

ANDRZEJ NOWORYTA*

WPŁYW NIEUSTALONYCH WARUNKÓW PROCESU
NA KONSTRUKCJĘ MIKROBIOLOGICZNEGO
BIOREAKTORA MEMBRANOWEGO

AN INFLUENCE OF UNSTEADY-STATE CONDITIONS
FOR DESIGN OF MICROBIAL MEMBRANE
BIOREACTOR

Streszczenie

W artykule przedstawiono możliwość wykorzystania płukania zwrotnego w bioreaktorze membranowym do usuwania z powierzchni membrany biofilmu utworzonego z komórek mikroorganizmów. Zaproponowano sposób utrzymywania stałej objętości układu reakcyjnego oraz wyprowadzania nadmiaru cieczy stosowanej jako medium płuczące. Wykorzystano naturalną zdolność układu do samoregulacji do utrzymywania stężeń w przedziale wartości pozwalającym na traktowanie warunków panujących w procesie jako pseudo stacjonarne.

Słowa kluczowe: mikrobiologiczny bioreaktor membranowy, płukanie zwrotne, stan nieustalony

Abstract

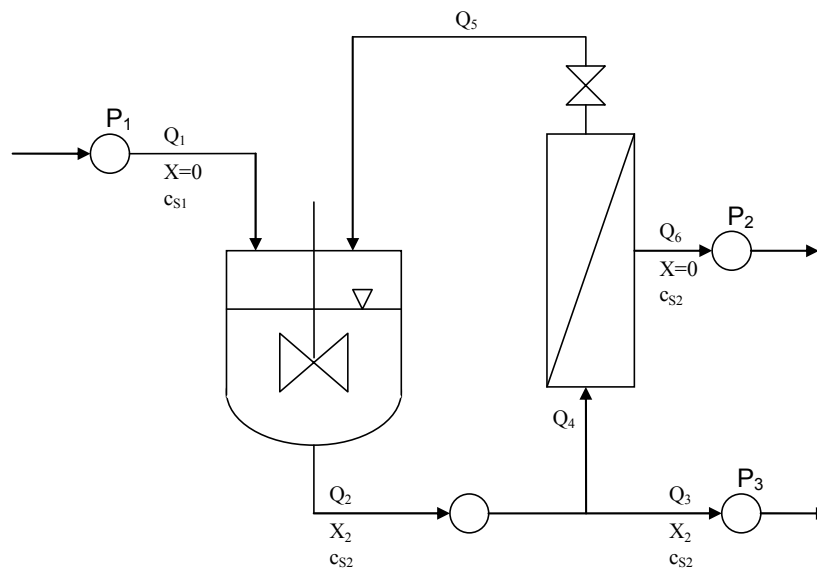
The back flushing technique was used in membrane bioreactor to remove microbiological cells biofilm from the surface of a membrane. The means to preserve constant volume of the reaction system and to lead out the excess rinsing fluid were proposed. The natural self-regulation ability of the system was used to maintain concentrations in the spectrum that allowed assumption of pseudo-stationary conditions.

Keywords: microbial membrane bioreactor, back flushing, unsteady-state conditions

* Prof. dr hab. inż. Andrzej Noworyta,
Zakład Procesów Chemicznych i Biochemicznych, Politechnika Wroclawska.

1. Wstęp

Przemiany mikrobiologiczne prowadzone na skalę technologiczną otwierają bardzo szeroki obszar możliwych zastosowań w procesach syntezy złożonych specyfików. Łagodne warunki prowadzenia procesu, wysoka selektywność oraz stosunkowo tani biokatalizator, którym są komórki mikroorganizmów czynią biotechnologię coraz bardziej konkurencyjną w stosunku do klasycznych syntez przemysłu chemicznego. Oprócz niekwestionowanych zalet procesy z udziałem mikroorganizmów mają także słabsze strony, do których zaliczyć można specjalne warunki czystości (nierzadko sterylność), nie do końca przewidywalne zachowanie się komórek mikroorganizmów w sztucznie stworzonych warunkach prowadzenia danego procesu oraz stosunkowo mała szybkość zachodzących przemian. Ta ostatnia cecha jest swego rodzaju wyzwaniem dla inżynierii bioprosesowej. Obiecującym rozwiązaniem procesowym, mogącym kilkukrotnie podnieść intensywność zachodzącej przemiany jest bioreaktor membranowy. Jest to zintegrowany aparat składający się z odpowiednio sprzężonych strumieniami mediów klasycznego bioreaktora oraz węzła separacji membranowej. Najczęściej wykorzystuje się tutaj tzw. ciśnieniowe techniki separacji membranowej, zwłaszcza mikrofiltrację i ultrafiltrację. Podstawową zaletą bioreaktora membranowego jest możliwość utrzymywania w strefie reakcji wielokrotnie większego stężenia biokatalizatora niż ma to miejsce w klasycznym bioreaktorze przepływowym. Schemat ideowy mikrobiologicznego bioreaktora membranowego przedstawiono na rys. 1. Pod względem technicznym dobór membrany w pełni zatrzymującej komórki mikroorganizmów nie stanowi problemu. Bardziej wyrafinowane



