

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Laboratoryjny biofiltr strużkowy do oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych o charakterze odorowym

PIOTR RYBARCZYK¹, MILENA GOSPODAREK¹, BARTOSZ SZULCZYŃSKI¹, JACEK GĘBICKI¹,
JACEK NAMIEŚNIK²

¹POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ CHEMICZNY, KATEDRA INŻYNIERII PROCESOWEJ I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

²POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ CHEMICZNY, KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

Słowa kluczowe: biofiltracja, biofiltr strużkowy, złożo zraszane, toluen, stopień usunięcia

STRESZCZENIE:

W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych procesu dezodoryzacji powietrza zanieczyszczonego parami toluenu w biofiltrze ze złożem zraszonym (tj. w biofiltrze strużkowym). Zaproponowano układ badawczy do procesu biofiltracji, oparty na bioreaktorze dwusekcyjnym, wypełnionym ceramicznymi pierścieniami Raschiga. Złożo biofiltra zaszczepiono drobnoustrojami z rodzaju *Candida*. Jako ciecz zraszającą stosowano wodny roztwór soli mineralnych. Zbadano i porównano skuteczność usuwania toluenu z mieszaniny z powietrzem, stosując ciecz zraszającą bez dodatku i z dodatkiem dodecyllosiarczanu sodowego. Stwierdzono, że dodatek związku powierzchniowo czynnego powoduje wzrost stopnia usunięcia toluenu w procesie biofiltracji. Wskazano, że proponowane stanowisko może być z powodzeniem stosowane podczas laboratoryjnych badań procesu biofiltracji, zapewniając stabilność pracy układu oraz ograniczenie problemów technicznych związanych z nadmiernym wzrostem biomasy w złożu biofiltra.

Laboratory biotrickling filter for the removal of odorous volatile compounds from air

Keywords: biofiltration, biotrickling filter, trickled bed, toluene, removal ratio

ABSTRACT:

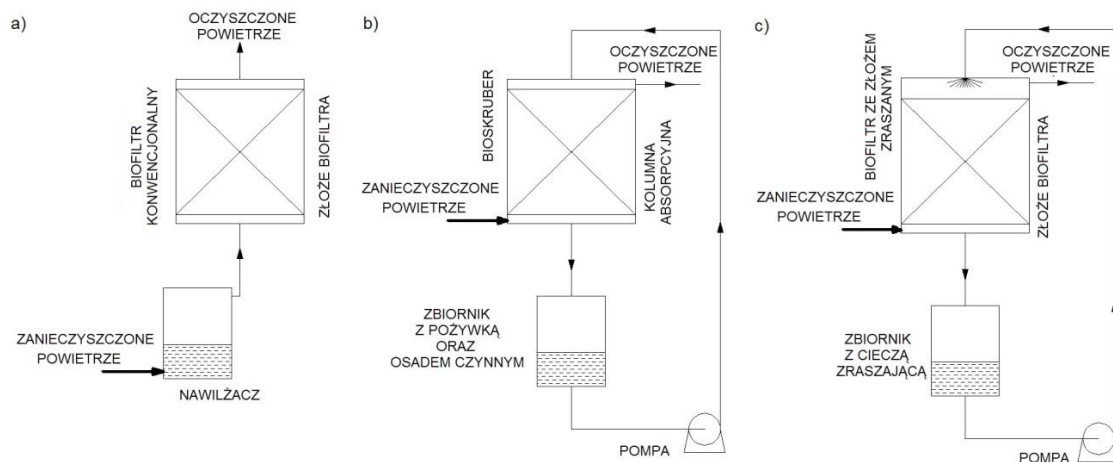
The paper presents the results of experimental investigations of the deodorization process of air contaminated with toluene vapors in a trickled-bed biofilter (i.e. biotrickling filter). A laboratory set-up for biofiltration process was proposed, based on a two-section bioreactor filled with Raschig ceramic rings. The biofilter bed was inoculated with microorganisms from the *Candida* species. Aqueous solution of mineral salts was used as the trickling liquid. The effectiveness of toluene removal from its mixture with air was investigated and compared using a trickling liquid without addition and with the addition of sodium dodecyl sulphate. It has been found that the addition of a surfactant increases the degree of toluene removal in the biofiltration process. It was pointed out that the proposed set-up can be successfully applied during laboratory investigations of the biofiltration process, ensuring system stability and reducing technical problems related to excessive biomass growth in the biofilter bed.

