dominujące [Albert *in in.*, 2007; Buttiglier *in in.*, 2005; Germain *in in.*, 2007].

Z drugiej strony, stosując nomenklaturę typową dla inżynierii reaktorów, przemiana mikrobiologiczna jest typową reakcją rzędu drugiego; jej kinetyka zależy również od stężenia substratu limitującego daną przemianę mikrobiologiczną. Zatem, jeśli za pomocą technik wykorzystywanych w inżynierii chemicznej udało się wpłynąć na stężenie substratu w strefie reakcji, można uzyskać dodatkowy asumpt do zwiększenia zarówno szybkości procesu jak i przereagowania substratu. Możliwości takie dają techniki separacji membranowej, w których z założenia prowadzi się rozdział na poziomie molekularnym.

Idea bioreaktora z retencją substratu

W mikrobiologicznym bioreaktorze z retencją substratu zatrzymane w strefie reakcji powinny być zarówno komórki mikroorganizmów jak i cząsteczki substratu. Teoretycznie można tego dokonać za pomocą jednej odpowiednio dobranej membrany (o niskiej wartości współczynnika odcięcia), jednakże ze względu na odmienny mechanizm zachodzących procesów i związane z tym inne warunki ich prowadzenia, korzystniej jest zastosować dwie membrany o odpowiednio dobranych właściwościach. O ile dobór membrany mikrofiltracyjnej, zatrzymującej komórki mikroorganizmów nie stanowi większego problemu, o tyle przed drugą membraną stawiany jest ważny warunek. Ma ona bowiem zatrzymywać cząsteczki substratu ale, co wynika z warunku stacjonarności procesu, musi być przepuszczalna dla wszystkich innych składników mieszaniny reakcyjnej, w tym produktów metabolizmu. Stąd też najczęściej tego rodzaju bioreaktor stosowany jest w procesach rozkładu dużych cząstek (np. biopolimerów) oraz w procesach biodegradacji związków, dla których obowiązują bardzo restrykcyjne normy i strumień wychodzący z bioreaktora musi zostać podczyszczony.



Rys. 1. Schemat mikrobiologicznego bioreaktora membranowego z retencją substratu

Na rys. 1 przedstawiono przykładowe rozwiązanie rozpatrywanego bioreaktora, wykorzystującego proces mikrofiltracji do zatrzymania komórek mikroorganizmów oraz proces nanofiltracji lub odwróconej

osmozy do zatrzymania cząstek substratu. Składa się on z dwóch sprzężonych ze sobą obiegów. Pierwszy z nich obejmuje bioreaktor i moduł mikrofiltracyjny, co odpowiada klasycznemu mikrobiologicznemu bioreaktorowi membranowemu. Z reguły stosowany moduł mikrofiltracyjny w pełni zatrzymuje komórki, a nie zatrzymuje cząstek substratu, zatem $c_2 = c_4 = c_6$. Z bilansu komórek mikroorganizmów wynika zależność:

$$\tau = \frac{V_R}{Q_1} = \frac{1}{\mu\psi} \quad (1)$$

gdzie:

$$\psi = \frac{Q_1}{Q_3} \quad (2)$$

Drugi obieg obejmuje moduł nanofiltracyjny, do którego za pomocą pompy P_2 podaje się permeat z modułu mikrofiltracyjnego. Z bilansu modułu nanofiltracyjnego wynika zależność:

$$\frac{Q_6}{Q_8} = \frac{R_S c_8}{c_8 - (1 - R_S) c_6} \quad (3)$$

gdzie:

$$R_S = 1 - \frac{c_8}{c_6} \quad (4)$$

Jak w każdym mikrobiologicznym bioreaktorze membranowym instalację opuszczają dwa strumienie, tj. strumień permeatu (Q_8) równy:

$$Q_8 = Q_1 - \frac{\psi - 1}{\psi} \quad (5)$$

oraz strumień upustu nadmiarowej biomasy (Q_3).

Do pełnego opisu rozpatrywanego bioreaktora konieczna jest znajomość równania kinetycznego zachodzącego w nim procesu. Ogólnie można go zapisać w postaci:

$$\mu = k f(c_2) \quad (6)$$

Dla założonego stężenia substratu w permeacie z modułu nanofiltracyjnego można z równ. (4) wyznaczyć jego stężenie w strefie reakcji, a na tej podstawie wartość μ (6) i pojemność bioreaktora (1). Dla założonego czasu przebywania w bioreaktorze można wyznaczyć wartość właściwej szybkości wzrostu (1), a następnie stężenia substratu w strefie reakcji i w permeacie opuszczającym moduł nanofiltracji.