Rys.1. Schemat mikrobiologicznego bioreaktora membranowego

Fig.1. Scheme of microbial membrane reactor

rozwiązania bioreaktora membranowego mają tak dobraną membranę, aby oprócz biokatalizatora (w tym przypadku komórek mikroorganizmów) wykazywała selektywną separację wybranych reagentów. Cechą charakterystyczną mikrobiologicznego bioreaktora membranowego jest występowanie dwóch strumieni wylotowych. Strumień permeatu (Q_6 na rys. 1) wyprowadzany z modułu membranowego jest odpowiedzialny za uzyskanie w strefie reakcji odpowiednio wysokiego stężenia biokatalizatora, a dodatkowy strumień (Q_3 na rys. 1.) ma za zadanie wyprowadzić z układu wytworzoną w procesie nadmiarową masę komórek mikroorganizmu.

Dla procesu ciągłego zachodzącego w warunkach ustalonych opracowano matematyczny model mikrobiologicznego bioreaktora membranowego [1]. Autokatalityczna natura kinetyki wzrostu mikroorganizmów powoduje, że w klasycznym mikrobiologicznym reaktorze mieszalnikowym czas przebywania jest równy co do wartości odwrotności właściwej szybkości wzrostu mikroorganizmów, która z kolei dla przypadku stosowalności klasycznego równania kinetycznego Monoda zależy jedynie od stężenia substratu limitującego w strumieniu opuszczającym strefę reakcji, nie zależy natomiast od jego stężenia na wlocie do reaktora. Stężenie wlotowe substratu ma natomiast wpływ na wartość stężenia komórek mikroorganizmów ustalającego się w bioreaktorze [1, 2].

Jak już wcześniej wspomniano, w mikrobiologicznym bioreaktorze membranowym występują dwa strumienie wyjścia, których proporcja jest głównym parametrem stosowanym do ustalania warunków panujących w bioreaktorze. Matematyczny model tego bioreaktora [1] wprowadza pojęcie współczynnika podziału strumienia

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

Bilans masowy rozpatrywanego bioreaktora, przy założeniu kinetyki Monoda

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot c_{s2}}{K_M + c_{s2}} \quad (2)$$

prowadzi do zależności

$$\tau = \frac{1}{\mu \cdot \Psi} \quad (3)$$

$$c_{s2} = \frac{K_M}{\mu \cdot \tau \cdot \Psi - 1} \quad (4)$$

$$X_2 = Y_{X/S} \cdot \Psi \cdot (c_{s1} - c_{s2}) \quad (5)$$

Na tej podstawie można ilościowo wyznaczyć korzyści uzyskiwane z zastosowania tego typu bioreaktora [1].

2. Niestacjonarność procesu

W rzeczywistości proces w mikrobiologicznym bioreaktorze membranowym przebiega w warunkach nieustalonych, co komplikuje jego przebieg i może doprowadzić do dużych odchyień w stosunku do oczekiwań projektowych. Dynamika zmian parametrów wpływających na efektywność procesu jest w przypadku układów mikrobiologicznych bardzo trudna do przewidzenia, stąd zagadnienie to powinno być rozpatrzone i rozwiązane na etapie projektowania i konstruowania bioreaktora.

W procesie filtracji membranowej występuje tzw. fouling, czyli osadzanie się na powierzchni membrany składników separowanego układu. Jest on szczególnie duży w przypadku układów zawierających komórki mikroorganizmów, zwłaszcza w wysokim stężeniu. Osadzają się one na powierzchni membrany, tworząc biofilm, który wnosi istotny opór dla transmembranowego transportu masy. Na skutek tego obserwuje się postępujący w trakcie trwania procesu spadek wartości strumienia uzyskiwanego permeatu. Zmiany te mogą osiągać znaczne wartości. Zwiększanie burzliwości strumienia nad powierzchnią membrany ma ograniczony wpływ na grubość tego biofilmu, a tym samym jego opór w transporcie masy, zwłaszcza że ze względu na stropy mechaniczne, którym ulegać mogą komórki, należy tu zachować stosowny umiar. Niestacjonarność strumienia permeatu ma wpływ na wartość współczynnika Ψ (1), wielkości determinującej parametry procesu przebiegającego w bioreaktorze membranowym.