1. WPROWADZENIE

Rozwój ekonomiczno-przemysłowy powoduje wzrost emisji zanieczyszczeń do powietrza, szczególnie z zakładów przemysłowych [1, 2]. Spośród wielu związków chemicznych związki o charakterze odorowym (tj. odory) zasługują na szczególną uwagę. Odory to związki lotne, wyczuwane przez ludzi i zwierzęta za pomocą zmysłu węchu i odbierane przez mózg jako doznania nieprzyjemne. Do grupy tych złowonnych związków należą [3] związki nieorganiczne (np. siarkowodór, amoniak, ditlenek siarki, tlenek azotu, fluorowodór czy arsenowodór) i organiczne (tiole, siarczki i disiarczki, aminy, kwasy karboksylowe, aldehydy, ketony, węglowodory aromatyczne).

Dezodoryzacja gazów zanieczyszczonych związkami zapachowymi może być realizowana albo przez usuwanie zanieczyszczeń o nieprzyjemnym zapachu, albo przez przekształcenie złowonnych zanieczyszczeń w bezzapachowe związki chemiczne lub związki charakteryzujące się wysokim progiem wyczuwalności zapachowej. Inna metoda dezodoryzacji obejmuje wprowadzenie dodatków zmieniających charakter zapachu lub zmniejszających intensywność zapachu (tj. związków maskujących). Wybór najskuteczniejszej metody dezodoryzacji jest trudny i zależy od wielu czynników, w tym intensywności emisji, całkowitej zawartości zanieczyszczeń, zapachu wydzielanych gazów. Istnieją cztery główne grupy technik stosowanych do redukcji substancji zapachowych w powietrzu: spalanie, adsorpcja, absorpcja i metody biologiczne.

Zastosowanie biologicznych metod oczyszczania powietrza jest znane od ponad 60 lat. Do usuwania związków zapachowych z gazów, np. w zakładach przetwórstwa spożywczego, oczyszczalniach ścieków i składowiskach, stosuje się urządzenia zwane biofiltrami [4]. Proces biofiltracji polega na rozkładzie zanieczyszczeń przez bakterie lub inne mikroorganizmy zasiedlające porowate wypełnienie biofiltra. Mechanizm tego procesu opiera się na dyfuzji zanieczyszczeń z fazy gazowej do biofilmu, pokrywającego powierzchnię elementów złoża. Związki zaabsorbowane w biofilmie ulegają biodegradacji, a oczyszczony gaz opuszcza biofiltr. Istnieją trzy główne grupy aparatów zaprojektowanych do biofiltracji, tj. bioskrubery, biofiltry i biofiltry ze złożem zraszonym, tj. biofiltry strużkowe (Rys. 1) [5-8]. W bioskruberach związki odorowe z fazy gazowej wnikają do płynącej w przeciwnym kierunku cieczy, wzbogaconej osadem czynnym. Ciecz krąży w układzie zamkniętym i jest okresowo regenerowana i napowietrzana. W przypadku konwencjonalnego biofiltra zanieczyszczony gaz jest nawilżany w oddzielnej komorze, a następnie przepływa do bioreaktora wypełnionego złożem wykonanym z materiałów pochodzenia naturalnego. W złożu biofiltra rozwijają się mikroorganizmy zdolne do biodegradacji substancji zapachowych. W biofiltrze ze złożem zraszonym (BTF) absorpcja i rozkład zanieczyszczeń odbywa się w jednym aparacie, którego wypełnienie jest zraszone cieczą wzbogaconą w składniki odżywcze dla mikroorganizmów. Pomimo stosunkowo skomplikowanej budowy biofiltra strużkowego w porównaniu z konwencjonalnymi biofiltrami