Biodegradacja składników ścieków przemysłowych

Jak już wspomniano, proponowany wielofunkcyjny bioreaktor może znaleźć zastosowanie w procesie biodegradacji organicznych składników ścieków przemysłowych. W takim procesie restrykcyjnymi normami wymagane jest bardzo niskie stężenie danego zanieczyszczenia organicznego w strumieniu opuszczającym instalację. Ponieważ w procesach mikrobiologicznych przeważnie stosuje się reaktory mieszalnikowe, stężenie na wyjściu jest tożsame ze stężeniem w strefie reakcji. Wymagane normami stężenie zwiększyłoby bardzo istotnie, ze względów kinetycznych, pojemność bioreaktora – o ile w ogóle proces zachodziłby przy tak niskim stężeniu substratu. Proponowany (Rys. 1) bioreaktor zwiększa wartość stężenia substratu w strefie bioreaktorowej w stosunku do stężenia w strumieniu opuszczającym układ. Przykładowo, dla $R_S = 0,9$ stosunek tych stężeń wynosi ok. 10. Maksymalizacja wartości współczynnika zatrzymania substratu bardzo istotnie zwiększa ten stosunek, a tym samym intensyfikuje rozważany proces. Jest zatem oczywiste, że zastosowanie odpowiednio selektywnej membrany będzie miało decydujący wpływ na efektywność tego procesu.

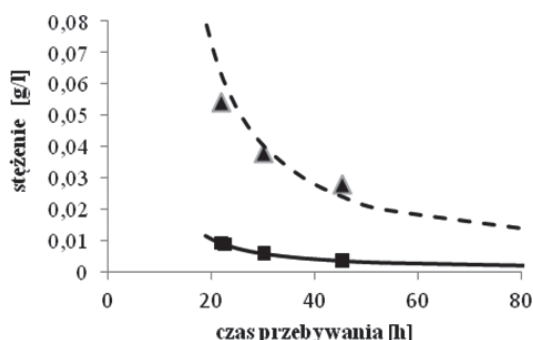
Przeprowadzono badania dla silnie szkodliwych zanieczyszczeń ścieków przemysłowych, jakimi jest grupa związków BTEX. Poniżej przedstawiono wybrane wyniki uzyskane dla procesu biodegradacji toluenu prowadzonego przez szczep *Pseudomonas fluorescens*. Zastosowano pożywkę mineralną o składzie: KNO_3 1 g/l, K_2HPO_4 1 g/l, KH_2PO_4 1 g/l, NaCl 1 g/l, MgSO_4 1 g/l, CaCl_2 0,02 g/l, FeCl_3 0,001 g/l. Źródłem tlenu było H_2O_2 o stężeniu 124 $\mu\text{l/l}$ pożywki. Stężenie benzenu w strumieniu zasilania wynosiło 0,05–0,2 g/l. Analizy stężenia substratów dokonywano na chromatografii gazowej SHIMADZU GC-2014 wyposażonym w detektor jonizacyjno-płomieniowy. Dla takich warunków równanie kinetyczne przyjmuje postać:

$$\mu = \frac{0,022c}{0,122 + c} \quad (7)$$

Równanie to ważne jest dla stężeń toluenu poniżej 0,15 g/l. Powyżej tego stężenia występuje inhibicja substratowa.

Do separacji komórek mikroorganizmów zastosowano mikrofiltracyjną membranę ceramiczną o porach 0,14 μm (TAMI), która zapewniała całkowite ich zatrzymanie. Natomiast do separacji cząstek toluenu zastosowano membranę Nanomax 95 firmy Millipore. Badania z udziałem membrany nanofiltracyjnej przeprowadzono w temperaturze 30°C, w zakresie ciśnienia od 1,0 do 3,5 MPa, dla stężeń roztworu toluenu od 0,01 do 0,42 [g/l]. Strumień permeatu wzrastał praktycznie liniowo ze wzrostem ciśnienia transmembranowego i był zawarty w przedziale 11–35 $\text{litr/m}^2\cdot\text{h}$. Współczynnik zatrzymania toluenu w badanym zakresie parametrów praktycznie nie zależał ani od ciśnienia ani od stężenia retentatu i wahał się w granicach 0,84–0,87.

