

Jan D. Rutkowski

Biologiczne metody unieszkodliwiania gazów przemysłowych

Emisja gazów odlotowych zawierających związki organiczne jest przyczyną istotnego skażenia atmosfery. Występuje tu duża liczba rodzajów źródeł emisji i jeszcze większa różnorodność zanieczyszczeń. Są to zanieczyszczenia o charakterze toksycznym, a często również i odorotwórczym. Przykładami źródeł emisji zanieczyszczeń organicznych są lakiernie, fabryki farb i lakierów oraz rozpuszczalników, odlewnie metali, wytwórnie płyt wiórowych i sklejek, zakłady przetwórstwa artykułów spożywczych, fermy wielkostadne, przetwórnice odpadów zwierzęcych, kompostownie czy oczyszczalnie ścieków. Jedne rodzaje źródeł emisji zanieczyszczeń organicznych są typowe dla terenów uprzemysłowionych, inne natomiast dla terenów o charakterze rolniczym. Zanieczyszczenia odorotwórcze nierzadko występują także na terenach o charakterze rekreacyjnym.

Istnieje wiele technik unieszkodliwiania tych zanieczyszczeń. Tradycyjne zastosowanie mają tu przede wszystkim adsorpcja, absorpcja często z towarzyszącą reakcją chemiczną, utlenianie chemiczne, w tym ozonowanie, utlenianie termiczne oraz utlenianie katalityczne. Każda z tych metod ma swoje zalety lecz także i wady, które ograniczają obszar ich zastosowań.

Stosowanie metod adsorpcyjnych jest w głównej mierze ograniczone zjawiskiem, którego istota polega na tym, że w wieloskładnikowych mieszaninach gazowych ma często miejsce wypieranie substancji słabiej adsorbujących się przez substancje o silniejszych zdolnościach adsorpcyjnych. W następstwie tego zjawiska możliwe staje się osiągnięcie wystarczającej skuteczności tylko w odniesieniu do części składników toksycznych, przy czym czas ochronnego działania użytego adsorbentu musi być w zasadzie określony eksperymentalnie dla każdej konkretnej mieszaniny gazowej poddawanej oczyszczaniu. Skuteczność metod adsorpcyjnych ulega także zmniejszeniu w przypadkach, jeśli oczyszczane tym sposobem gazy są silnie zawilgocone lub zawierają nadmierną ilość komponentów takich jak pyły, substancje smoliste itp. Metody adsorpcyjne, ze względu na ograniczoną pojemność adsorbentów, są w technice ochrony powietrza bardziej przydatne w oczyszczaniu gazów stosunkowo mało zanieczyszczonych.

W próbach oczyszczania gazów odlotowych bardziej zanieczyszczonych większego znaczenia nabierają metody absorpcyjne, w których wykorzystywane są zdolności sorpcyjne cieczy. W tym względzie wiadomo jednak, że roztwory lub zawiesiny absorpcyjne – oprócz czystej absorpcji fizycznej – niejednokrotnie charakteryzują się ściśle ukierunkowaną

reaktywnością chemiczną substancji tworzącej dany roztwór lub zawiesinę. Stąd, przy uprzednio wspomnianej znacznej różnorodności właściwości niektórych komponentów oczyszczanych wieloskładnikowych gazów odlotowych, często ma miejsce skuteczna absorpcja nie wszystkich emitowanych zanieczyszczeń, lecz tylko tych, które odznaczają się specyficznym powinowactwem w odniesieniu do zastosowanej cieczy absorpcyjnej. Tak więc, dla efektywnego wyeliminowania wszystkich emitowanych substancji szkodliwych, często niezbędny staje się dobór kilku różnych mediów absorpcyjnych, zaś praktyczna realizacja odnośnej technologii wymaga budowy wielostopniowych instalacji oczyszczających.

Biorąc pod uwagę wspomniane wyżej ograniczenia i niedogodności metod sorpcyjnych, zrozumiąle stają się poszukiwania metod bardziej uniwersalnych, które mogłyby zapewnić dogodne warunki dla jednoczesnego unieszkodliwiania odpowiednio dużej liczby toksycznych składników gazów odlotowych.