Rysunek 1 Schematy aparatów do biofiltracji: a – biofiltr konwencjonalny, b – bioskruber, c – biofiltr ze złożem zraszającym

lub bioskruberami, biofiltr typu BTF wykazuje szereg zalet w porównaniu z typowymi biofiltrami. Są to m.in. większa stabilność procesu, możliwość regulacji pH i temperatury cieczy zraszającej, niższe opory przepływu i mniejsze wymagania przestrzenne [7]. Wymienione cechy sprzyjają rozwojowi tej właśnie grupy bioreaktorów w procesach biofiltracji [9, 10]. Ponadto łatwość kontroli procesu wraz z możliwością modyfikacji fazy ciekłej sprawiają, że biofiltry ze złożem zraszającym stanowią dogodną konstrukcję bioreaktora do usuwania hydrofobowych związków zapachowych. Krótkie porównanie wyżej wymienionych typów bioreaktorów przedstawiono w Tabeli 1 [5, 6]. Wśród obszarów badawczych w dziedzinie biofiltracji ze złożem zraszającym szczególnie istotny jest problem usuwania hydrofobowych lotnych związków organicznych z powietrza [5, 11]. Związki hydrofilowe łatwo ulegają biodegradacji w układach biologicznych, natomiast związki hydrofobowe usuwane są z niską wydajnością, m.in. ze względu na niskie powinowactwo oraz duże opory transportu masy takich składników z fazy gazowej do fazy wodnej. Toluen, powszechnie znany rozpuszczalnik organiczny,

charakteryzujący się wartością stałej Henry’ego wynoszącą $0,0015 \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$, jest typowym reprezentantem grupy hydrofobowych lotnych związków organicznych [5]. Toluen jest łatwo usuwany z powietrza w układach biologicznych, a ponieważ jest obecny w gazach odlotowych emitowanych z różnych obiektów przemysłowych (np. z miejskich składowisk odpadów), wprowadzenie nowych rozwiązań w celu poprawy skuteczności jego usuwania ma duże znaczenie praktyczne. Wybrane przykłady badań dotyczących usuwania toluenu w biofiltrach strużkowych podano w Tabeli 2.

Celem badań jest sprawdzenie przydatności oraz przetestowanie laboratoryjnego biofiltra ze złożem zraszającym, zaprojektowanego w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Badania usuwania toluenu z powietrza przeprowadzono w biofiltrze wypełnionym ceramicznymi pierścieniami Raschiga. Dodatkowo oceniono wpływ modyfikacji fazy ciekłej cieczą substancją powierzchniowo czynną na skuteczność usuwania toluenu.

Tabela 1 Zalety i wady bioreaktorów do dezodoryzacji powietrza

Typ bioreaktora	Zalety	Wady
Biofiltr konwencjonalny	Niskie koszty inwestycyjne i operacyjne; łatwość utrzymania i obsługi; wysoka wydajność dezodoryzacji	Duże zapotrzebowanie przestrzeni; ograniczona trwałość wypełnienia; trudność kontroli procesu
Bioskruber	Niskie spadki ciśnienia; niewielkie wymagania przestrzenne; stabilność pracy	Skuteczne głównie do związków hydrofilowych; skomplikowana obsługa; wytwarzanie odpadowego strumienia cieczy
Biofiltr ze złożem zraszającym	Niskie koszty operacyjne; łatwość kontroli procesu; wysoka trwałość stosowanych wypełnień	Złożona budowa; problemy z nadmiernym wzrostem biomasy; wytwarzanie odpadowego strumienia cieczy