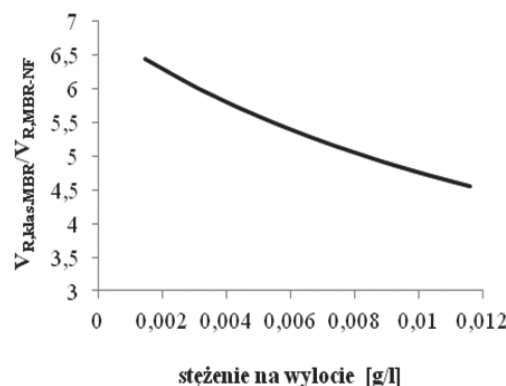
Zbudowano aparaturę przedstawioną schematycznie na rys. 1 i przeprowadzono eksperymenty weryfikujące opracowaną metodę obliczania proponowanego bioreaktora. Uzyskane wartości porównano z wartościami uzyskiwanymi dla klasycznego mikrobiologicznego bioreaktora membranowego (bez membrany nanofiltracyjnej). Stężenie toluenu w strumieniu zasilającym wynosiło 0,085 g/l, współczynnik podziału strumienia $\Psi = 6,1$. Konieczność zastosowania stosunkowo wysokiej wartości współczynnika podziału wynikała z niskiej wartości współczynnika wydajności biomasy oraz niskich wartości stężenia toluenu w strumieniu zasilania. Na rys. 2 przedstawiono wartości stężeń toluenu w strefie reakcji oraz w strumieniu wyprowadzonym z instalacji w zależności od czasu przebywania w strefie reakcji. Linie przedstawiają wartości uzyskane z równań opisujących rozpatrywany bioreaktor, natomiast punkty – wartości doświadczalne.



Rys. 2. Układ zintegrowany z NF - zależność stężenia toluenu od czasu przebywania w bioreaktorze, linia ciągła – stężenie w permeacie, linia przerywana – stężenie w strefie reakcji

Na rys. 3 przedstawiono, ile wynosi stosunek pojemności bioreaktora w układzie bez retencji substratu do tej pojemności w układzie z membraną NF o $R_S = 0,9$ w zależności od wymaganego stężenia w strumieniu opuszczającym instalację. Jak widać zmiany te są bardzo istotne. Jest to ważne dla ekonomiki tego typu procesów, albowiem jak pokazano w pracy [Trusek-Hołownia, 2012] koszt bioreaktora stanowi naj-

wiekszy składnik kosztów instalacji do procesu biodegradacji. Podobne zależności uzyskano dla biodegradacji benzenu oraz mieszaniny benzenu i toluenu.



Rys. 3. Zmiana pojemności bioreaktora w funkcji stężenia w strumieniu wylotowym w klasycznym MBM w stosunku do układu zawierającego dodatkowo moduł NF

Wnioski

Przeprowadzona analiza modelowa podparta uzyskanymi wynikami badań pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

- zastosowanie modułu NF/RO zatrzymującego substrat zwracany do bioreaktora pozwala na otrzymanie wymaganych normami strumieni opuszczających instalację przy relatywnie krótkich czasach przebywania;
- największy wpływ na skrócenie czasu przebywania w bioreaktorze w układzie zintegrowanym MBM+NF ma nie wartość Ψ , lecz wartość współczynnika zatrzymania substratu;
- zgodnie z równaniem (4) stosunek stężeń w strumieniu permeatu do strefy reakcji przyjmuje wartość stałą, natomiast ich różnica zwiększa się ze wzrostem stężenia.

Oznaczenia

- c – stężenie [g/l]
- k – stała
- Q – strumień objętości [l/h]
- R_S – współczynnik zatrzymania substratu
- V_R – pojemność bioreaktora [l]
- τ – czas przebywania [h]
- μ – właściwa szybkość wzrostu [1/h]
- Ψ – współczynnik podziału strumieni

LITERATURA

- Alberti F., Bienati B., Bottino A., Capanelli G., Comite A., Ferrari F., Firpo R., 2007. Hydrocarbon removal from industrial wastewater by hollow-fibre membrane bioreactors. *Desalination* 204, nr 1-3, 24-32. DOI: 10.1016/j.desal.2006.05.010
- Buttiglieri G., Malpei F., Daverio E., Melchiori M., Nieman H., Ligthart J., 2005. Denitrification of drinking water sources by advanced biological treatment using a membrane bioreactor. *Desalination* 178, nr 1-3, 211-218. DOI: 10.1016/j.desal.2004.11.038
- Germain E., Nelles F., Drews A., Pearce P., Kraume M., Reid E., Judd S., Stephenson T. 2007. Biomass effect on oxygen transfer in membrane bioreactors. *Wat. Res.* 41, 1038-1042. DOI: 10.1016/j.watres.2006.10.020
- Trusek-Hołownia A., 2011. *Membrane Bioreactors – Models for Bioprocesses Design*, Desalination Publication, USA
- Trusek – Hołownia A., Noworyta A., 2012. Charakterystyka bioreaktora mikrobiologicznego zintegrowanego z ciśnieniowymi technikami membranowymi. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* (w druku)

Pracę wykonano w ramach grantu NN 209414739.