CZASOPISMO TECHNICZNE M
WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

z. 2-M/2008
ISSN 0011-4561
ISSN 1897-6328

ANDRZEJ NOWORYTA*

REAKTOR MEMBRANOWY DO BIODEGRADACJI LOTNYCH SUBSTANCJI ORGANICZNYCH

MEMBRANE REACTOR FOR BIODEGRADATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS

Streszczenie

Lotne substancje organiczne, stanowiące duże zagrożenie dla środowiska naturalnego, mogą być degradowane na drodze mikrobiologicznej. Najważniejszym elementem zintegrowanego procesu eliminacji takiego zanieczyszczenia jest reaktor, którego zastosowanie wymaga wcześniejszego przeprowadzenia danego zanieczyszczenia do fazy wodnej. Zaproponowano mikrobiologiczny reaktor membranowy i uzasadniono jego zalety w tego typu procesie. Przedstawiono przykładowy schemat instalacji wykorzystującej reaktor membranowy w procesie biodegradacji butanolu-1 za pomocą szczepu *Pseudomonas fluorescens.*

Słowa kluczowe: lotne substancje organiczne, reaktor membranowy, biodegradacja

Abstract

Volatile organic compounds, which are the serious menace to natural environment, can be degraded on the microbiological way. Reactor is the most important element of the hybrid process which eliminates this kind of pollutants. Its application needs a transfer of the mentioned pollutants to the water phase. The microbial membrane reactor has been proposed in the paper and the advantages its application in the mentioned process has been described. The scheme of a plant using the strain of *Pseudomonas fluorescens* in butanol-1 biodegradation has been presented.

Keywords: volatile organic compounds, membrane reactor, biodegradation

* Prof. dr hab. inż. Andrzej Noworyta, Politechnika Wrocławska.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1. Wstęp

Lotne substancje organiczne znane w literaturze pod terminem VOC (*volatile organic compounds*) znajdujące się w powietrzu atmosferycznym wpływają niekorzystnie na warunki życia, powodując co najmniej dyskomfort, a coraz częściej przypisuje się im wywoływanie zmian chorobowych. Wiele z tych substancji ma również istotny wpływ na tzw. efekt cieplarniany. Z tej przyczyny ograniczenie ich emisji jest obecnie jednym z najważniejszych zadań stawianych przed inżynierią ochrony środowiska naturalnego. Zgodnie z obowiązującą definicją za lotne substancje organiczne uznaje się każdy związek organiczny mający w temperaturze 293,15 K prężność par nie mniejszą niż 10 Pa, względnie posiadający analogiczną lotność w szczególnych warunkach użytkowania [1]. Tak niska prężność progowa powoduje, że do zbioru lotnych substancji organicznych zalicza się zdecydowaną większość związków organicznych. Praktycznie każda instalacja chemiczna stosująca choćby jako medium pomocnicze substancje organiczne jest źródłem emisji VOC. Różne są wartości strumieni substancji lotnych przedostających się z danego emitera do atmosfery i bardzo zróżnicowane są właściwości tych substancji. Z tego powodu nie jest możliwe opracowanie jednej uniwersalnej technologii, niezbędne jest uwzględnienie w każdym przypadku specyficznych właściwości danej substancji czy też mieszaniny substancji organicznych. Problem ograniczenia emisji lotnych substancji organicznych należy rozwiązywać kompleksowo, tzn. nie wystarczy usunięcie danego składnika ze strumienia gazu kierowanego do atmosfery, konieczne jest wyeliminowanie danego zanieczyszczenia ze środowiska naturalnego.

Obiecujące możliwości efektywnego degradowania zanieczyszczeń występujących w postaci lotnych związków organicznych stwarza biotechnologia. Szereg szczepów mikroorganizmów może jako źródło węgla dla swojego wzrostu wykorzystywać złożone związki organiczne. Skuteczne przeprowadzenie takiego procesu wymaga jednak zarówno specyficznej aparatury, jak i precyzyjnego doboru parametrów prowadzenia przemiany mikrobiologicznej.

2. Przeprowadzenie strumienia masy lotnej substancji organicznej do fazy wodnej

Pierwszym etapem likwidacji zanieczyszczeń środowiska naturalnego wywoływanych lotnymi substancjami organicznymi jest ich usunięcie ze strumienia gazu. Proces sorpcji danego składnika z fazy gazowej jest stosunkowo dobrze rozpoznany i opracowany od strony procesowej. Stosując odpowiednio do potrzeb absorpcję lub/oraz adsorpcję, można doprowadzić skład strumienia oczyszczanego gazu do parametrów wymaganych normami. Zagadnienie to nie będzie rozpatrywane w niniejszym artykule.