Osadzanie się komórek mikroorganizmów na membranie zmniejsza automatycznie ich stężenie w strefie reakcji (masie układu), co zgodnie z przedstawionym modelem (2)–(5) wpływa na stężenie substratu oraz wartość względnej szybkości wzrostu mikroorganizmów.

Techniki separacji membranowej w układach niereakcyjnych wypracowały stosunkowo skuteczny sposób zwalczania tego rodzaju foulingu. W tym celu stosuje się tzw. płukanie wsteczne. Polega ono na chwilowej zmianie zwrotu wektora transmembranowej różnicy ciśnień, wskutek czego określona objętość permeatu jest zawracana do retentatu, a pęd tego strumienia w miarę skutecznie usuwa biofilm z porów i powierzchni membrany. Częstość tej operacji jest zaprogramowana lub wywoływana odpowiednimi czujnikami, a sam proces membranowy wykorzystujący płukanie wsteczne można uznać za quasi-stacjonarny.

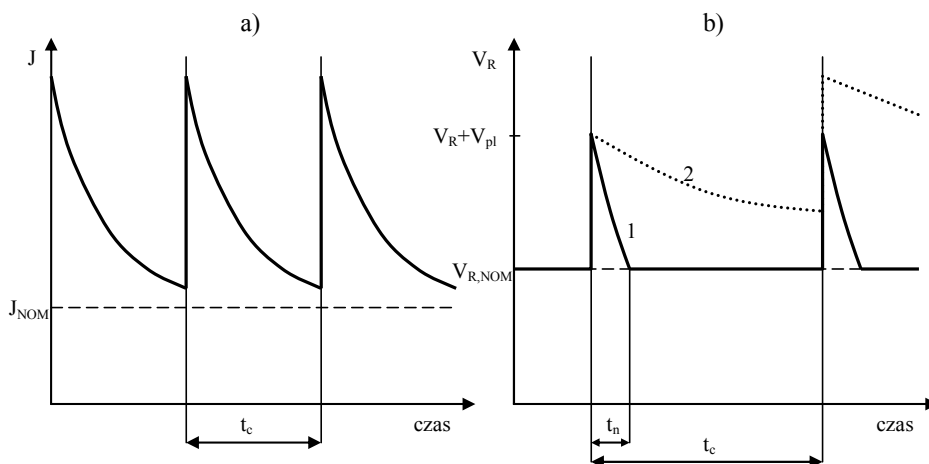
Taką też technikę proponuje się zastosować w przypadku mikrobiologicznego bioreaktora membranowego. Jednak w układach reakcyjnych zastosowanie płukania wstecznego wywołuje dodatkowe, istotne zaburzenie. Do układu reakcyjnego wprowadzona zostaje dodatkowa objętość roztworu oraz dodatkowa masa komórek z biofilmu oderwanego od membrany.

Przed projektantem procesu staje zadanie takiego zorganizowania regulacji strumieni, aby zachować warunki quasi-stacjonarne. Ze względu na trudną do przewidzenia i zmieniającą się dynamikę procesu rozwiązanie tego zagadnienia na drodze pełnej automatyzacji sterowania jest bardzo kosztowne i nie gwarantuje skuteczności. Zalecane jest rozwiązanie wykorzystujące w maksymalny sposób zdolność układu do samoregulacji.

3. Stabilizacja strumienia permeatu

Na rys. 2a) przedstawiono schematycznie dynamikę zmian wartości strumienia uzyskiwanego permeatu w procesie wykorzystującym płukanie wsteczne. W celu zapewnienia stabilności strumienia wyprowadzanego z bioreaktora membranowego chwilowy strumień permeatu nie powinien być mniejszy od jego wartości nominalnej. Implikuje to częstość płukania zwrotnego. Zatem istnieje zawsze nadmiar (zmienny w czasie) permeatu i niezbędny jest system jego odpowiedniego podziału. Zastosowanie odpowiednio sprzężonych pomp dozujących jest, ze względu na długi czas pracy, dość ryzykowne.