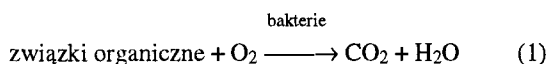
Przykładem takiej bardziej uniwersalnej metody oczyszczania gazów jest termiczne lub katalityczne dopalanie zanieczyszczeń. Należy jednakże zaznaczyć, iż procesy dopalania nie eliminują toksycznych zanieczyszczeń z gazów poddawanych oczyszczaniu, lecz przekształcają je w odpowiednie pochodne tlenowe. A więc o skutecznym – z punktu widzenia wymagań ochrony atmosfery – działaniu metody dopalania można mówić w przypadku emisji węglowodorów.

Jeśli natomiast dopalane zanieczyszczenia organiczne mają w swym składzie heteroatomy takich pierwiastków chemicznych jak siarka, azot, chlor, fosfor itd., dochodzi do ich przekształcania w odpowiednie związki chemiczne, które jako substancje nadal szkodliwe dla środowiska wymagają kolejnych zabiegów oczyszczających.

Innym istotnym mankamentem procesów dopalania jest ich energochłonność, która w zasadzie ogranicza ich stosowanie do gazów ciepłych. W tym kontekście za interesujące należy uznać coraz liczniejsze próby wykorzystania procesów biochemicznego rozkładu substancji jako skutecznej i dostatecznie uniwersalnej metody unieszkodliwiania gazów odlotowych zawierających związki organiczne podatne na biodegradację.

Tego rodzaju biologiczne oczyszczanie gazów opiera się na dwóch podstawowych procesach, którymi są sorpcja zanieczyszczeń oraz biologiczny rozkład pochłoniętych zanieczyszczeń. Rezultatem rozkładu biologicznego pochłoniętych zanieczyszczeń jest oczyszczanie sorbentu. Jest to zatem układ, w którym zachodzi samoregeneracja sprawiająca, że prowadzone oczyszczanie gazów powoduje jedynie pewien przyrost biomasy i jako takie jest praktycznie bezodpadowe.

Upraszczając można powiedzieć, że sorbentem zanieczyszczeń jest woda, będąca zarazem środowiskiem życia mikroorganizmów. Przeprowadzenie procesu oczyszczania biologicznego jest zatem uwarunkowane w pierwszej kolejności pewną (nawet nieznaczną) rozpuszczalnością zanieczyszczeń w wodzie. Pewne znaczenie dla procesu biologicznego oczyszczania gazów może mieć także zdolność bakterii do przyswajania związków praktycznie nierozpuszczalnych w wodzie, mających powinowactwo fizykochemiczne z tłuszczami, jak np. węglowodory. Takie związki chemiczne mogą bowiem wnikać do komórki bakterii na zasadzie ich wybiórczej rozpuszczalności w błonie cytoplazmatycznej zawierającej lipidy. Proces biologicznego rozkładu pochłoniętych związków organicznych można przy przyjętym uproszczeniu opisać poglądowo równaniem:



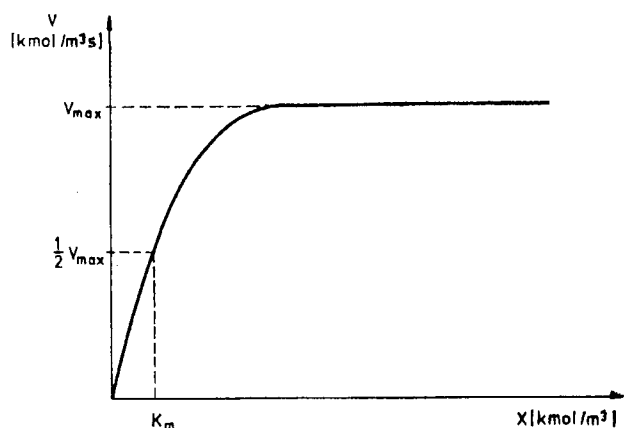
W rzeczywistości proces ten ma znacznie bardziej złożony charakter, gdyż czynnikiem odpowiedzialnym za jego przebieg są wytwarzane przez mikroorganizmy białka nazywane enzymami, mające właściwości katalityczne. Ilościowo proces ten opisuje równanie Michaelisa-Menten [1]:

$$V = -\frac{dX}{dt} = \frac{V_{\max} X}{K_m + X} = k_{\max} \frac{X E}{K_m + X} \quad (2)$$

w którym:

V – szybkość rozkładu surowca (zanieczyszczeń), $\text{kmol}/\text{m}^3\text{s}$,
 V_{\max} – maksymalna szybkość rozkładu surowca, $\text{kmol}/\text{m}^3\text{s}$,
 k_{\max} – maksymalny współczynnik szybkości rozkładu, kmol/s ,
 E – stężenie enzymu, kmol/m^3 ,
 K_m – stała Michaelisa-Menten, kmol/m^3 ,
 X – stężenie surowca, kmol/m^3 .