Regeneracja stosowanego sorbentu jest zazwyczaj procesem o wiele bardziej złożonym i w przypadku powiązania z mikrobiologiczną biodegradacją pojawiają się istotne wymagania. Ze względu na środowisko, w którym wykazuje aktywność zdecydowana większość mikroorganizmów, degradowane zanieczyszczenie należy przeprowadzić do fazy wodnej. Istotnym parametrem jest tutaj stopień hydrofobowości danej substancji organicznej. Ograniczona rozpuszczalność w wodzie szeregu związków organicznych może limitować efektywne przeprowadzenie procesu biodegradacji. Należy tu jednak zaakcentować pewną istotną dla rozpatrywanego procesu specyfikę rozważanych przemian mikrobiologicznych.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Stężenie substancji organicznych wykorzystywanych przez komórki mikroorganizmów jako źródło węgla organicznego jest zazwyczaj niskie, co więcej, nie może przekroczyć pewnej charakterystycznej wartości, będącej granicą przeżywalności danego szczepu mikroorganizmów. Z reguły biodegradacja większości substancji organicznych zachodzi na poziomie dziesiątek (setek) ppm. Efektywność degradacji prowadzonej w tak niskich stężeniach, w których często zawodzą klasyczne metody inżynierii procesowej, jest istotną zaletą procesu mikrobiologicznego, a możliwość stosowania rozcieńczonych roztworów poszerza zbiór substancji organicznych możliwych do degradowania na tej drodze. Niedogodnością, która pojawia się wraz ze wzrostem stopnia hydrofobowości danej substancji organicznej jest zwiększanie się strumienia cyrkulującego roztworu, co w oczywisty sposób przekłada się na wielkość aparatury.

Najprostszy jest przypadek, kiedy możliwa jest absorpcja danej substancji organicznej w roztworze wodnym. W przypadku stosowania rozpuszczalników niewodnych konieczne jest zastosowanie ekstrakcji. W przypadku adsorpcyjnego pochłaniania lotnych substancji organicznych ze strumienia gazu regeneracja adsorbentu strumieniem pary wodnej lub bezpośrednio roztworem pożywki zapewnia przeniesienie rozpatrywanego składnika do fazy wodnej.

3. Biodegradacja

Proces biodegradacji wraz z aparaturą do jego realizacji stanowi najbardziej złożone ogniwo w zintegrowanym procesie usuwania lotnych substancji organicznych. Od jego poprawnego rozwiązania zależy efektywność całego przedsięwzięcia. Zakres parametrów możliwych do stosowania w tym procesie jest stosunkowo wąski i powinien być restrykcyjnie przestrzegany. Próby łączenia procesu biotransformacji z innymi procesami jednostkowymi, co ma miejsce np. biofiltrach, są bardzo ryzykowne, wywołują szereg problemów operacyjnych [2].

Ze względu na właściwości układu (zawiesina mikroorganizmów, proces zachodzący w masie układu, stosunkowo mała szybkość przemiany), realizacja biodegradacji winna być przeprowadzana w reaktorach typu zbiornikowego.

Przy projektowaniu reaktora do biodegradacji lotnych substancji organicznych należy uwzględnić następujące uwarunkowania:

- zasilanie stosunkowo dużym strumieniem surowca o stosunkowo niskim stężeniu,
- wymagane bardzo niskie stężenie w strumieniu opuszczającym instalację,
- obecność w roztworze dodatkowych składników niezbędnych do wzrostu komórek mikroorganizmów (pożywka),
- konieczność dostarczania tlenu,
- niedopuszczenie do desorpcji składnika organicznego w czasie transformacji,
- konieczność usunięcia komórek mikroorganizmów z roztworu obiegowego,
- konieczność wyprowadzenia nadmiarowego strumienia komórek mikroorganizmu,
- minimalizację stresu mechanicznego mikroorganizmów wywołanych mieszaniem i pompowaniem zawiesiny komórek,
- zapewnienie wymaganej sterylności.

Uwzględniając powyższe wymagania za najbardziej interesujące uznano zastosowanie bioreaktora membranowego z membraną pasywną [3].