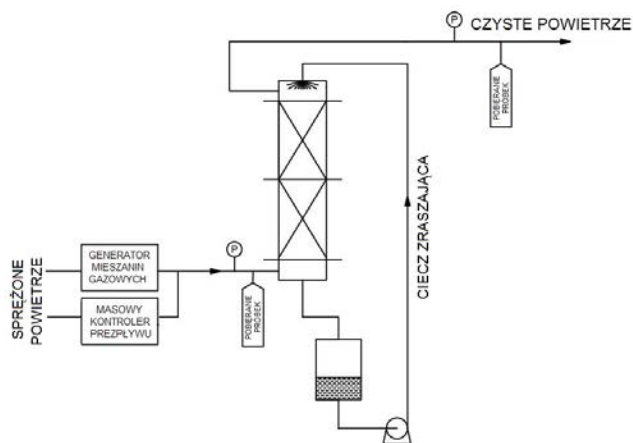
Tabela 2 Wybrane warunki biofiltracji toluenu w biofiltrach strużkowych (BTF)

Odośnik	[12]	[13]	[14]
Wypełnienie	Pianka poliuretanowa	Pierścienie Kaldnes K1	Elementy z tworzywa sztucznego
Ciecz zraszająca	Roztwór soli mineralnych (bez siarczanów)	Roztwór soli mineralnych	Woda
Wysokość, m	1,00	0,60	1,00
Średnica, m	0,08	0,07	1,95
EBRT (czas przebywania), s	50	180	-
Skuteczność, %	70	50	95

2. MATERIAŁY I METODY

2.1. Laboratoryjny układ badawczy

Badania przeprowadzono w dwusekcyjnym biofiltrze ze złożem zraszającym (BTF), wykonanym ze szkła organicznego typu plexi, skonstruowanym zgodnie z ogólnym schematem przedstawionym na Rysunku 2. Biofiltr BTF wypełniono ceramicznymi pierścieniami Raschiga. Wypełnienie biofiltra zaszczerpiono izolatami środowiskowymi *Candida sp.*, pozyskanymi z Katedry Biotechnologii Molekularnej i Mikrobiologii Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Zasiadlanie zrealizowano

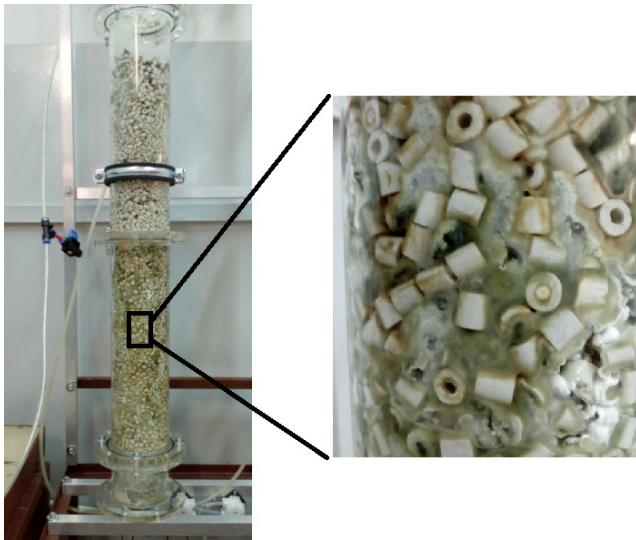


Rysunek 2 Schemat laboratoryjnego stanowiska do biofiltracji ze złożem zraszającym; P – manometr