Maksymalną szybkość rozkładu (V_{\max}), maksymalny współczynnik szybkości rozkładu (k_{\max}) oraz stałą Michaelisa-Menten (K_m) można wyznaczyć doświadczalnie [2]. Stała Michaelisa-Menten, jak wynika z wykresu przedstawionego na rysunku 1, jest równa takiemu stężeniu określonego substratu w określonych warunkach, przy którym szybkość reakcji enzymatycznej równa jest połowie szybkości maksymalnej ($1/2 V_{\max}$). Wartość K_m jest równocześnie miarą powinowactwa danego substratu do enzymu. Im większa jest wartość K_m w określonych warunkach, tym mniejsze jest powinowactwo, gdyż większe stężenie X potrzebne jest do uzyskania $1/2 V_{\max}$ [3].



Rys. 1. Graficzna ilustracja równania Michaelisa-Menten

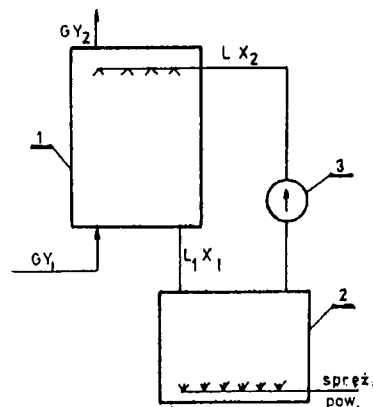
Z przebiegu kinetyki reakcji enzymatycznej można wyprowadzić dalsze wnioski, iż przy stężeniach substratu X , przewyższających wielokrotnie stałą K_m , tj. po osiągnięciu V_{\max} , szybkość reakcji enzymatycznej jest niezależna od stężenia substratu, a jej przebieg odpowiada reakcji rzędu zerowego, dla której szybkość rozkładu jest proporcjonalna do stężenia enzymu. Równanie Michaelisa-Menten przyjmuje wówczas postać równania opisującego szybkość reakcji pierwszego rzędu:

$$V = -\frac{dX}{dt} = k_{\max} \quad (3)$$

Dla stężeń X dużo mniejszych od K_m równanie to przyjmuje następującą postać:

$$V = -\frac{dX}{dt} = k_{\max} \frac{E}{K_m} X \quad (4)$$

Omówione równania są stosowane do przybliżonego opisu rozkładu zanieczyszczeń przez mikroorganizmy. W takich przypadkach w miejsce stężenia enzymu należy wstawić wartość odnoszącą się do ilości mikroorganizmów znajdujących się w rozpatrywanym układzie. Dotychczasowa praktyka przemysłowego oczyszczania gazów odlotowych wskazuje na to, że oczyszczanie biologiczne stosowane w tym zakresie jest prowadzone przy pomocy dwóch rodzajów urządzeń, a mianowicie biopłuczek i biofiltrów. Schemat ideowy działania płuczki biologicznej ilustruje rysunek 2.



Rys. 2. Schemat płuczki biologicznej

(1 – absorber, 2 – komora osadu czynnego, 3 – pompa osadu czynnego)

Sorbentem w prezentowanym układzie instalacji jest osad czynny, będący wodną zawiesiną mikroorganizmów, złożonych głównie z heterotroficznych bakterii tlenowych. Oczyszczanie gazów odlotowych zachodzi w absorberze (1), w którym kontaktują się one przeciwnieprądowo z sorbentem. Bilans masowy absorbowanego zanieczyszczenia opisuje równanie:

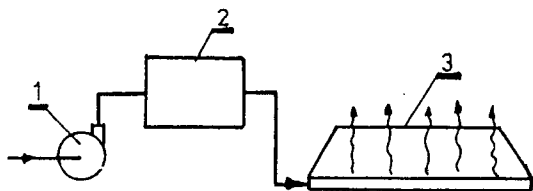
$$G(Y_1 - Y_2) = L(X_1 - X_2) \quad (5)$$

w którym:

G – strumień oczyszczanego gazu, kmol/s ,
 Y_1 – ułamek molowy zanieczyszczenia w gazie na wejściu do absorbera,
 Y_2 – ułamek molowy zanieczyszczenia w gazie na wyjściu z absorbera,
 L – strumień cieczy (sorbentu), kmol/s ,
 X_1 – ułamek molowy zanieczyszczenia w cieczy na wyjściu z absorbera,
 X_2 – ułamek molowy zanieczyszczenia w cieczy na wejściu do absorbera.