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

3.1. Charakterystyka procesowa bioreaktora membranowego

Schemat mikrobiologicznego bioreaktora membranowego o działaniu ciągłym z membraną pasywną przedstawiono na rysunku 1. Jest to zintegrowany układ, który składa się z mieszalnikowego reaktora zbiornikowego oraz zewnętrznego modułu membranowego, wyposażonego w membranę typu mikrofiltracyjnego, całkowicie zatrzymującą komórki mikroorganizmów a przepuszczającą rozpuszczalnik i pozostałe składniki roztworu. Cyrkulację zawiesiny przez moduł membranowy zapewnia pompa obiegowa, a ciśnienie transmembranowe utrzymywane jest za pomocą zaworu redukcyjnego.

Cechą charakterystyczną rozpatrywanego bioreaktora jest występowanie dwóch strumieni wyjściowych. Strumień Q_6 będący permeatem uzyskiwanym w module membranowym nie zawiera komórek mikroorganizmów. Strumień Q_3 ma skład identyczny ze składem mieszaniny reakcyjnej. Ustalenie proporcji tych dwóch strumieni pozwala na uzyskanie wyższego stężenia komórek mikroorganizmów w strefie reakcji.

3.1.1. Model matematyczny mikrobiologicznego bioreaktora membranowego

Autokatalityczny charakter kinetyki wzrostu mikroorganizmów implikuje szereg interesujących właściwości bioreaktora mieszalnikowego wykorzystywanego do przeprowadzenia przemiany mikrobiologicznej. Można łatwo wykazać, że w klasycznym mikrobielogicznym 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 wyjściowego stężenia substratu limitującego, nie zależy natomiast od jego stężenia na wlocie do reaktora. Stężenie wlotowe substratu ma wpływ na wartość stężenia komórek mikroorganizmów ustalającego się w strefie reakcji [3].

Jak już wcześniej wspomniano, w mikrobiologicznym bioreaktorze membranowym występują dwa strumienie wyjścia, których proporcja jest głównym parametrem wpływającym na ustalenie warunków panujących w bioreaktorze. Matematyczny model tego bioreaktora [3] wprowadza pojęcie współczynnika podziału strumienia

$$\Psi = \frac{1}{1 - \frac{Q_6}{Q_1}} \tag{1}$$

Bilans masowy rozpatrywanego bioreaktora, przy założeniu kinetyki Monoda

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot c_{S2}}{K_M + c_{S2}} \tag{2}$$

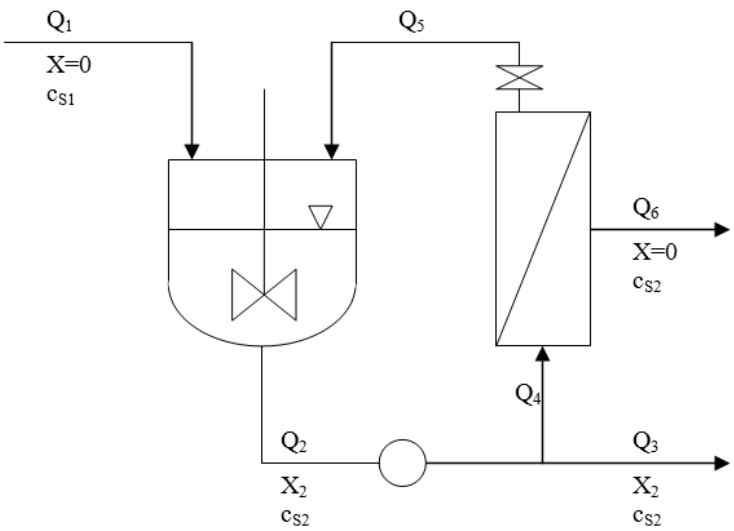
prowadzi do zależności [3]

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

$$\tau = \frac{1}{\mu \cdot \Psi} \tag{3}$$

$$c_{S2} = \frac{K_M}{\mu \cdot \tau \cdot \Psi - 1} \tag{4}$$

$$X_2 = Y_{X/S} \cdot \Psi \cdot \left(c_{S1} - c_{S2}\right) \tag{5}$$



Rys. 1. Schemat mikrobiologicznego bioreaktora membranowego

Fig. 1. Scheme of microbial membrane reactor

Charakterystyczny dla bioreaktora membranowego strumień Q_6 (rys. 1) umożliwia zwiększenie stężenia komórek mikroorganizmów (5), co z kolei pozwala na zmniejszenie czasu przebywania (3) wymaganego dla uzyskania założonego stężenia na wylocie z reaktora (4). Teoretycznie wartość parametru Ψ należy do przedziału $(1, \infty)$. W praktyce, ze względu na właściwości tego bioreaktora oraz dopuszczalne fizjologią komórki zmiany parametrów zaleca się $\Psi < 5$ [3]. Możliwość istotnego zmniejszenia czasu przebywania jest dużym atutem rozpatrywanego bioreaktora w zastosowaniu do biodegradacji lotnych substancji organicznych, jako że ze względu na duże wartości strumienia zasilającego reaktor jego pojemność jest duża.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