poprzez cyrkulację roztworu pożywki, zawierającej *Candida sp.* przez 7 dni przed rozpoczęciem procesu biofiltracji toluenu. Mieszaninę powietrza i toluenu ($C_{\text{toluenu}} = 4 \text{ ppm v/v}$), którą wprowadzano u dołu biofiltra, wytwarzano w generatorze mieszanin zapachowych zgodnie z wcześniej opisaną metodyką [15]. U szczytu biofiltra wprowadzano ciecz zraszającą, tj. wodny roztwór soli mineralnych (MSM; wodny roztwór $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , NaCl , NH_4Cl). Ciecz ta zraszała złożo biofiltra, a jej przepływ wymuszała pompa perystaltyczna. W części badań ciecz zraszającą modyfikowano dodecylosiarczanem sodowym (stężenie SDS wynosiło 36 mg dm^{-3}). Ciecz zraszająca krążyła w układzie zamkniętym i podlegała okresowej regeneracji (co 5 dni pracy). Próbkę gazową pobierano ze strumieni wlotowego i wylotowego. Stężenie toluenu oznaczano za pomocą chromatografu gazowego Varian CP3800 wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Stosowano kolumnę HP-5MS ($30 \text{ m} \times 0,250 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$). Jako gaz nośny wykorzystano azot ($0,7 \text{ ml/min}$). Temperatura pieca chromatografu wynosiła 160°C . Kalibrację wykonano techniką wzorca zewnętrznego. Szczegółowe warunki prowadzenia doświadczeń przedstawiono w Tabeli 3. Fotografię biofiltra laboratoryjnego przedstawiono na Rysunku 3.

Tabela 3 Wartości wybranych parametrów procesowych

Wymiary pojedynczej sekcji biofiltra BTF	Średnica wewnętrzna: 0,08 m; wysokość: 0,35 m
Natężenie przepływu gazu	800 ml min^{-1}
EBRT	210 s
Natężenie przepływu cieczy zraszającej	$0,001 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
Częstotliwość zraszania	Przez 1 minutę co 30 minut
Elementy wypełnienia	Ceramiczne pierścienie Raschiga ($6 \times 1,5 \text{ mm}$); porowatość: 0,52



Rysunek 3 Laboratoryjny biofiltr ze złożem zraszającym – wypełnienie z biofilmem

Skuteczność usuwania toluenu z powietrza opisano stopniem usunięcia RE:

$$RE = ((C_{in} - C_{out}) / C_{in}) \times 100\% \quad (1)$$

gdzie C_{in} i C_{out} oznaczają stężenia toluenu na wlocie i wylocie z biofiltra.

Czas przebywania gazu w złożu (EBRT) określono na podstawie zależności (2):

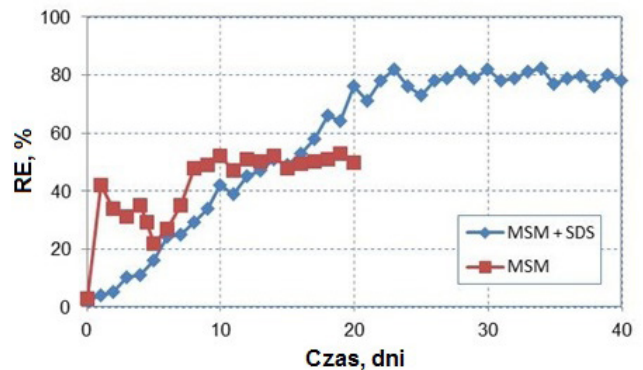
$$EBRT = V / Q \quad (2)$$

gdzie V to objętość wypełnienia biofiltra, a Q to objętościowe natężenie przepływu gazu.