Zaproponowano rozwiązanie przedstawione schematycznie na rys. 3. Jest to naczynie cylindryczne, z możliwością regulacji położenia w pionie, usytuowane bezpośrednio przy bioreaktorze. Do naczynka tego wpływa całość strumienia permeatu uzyskiwanego w module membranowym. Naczynie to jest połączone lewarem hydraulicznym z masą układu znajdującego się w zbiorniku reaktora. W bocznej ścianie znajduje się przelew odprowadzający permeat na zewnątrz instalacji. Poziom cieczy, a dokładnie położenie przelewu, w tym naczyniu ustala automatycznie poziom cieczy w zbiorniku reaktora. Gwarantuje to utrzymanie stałej objętości układu reakcyjnego. Nadmiarowy strumień permeatu, tj. objętość cieczy (o składzie permeatu) ponad ustaloną objętość układu, jest wyprowadzany przez przelew, przy czym pompa P_2 ma dużą rezerwę w wydajności.



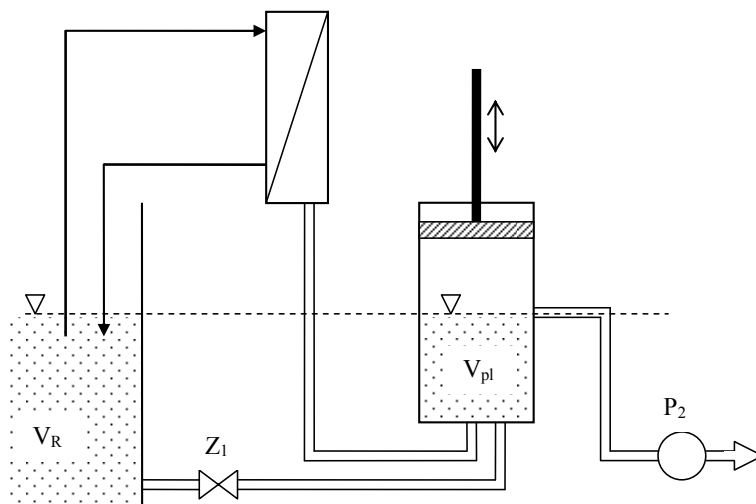
Rys. 2a) Dynamika zmian strumienia permeatu, b) dynamika zmian objętości układu

Fig. 2a) Change dynamics of permeate stream value, b) change dynamics of system volume

Realizacja płukania zwrotnego odbywa się poprzez zamknięcie zaworu Z_1 , po czym uruchomienie ruchu tłoka w dół, który wypiera ciecz znajdującą się w naczynku do modułu membranowego. Po nawrocie tłoka powracają warunki dla uzyskiwania permeatu, który wpływa do naczynka, otwierany jest zawór Z_1 . Aby ograniczyć możliwość wplynięcia do

naczynka mieszaniny ze zbiornika reaktora (zawiera komórki mikroorganizmów) należy odpowiednio dobrać pojemności naczynka i przewodów łączących.

Na rys. 2b) przedstawiono schematycznie przebieg zmian objętości układu w trakcie jednego cyklu. Można przyjąć, że czas impulsu płukania wstecznego (zazwyczaj od kilku do kilkanastu sekund) jest do pominięcia, zatem na początku cyklu objętość układu wzrasta o wartość objętości cieczy znajdującej się w naczyniu pod tłokiem (V_{pl}). Po powrocie tłoka i otwarciu przelewu nadmiarowy permeat jest w stosunkowo krótkim czasie wyprowadzany z układu (linia 1 na rys. 2b). Sprzyja temu największy (rys. 2a) strumień permeatu uzyskiwany w pierwszym okresie po przepłukaniu membrany. Czas (t_n) nieustalonego strumienia Q_6 jest w takim przypadku bardzo krótki, w porównaniu do czasu cyklu (t_c). (Jak już wspomniano, warunkiem jest rezerwa wydajności pompy P_2). Linia 2 na rys. 2b) przedstawia przypadek niewłaściwej regulacji odbioru strumienia permeatu, co skutkuje bądź bardzo długim czasem niestabilnej pracy, bądź w ogóle prowadzi do rozbiegnięcia się parametrów procesu.