3.1.2. Doprowadzanie tlenu

Większość szczepów mikroorganizmów wykorzystywanych do biodegradacji złożonych substancji organicznych należy do aerobów i do przeprowadzenia przez nie transformacji mikrobiologicznej niezbędny jest tlen. Standardowo, tlen do bioreaktorów doprowadza się, wprowadzając do mieszaniny reakcyjnej przez odpowiednie dystrybutory powietrze atmosferyczne. W przypadku biodegradacji lotnych substancji organicznych rozwiązanie takie nie może być zastosowane. Prowadziłoby to bowiem do desorpcji lotnych substancji z fazy wodnej. W celu eliminacji tego efektu w wielu przypadkach można dozować bezpośrednio do bioreaktora roztwór wody utlenionej, które dla wielu szczepów aerobów jest dobrym źródłem tlenu [5]. Bardziej uniwersalna i efektywniejsza jest metoda wykorzystująca część strumienia powietrza zanieczyszczonego daną substancją przed skierowaniem go do węzła sorpcji. Z rozkładu stężeń wynika bowiem, że stężenie danej substancji lotnej jest w strumieniu powietrza kierowanym do sorpcji większe od stężenia równowagowego do stężenia w strumieniu cieczy opuszczającej węzeł sorpcji (wprowadzanego do bioreaktora). Stężenie w samym bioreaktorze, a więc w miejscu doprowadzania gazu jest wielokrotnie mniejsze, równe stężeniu w strumieniu cieczy obiegu zewnętrznego kierowanego do węzła sorpcji. Przy takiej organizacji strumieni nie ma niebezpieczeństwa desorpcji ze strefy reakcji degradowanej lotnej substancji organicznej.

3.2. Cyrkulacja roztworu

W rozpatrywanym systemie występują dwa obiegi cyrkulacyjne. Pętla wewnętrzna obejmuje reaktor mieszalnikowy i moduł membranowy (rys. 1). Jej zadaniem jest uzyskanie strumienia Q_6, a tym samym zwiększenie, w porównaniu do klasycznego bioreaktora mieszalnikowego, stężenia komórek w układzie. Jest istotne, aby pompa wymuszająca ten obieg nie wywoływała stresów mechanicznych w komórkach mikroorganizmów. Gwarancje taką dają pompy wyporowe, najlepiej perystaltyczne. W przypadku stosowania pomp odśrodkowych konieczne są wcześniejsze badania ich wpływu na fizjologię komórek. Drugi, zewnętrzny obieg obejmuje układ bioreaktora membranowego oraz sprzężony z nim węzeł przeprowadzania degradowanej substancji do fazy wodnej. Strumieniem obiegowym jest strumień permeatu uzyskiwanego w bioreaktorze membranowym. Jest to roztwór rzeczywisty i jego przesyłanie oraz wykorzystywanie we wspomnianym węźle nie stwarza trudności.

Osobnym problemem jest strumień Q_3 wyprowadzający nadmiarową biomasę (rys.1). Zawiera on wszystkie składniki pożywki, niezbędne do wzrostu komórek. Wielkość tego strumienia zależy od wartości parametru Ψ. Dla przykładu, dla $\Psi = 3$ stanowi on 33% wartości strumienia zasilającego bioreaktor. Jest to wartość zbyt duża, aby ze względu na koszt składników pożywki strumień ten skierować do ścieków. Proponuje się zastosowanie dodatkowego modułu mikrofiltracyjnego, zagęszczającego zawiesinę komórek mikroorganizmów co najmniej dziesięciokrotnie. Z technicznego punktu widzenia nie stanowi to problemu. Retentat z tego modułu, stanowiący kilka procent wartości strumienia zasilającego bioreaktor kierowany jest do ścieków, natomiast permeat, o składzie identycznym z permeatem uzyskiwanym w module obiegu wewnętrznego jest z nim łączony i wykorzystywany w obiegu zewnętrznym.