3. WYNIKI I Dyskusja

Wydajność pracy laboratoryjnych bioreaktorów do dezodoryzacji powietrza jest zazwyczaj oceniana na podstawie zmian stopnia usunięcia związku w czasie procesu. Na Rysunku 4 przedstawiono wyniki badań dla dwóch układów stosowanych do usuwania toluenu z powietrza [16, 17]. W jednym układzie mieszaninę powietrza i toluenu usuwano z powietrza w biofiltrze, stosując roztwór soli mineralnych (MSM) jako ciecz zraszającą. Podczas pierwszych dni trwania procesu biofiltracji (do ok. pięciu dni od rozpoczęcia procesu) skuteczność usuwania toluenu jest zmieniała i wynosi około 30%. Następnie wartości RE nieznacznie wzrastają, osiągając około 50% po 10 dniach od rozpoczęcia procesu. Wspomniane fluktuacje oraz niską skuteczność usuwania można przypisać zachodzącemu procesowi adaptacji i rozwoju mikroorganizmów zasiedlających złożo biofiltra, a także wytwarzaniu się biofilmu na

elementach wypełnienia. Ponieważ toluen jest hydrofobowym lotnym związkiem organicznym, jego powinowactwo do fazy wodnej MSM jest niskie, a zatem przenoszenie masy tego składnika z fazy gazowej do ciekłej jest ograniczone. Dlatego skuteczność usuwania wynosi nie więcej niż około 50% w warunkach procesu ustalonego (od 10 do 20 dnia procesu).



Rysunek 4 Zmiany wartości stopnia usunięcia toluenu w czasie biofiltracji; MSM – wodny roztwór soli mineralnych; SDS – dodecylosiarczan sodowy

Wiadomo, że modyfikacja składu cieczy zraszającej za pomocą substancji powierzchniowo czynnej może zwiększyć skuteczność usuwania hydrofobowych lotnych związków organicznych podczas biofiltracji [11]. Uzyskana skuteczność usuwania toluenu w drugim badanym układzie (MSM + SDS) jest zatem wyższa niż w poprzednio omawianym (MSM) (Rys. 4). W ciągu pierwszych dwudziestu dni trwania procesu RE zwiększa się stale do około 75%, a wzrost wartości RE zbiega się z rozwojem biofilmu w elementach złoża filtracyjnego. Następnie do końca trwania badań (40 dni biofiltracji) wydajność usuwania jest utrzymywana na stałym poziomie (RE = 75-80%), co przyjęto za warunki odpowiadające stanowi ustalonemu. Uzyskane wyniki dla obydwu badanych układów są zgodne z danymi literaturowymi. Na podstawie danych przedstawionych w Tabeli 2 można stwierdzić, że toluen jest usuwany z powietrza ze średnią skutecznością wynoszącą ok. 70%. Jest tak wówczas, gdy jako ciecz zraszającą stosuje się wodę lub wodę z dodatkiem soli mineralnych. Wyniki badań przedstawione na Rysunku 4 wskazują, że wartości RE wynoszą odpowiednio około 50% i 80%, gdy jako ciecz zraszającą stosuje się wodny roztwór soli, tj. MSM lub MSM uzupełnione SDS. Zastosowanie dodatku substancji powierzchniowo czynnej do cieczy zraszającej zwiększa skuteczność usuwania toluenu, a więc związku hy-

drofobowego. Podobne wyniki uzyskali Cheng i współpracownicy [18] podczas badań biofiltracji heksanu.

Warto zauważyć, że oprócz skuteczności usuwania, także łatwość obsługi i kontroli oraz wynikająca z tego stabilność procesu są ważnymi parametrami opisującymi przedstawiony laboratoryjny układ badawczy. Biorąc pod uwagę jego działanie w badanym okresie, można stwierdzić, że proponowana konstrukcja biofiltra okazuje się przydatna zarówno w badaniach krótko-, jak i średnioterminowych. Materiał wypełniający biofiltra (tj. ceramiczne pierścienie Raschiga) po zakończeniu procesu można łatwo usunąć z kolumny filtracyjnej i po oczyszczeniu oraz sterylizacji zastosować w innym procesie. Podczas badań nie stwierdzono problemów z kolmatacją złoża (spadek ciśnienia w zakresie 60-80 mm H₂O w całym okresie trwania pomiarów). Wynika to z co najmniej dwóch specyficznych cech badanego układu, mianowicie: częstotliwość zraszania została dobrana tak, aby zmniejszyć nadmierny przyrost biomasy, a dwusekcyjna budowa biofiltra ograniczyła opory przepływu w porównaniu z typowym układem, gdzie złożo biofiltra występuje w jednej objętości (tj. w jednej sekcji). Powyższe cechy proponowanego układu sprawiają, że jest on przydatny zarówno do celów badawczych, jak i dydaktycznych.