Rys. 3. System płukania wstecznego i kontroli objętości strefy reakcji

Fig. 3. The system of back flushing and reaction volume control

4. Stabilizacja stężenia komórek mikroorganizmów

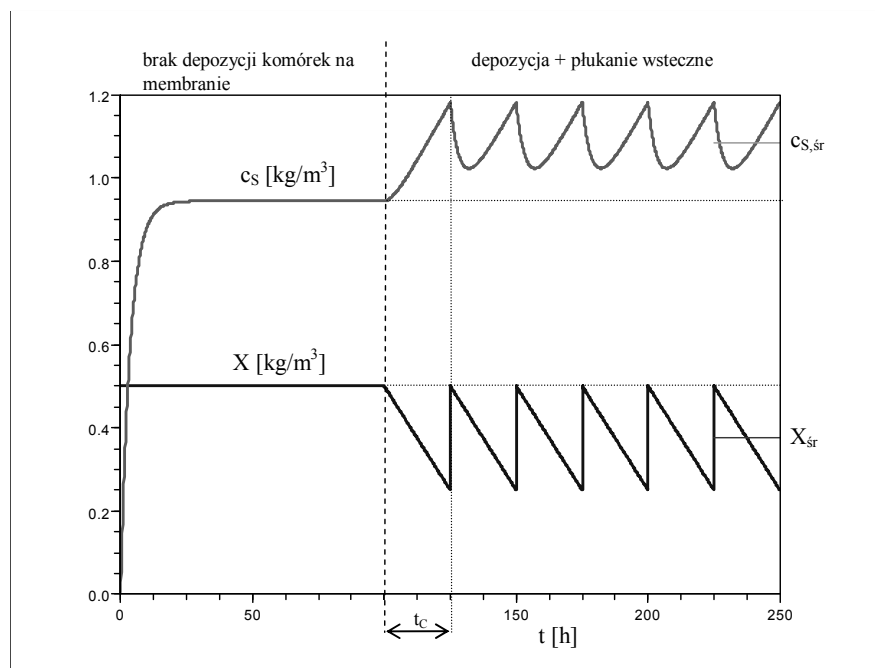
W przemianie mikrobiologicznej zachodzącej w bioreaktorze oprócz biotransformacji ma miejsce namnażanie się komórek danego szczepu. Dla utrzymania warunków stacjonarnych strumień wytworzonych komórek mikroorganizmów musi być wyprowadzany z układu. Realizuje się to za pomocą pompy P_2 , która wyprowadza strumień Q_3 o składzie układu znajdującego się w zbiorniku reaktora. Ze względów praktycznych

regulacja wartości tego strumienia jest trudna. W proponowanym rozwiązaniu, ogólny bilans masy

$$Q_1 = Q_3 + Q_6 \quad (6)$$

jest domykany przez regulację strumienia Q_6 , wartość strumienia Q_3 jest utrzymywana na stałym poziomie. W wyniku płukania zwrotnego do masy układu reakcyjnego zostaje wprowadzona masa komórek mikroorganizmów osadzona na membranie. Istotnym zagadnieniem jest stan, w jakim wracają one do układu. W czasie ich depozycji na powierzchni membrany teoretycznie możliwe jest wystąpienie trzech przypadków:

1. Istnieje pełna dostępność składników pożywki do biofilmu, komórki przeprowadzają transformację oraz zachodzi ich namnażanie wg kinetyki różnej od kinetyki występującej w masie układu.
2. Zachodzi jedynie przemiana podstawowa, komórki są utrzymywane przy życiu, nie ma biotransformacji.
3. Dostęp składników pożywki do biofilmu jest niewystarczający i następuje obumieranie komórek.



Rys. 4. Profile stężeń w procesie pseudo-stacjonarym
 $c_{s,1} = 1,5 \text{ g/dm}^3$, $Y_{X/S} = 0,9$, $\mu = 0,27 \text{ 1/h}$, $\Psi = 1$, $A = 0,003 \text{ g/h m}^2$ [4]

Fig. 4. Concentration profiles during quasi-stationary process
 $c_{s,1} = 1,5 \text{ g/dm}^3$, $Y_{X/S} = 0,9$, $\mu = 0,27 \text{ 1/h}$, $\Psi = 1$, $A = 0,003 \text{ g/h m}^2$ [4]