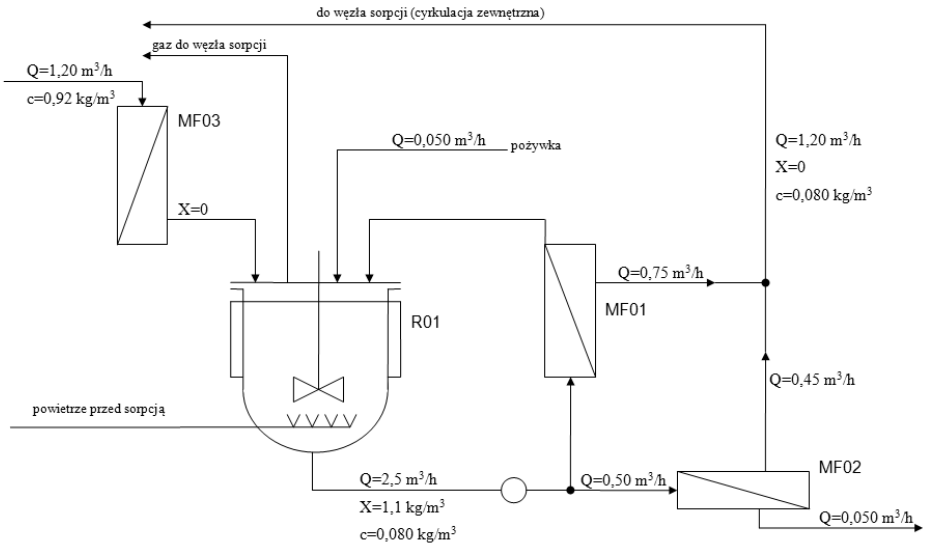
BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

3.3. Sterylność procesu

Przy doborze szczepu mikroorganizmów przeprowadzających transformację należy preferować szczepy o dużej odporności na zakażenie. Stosowana do biodegradacji dana kultura mikroorganizmów znajduje się w bioreaktorze membranowym w układzie zamkniętym (obieg wewnętrzny), co zapewnia dobrą sterylność. Jedynym źródłem zakażenia może być strumień surowca zasilającego bioreaktor. W przypadku realnego zagrożenia zakażeniem z tej strony należy na strumieniu surowca zainstalować dodatkowy mikrofiltracyjny moduł membranowy pełniący rolę sterylizatora.

4. Przykładowe rozwiązanie

Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe rozwiązanie mikrobiologicznego reaktora membranowego dla procesu degradacji butanolu-1 za pomocą szczepu *Pseudomonas fluorescens*. Strumień cyrkulacji zewnętrznej 1,25 m^3/h, zasilający bioreaktor zawiera 0,92 kg/m^3 butanolu-1, a jego stężenie w strumieniu opuszczającym bioreaktor wynosi 0,08 kg/m^3, co odpowiada stopniowi przereagowania równemu 91%. Pojemność bioreaktora wynosi 35 m^3. Reaktor jest termostatowany, a temperatura procesu biotransformacji wynosi 35 ^oC. Zastosowano współczynnik podziału strumieni $\Psi = 2,5$, co pozwoliło na zwiększenie stężenia komórek mikroorganizmów do wartości 1,1 kg/m^3. Strumień cyrkulacji wewnętrznej wynosi 2,5 m^3/h.



Rys. 2. Schemat instalacji bioreaktora membranowego do biodegradacji butanolu-1

Fig. 2. Scheme of the membrane reactor system for butanol-1 biodegradation

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Oznaczenia

c_s	–	stężenie substratu	[kg/m³]
K_M	–	stała równania Monoda	[kg/m³]
Q	–	strumień objętości	[m³/h]
X	–	stężenie komórek mikroorganizmów	[kg/m³]
$Y_{X/S}$	–	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] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 23.12.2004 W sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów emisji.

[2] Burton J. at all.: Biotechnol. Prog., **13**, 1997, 814-821.

[3] Trusek-Hołownia A.: Chem. Proc. Eng., **28**, 2007, 1179-1190.

[4] Bailey J.E., Ollis D.F.: *Biochemical Engineering Fundamentals*, Mc Graw-Hill, Singapore 1986.

[5] Fiorenza S., Ward C.H.,: J. Indust. Microbiol. Biotechnol., **18**, 1997, 40-151.

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

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