Samoregeneracja (oczyszczanie) sorbentu zachodzi w komorze napowietrzania osadu czynnego (2) na skutek działania mikroorganizmów. Zregenerowany w ten sposób sorbent jest zawracany do absorbera. Przedstawiona płuczka biologiczna stanowi zatem zblokowany układ złożony z absorbera oraz oczyszczalni sorbentu, która może być zaprojektowana jako mała biologiczna oczyszczalnia ścieków, pracująca techniką osadu czynnego.

Innym rodzajem urządzenia jest filtr biologiczny, którego schemat ideowy ilustruje rysunek 3.



Rys. 3. Schemat ideowy biofiltru (1 – wentylator, 2 – urządzenie do wstępnej obróbki gazów, 3 – warstwa materiału filtracyjnego)

Głównym elementem przedstawionego układu oczyszczającego jest warstwa porowatego materiału filtracyjnego zasiedlonego przez mikroorganizmy zdolne do biologicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych zawartych w oczyszczanych gazach. Podczas niezbyt szybkiego przedmuchiwania gazów przez warstwę materiału filtracyjnego zanieczyszczenia są sorbowane, a następnie rozkładane przez mikroorganizmy. Działanie mikroorganizmów prowadzi do samoregeneracji sorbentu stanowiącego wypełnienie filtracyjnej instalacji.

W filtrach biologicznych – odmiennie niż w biopłuczkach – sorpcja i rozkład zanieczyszczeń zachodzą w tym samym miejscu. Praktycznie przyjmuje się, że cała ilość pochłoniętych zanieczyszczeń ulega rozkładowi na wypełnieniu biofiltru, przy czym bilans masowy może być opisany następującą zależnością:

$$G(Y_1 - Y_2) - F \int_0^H k_x X_h dh = 0 \quad (6)$$

w której:

G – strumień oczyszczanego gazu, kmol/s,

Y_1 – ułamek molowy zanieczyszczeń powietrza przed oczyszczeniem,

Y_2 – ułamek molowy zanieczyszczeń powietrza po oczyszczeniu,

F – powierzchnia przekroju biofiltru, m^2 ,

k_x – stała szybkości rozkładu biologicznego, s^{-1} ,

H – wysokość całkowita biofiltru, m,

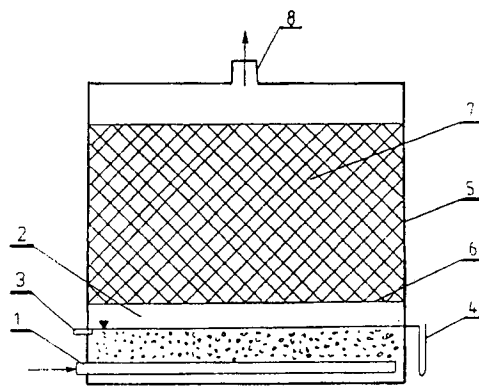
X_h – średnie stężenie zanieczyszczeń w biofiltrze na wysokości h (w objętości Fdh), kmol/ m^3 .

Przedstawiony opis matematyczny pracy biofiltru ma raczej charakter formalny. Wynika to z tego, iż takie wielkości jak stała szybkości rozkładu biologicznego (k_x) oraz średnie stężenie zanieczyszczeń (X_h) są trudne do przewidzenia na drodze rozważań teoretycznych. Wartość stałej k_x zależy od rodzaju substancji (zanieczyszczenia), parametrów układu, a także od stężenia, czyli ulega zmianie wraz ze zmianą wysokości biofiltru.

Trudności w określeniu kinetyki sorpcji wynikają z nieznaności udziału w procesie takich zjawisk cząstkowych jak absorpcja w warstewce cieczy pokrywającej cząstki wypełnienia, pochłanianie w śluzie pokrywającym błonę komórkową mikroorganizmów, adsorpcja na cząstkach wypełnienia.

Bardzo ważną sprawą dla dobrych efektów pracy biofiltru jest właściwy dobór złoża filtracyjnego. Dobrej materiał filtracyjny musi być bogato zasiedlony przez mikroorganizmy, mieć dużą powierzchnię właściwą, a także luźną strukturę gwarantującą niskie opory przepływu oczyszczanych gazów. Aktywność materiału filtracyjnego zastosowanego do budowy biofiltru decyduje o wielkości jego powierzchni oraz o grubości warstwy filtracyjnej. Ma to bezpośredni wpływ na koszty inwestycyjne i eksploatacyjne układu. Dlatego określenie aktywności materiału filtracyjnego w odniesieniu do pochłanianego zanieczyszczenia staje się czynnością niezbędną.