Wystąpienie pierwszego przypadku w rozpatrywanym bioreaktorze jest mało prawdopodobne. Z zasady, stężenie substratu w masie układu jest niskie i strumień permeatu nie wystarcza do zapewnienia zarówno przemiany podstawowej, jak i wzrostu komórek. Jak wiadomo z fizjologii komórki, pierwszeństwo ma wówczas przemiana podstawowa. Należy wystrzegać się wystąpienia trzeciego przypadku. Wówczas bowiem, w wyniku zachodzącej lizy komórek powstają ich małe fragmenty, które ze względu na swój rozmiar bardzo silnie wzmagają zjawisko foulingu. Najkorzystniejszy jest przypadek drugi i jego realizacja determinuje parametry procesowe i konstrukcyjne bioreaktora. Aby w warstwie komórek osadzonych na powierzchni zachodziła przemiana podstawowa utrzymująca komórki przy życiu, strumień substratów zawartych w permeacie na wlocie do biofilmu, szybkość akumulacji na powierzchni membrany, czas przebywania w warstwie oraz jej masa muszą być odpowiednio dobrane. Warunki jakie muszą być spełnione przedstawiono w pracy [3] i nie będą rozpatrywane w niniejszym artykule. Fakt, że żywe komórki są zwracane do masy układu ma bardzo istotne znaczenie dla funkcjonowania bioreaktora, czyni bowiem układ jednorodny pod względem mikrobiologicznym.

Zatem w wyniku płukania wstecznego na początku cyklu pojawia się w układzie zwiększone stężenie komórek mikroorganizmów. Przy stałości strumienia Q_3 wydaje się, że następować będzie systematyczny wzrost stężenia komórek. Występuje tutaj jednak ograniczenie bilansowe oraz silna, typowa dla natury, tendencja do samoregulacji. Zagadnienie to szczegółowo przeanalizowano w pracy [4].

Bioreaktor membranowy, pracujący w warunkach cyklicznej regeneracji membrany pracuje zawsze w warunkach niestabilnych, jednak przy odpowiednio dobranej częstotliwości cykli, czasowe przebiegi stężeń stają się podobne i można mówić o ustaleniu się pewnego powtarzalnego stanu. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że maksymalna teoretyczna różnica pomiędzy skrajnymi wartościami nie przekracza 15%. W przypadkach rzeczywistych, typowych dla rozpatrywanego bioreaktora, jest jeszcze mniejsza, nie przekracza 5%. Przykładowy przebieg stężeń przedstawiono na rys. 4. Celowo dobrano tak parametry, aby uwypuklić różnicę pomiędzy skrajnymi wartościami. Zaznaczono również średnie wartości stężenie biomasy i substratu.

5. Podsumowanie

Ze względu na zjawisko foulingu, mikrobiologiczny bioreaktor membranowy pracuje w warunkach niestacjonarnych. Zaproponowano rozwiązanie wykorzystujące płukanie wsteczne do utrzymania wymaganej objętości układu reakcyjnego oraz naturalną zdolność do samoregulacji do zapewnienia względnej stabilności stężeń. Bioreaktor membranowy pracujący w warunkach cyklicznej regeneracji membrany nie osiąga warunków stacjonarnych, niemniej można doprowadzić stężenia reagentów do pewnego powtarzalnego stanu, co z wystarczającą dokładnością odpowiada warunkom pseudo-stacjonarnym.

Oznaczenia

c_s	– stężenie substratu	[kg/m ³]
K_M	– stała równania Monoda	[kg/m ³]
Q	– strumień objętości	[m ³ /h]
t_c	– czas cyklu	[h]
t_n	– czas niestabilnej pracy	[h]
V_R	– objętość układu reakcyjnego	[m ³]
V_{pl}	– objętość medium płuczącego	[m ³]
X	– stężenie komórek mikroorganizmów	[kg/m ³]
$Y_{X/S}$	– współczynnik wydajności biomasy	[kg/kg]
μ	– właściwa szybkość wzrostu	[1/h]
μ_{max}	– maksymalna właściwa szybkość wzrostu	[1/h]
τ	– czas przebywania	[h]
Ψ	– współczynnik podziału strumieni	

Literatura

- [1] Trusek-Hołownia A.: Chem. Proc. Eng., **28**, 2007, 1179-1190.
- [2] Bailey J. E., Ollis D. F.: *Biochemical Engineering Fundamentals*, Mc Graw-Hill, Singapore 1986.
- [3] Grygier T., Noworyta A.: Mat. VII Konferencji Naukowej „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”, 2008, w druku.
- [4] Grygier T., Noworyta A.: Inż. Chem. Apar. **46**, 2008, 14-17.

Wykonano przy finansowym wsparciu projektu PBZ-MEiN-3/2/2006 „Inżynieria procesów ograniczania emisji oraz utylizacji gazów szkodliwych i cieplarnianych”.