Dostępna literatura o biofiltrach nie zawiera niestety zbyt szczegółowych informacji na ten temat, co jak się wydaje wynika z obawy firm zajmujących się biofiltracją gazów przed konkurencją. Firmy te zazwyczaj nie upubliczniają istotnych szczegółów własnych badań. W tej sytuacji, gdy teoretyczne przewidywanie w zakresie kinetyki biofiltracji nie jest całkiem możliwe, a dane wyjściowe do projektowania biofiltrów uzyskiwane być muszą na drodze eksperymentalnej, przed podjęciem decyzji o budowie biofiltrów wykonywane są zazwyczaj stosowne badania w skali pilotowej, które często są wspomagane badaniami laboratoryjnymi. Zatem, uwzględniając istniejące w tym względzie procedury, w zespole badawczym kierowanym przez autora niniejszego artykułu opracowano oryginalną konstrukcję przewoźnego biofiltru, przeznaczonego do pilotowego rozpoznawania warunków i możliwości zastosowania biofiltracji w odniesieniu do różnych typów przemysłowych gazów odlotowych [4]. Schemat ideowy przewoźnego biofiltru przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat biofiltru w skali pilotowej (1 – wlot gazów surowych, 2 – komora kondycjonowania, 3 – doprowadzenie wody, 4 – przelew, 5 – komora filtracyjna, 6 – ruszt, 7 – złożo filtracyjne, 8 – wylot gazów oczyszczonych)

Instalacja pilotowa umożliwia odpowiednią obróbkę wstępną (kondycjonowanie), w wyniku której dokonywane jest odpylanie oczyszczanych gazów, ich nawilgocenie oraz stabilizowanie temperatury. Tak przygotowane wstępnie gazy odlotowe są następnie poddawane zasadniczemu procesowi biofiltracji na odpowiednio spreparowanym złożu filtracyjnym.

W wyniku dotychczas przeprowadzonych testów ustalono, że w omawianej instalacji możliwe są do osiągnięcia następujące parametry robocze:

- prędkość gazów: 0,001+0,12 m/s,
- wilgotność gazów za komorą kondycjonowania: >96%,
- wysokość warstwy roboczej: 2 warstwy do 0,5 m każda,
- opory przepływu przez warstwę filtracyjną: 300+2000 Pa.

Instalacja jest łatwa w montażu i może być bez przeszkód przemieszczana i podłączana do poszczególnych źródeł emisji zawierających biodegradowalne składniki, co stwarza realne możliwości przeprowadzenia w stosunkowo krótkim czasie testów biofiltracji w całym szeregu rzeczywistych źródeł emisji różnych typów przemysłowych gazów odlotowych. Uzyskane tą drogą wyniki będą mogły zatem być uznawane za wystarczająco miarodajną przesłankę do podejmowania decyzji o budowie kolejnych biofiltrów w skali pełnotechnicznej. Można zatem wyrazić uzasadnioną nadzieję, że projektowane tą drogą biofiltry staną się komplementarnym uzupełnieniem innych urządzeń stosowanych dotąd tradycyjnie w technice oczyszczania gazów odlotowych.

LITERATURA

1. M. PAWLACZYK-SZPIŁOWA: Mikrobiologia wody i ścieków. PWN, Warszawa 1980.
2. M. SZKLARCZYK: Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych. Prace Nauk. Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr. nr 65, ser. Monogr. nr 33, Wrocław 1991.
3. J. TROJANOWSKI: Biochemia dla biologów. PWN, Warszawa 1977.
4. M. SZKLARCZYK, J. D. RUTKOWSKI, U. SZKLARCZYK, J. ŚWIETLIK: Opracowanie konstrukcji i badania przewoźnego filtru biologicznego w skali pilotowej. Raport Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr., Seria SPR nr 63, Wrocław 1995.

Biological Methods of Industrial Flue Gas Treatment

Conventional methods made use of in the treatment of industrial gases are critically reviewed. In this context, a detailed description of a biochemical method (which has become

increasingly frequent in the past few years) is given. Included are relevant balance equations and the designs of appropriate treatment devices.