4. WNIOSKI

Laboratoryjny biofiltr strużkowy, zaproponowany w niniejszej pracy, umożliwił skuteczne usuwanie toluenu z mieszaniny z powietrzem. Skuteczność usuwania osiągnęła około 75-80% po 20 dniach od rozpoczęcia procesu i pozostała stała aż do końca trwania badań (40 dni), gdy ciecz zraszającą (MSM) wzbogacono substancją powierzchniowo czynną (SDS). Stwierdzono, że proponowany biofiltr laboratoryjny jest przydatny do prowadzenia eksperymentów krótko- i średnioterminowych. Dodatkowo, potwierdzono trwałość stosowanego wypełnienia i stabilność biofilmu tworzącego się na powierzchni elementów wypełnienia, nie napotykając na problemy z zablokowaniem przepływów w złożu biofiltra. Przedstawione wyniki badań wskazują, że modyfikacja cieczy zraszającej za pomocą substancji powierzchniowo czynnej wpływa na poprawę skuteczności usuwania hydrofobowych lotnych związków organicznych. Dalsze modyfikacje proponowanego zestawu laboratoryjnego powinny obejmować bardziej precyzyjną kontrolę procesu (pH i temperatura cieczy zraszającej), a także możliwość monitorowania on-line wydajności procesu za pomocą elektronicznego nosa [5].

LITERATURA

- [1] Sówka I., Miller U., Sobczyński P., Dynamic olfactometry and modelling as methods for the assessment of odour impact of public utility objects – Dolnośląska Biblioteka Cyfrowa. Environ. Prot. Eng. 42 (2016) 143-152.
- [2] Lewkowska P., Cieślak B., Dymerski T., Konieczka P., Namieśnik J., Characteristics of odors emitted from municipal wastewater treatment plant and methods for their identification and deodorization techniques. Environ. Res. 151 (2016) 573-586.
- [3] Szyrkowska M., Wojciechowska E., Węglińska A., Paryjczak T., Odours emission. An environmental protection issue. Przem. Chem. 88 (2009) 712-720.
- [4] Nanda S., Kumar Sarangi P., Abraham J., Microbial biofiltration technology for odour abatement: An introductory review. J. Soil Sci. Environ. Manag. 3 (2012) 28-35.
- [5] Rybarczyk P., Szulczyński B., Gębicki J., Hupka J., Treatment of malodorous air in biotrickling filters: A review. Biochem. Eng. J. 141 (2019) 146-162.
- [6] Barbusinski K., Kalemba K., Kasperczyk D., Urbaniec K., Kozik V., Biological methods for odor treatment – A review. J. Clean. Prod. 152 (2017) 223-241.

- [7] Schiavon M., Ragazzi M., Rada E. C., Torretta V., Air pollution control through biotrickling filters: a review considering operational aspects and expected performance. *Crit. Rev. Biotechnol.* 36 (2016) 1143-1155.
- [8] Mudliar S., Giri B., Padoley K., Satpute D., Dixit R., Bhatt P., Pandey R., Juwarkar A., Vaidya A., Bio-reactors for treatment of VOCs and odours – A review. *J. Environ. Manage.* 91 (2010) 1039-1054.
- [9] Prabhat Kumar T., Anil Kumar M., Chandrajit B., Biofiltration of Volatile Organic Compounds (VOCs) – An Overview. *Res. J. Chem. Sci.* 1 (2011) 83-92.
- [10] Mirmohammadi M., Sotoudeheian S., Bayat R., Triethylamine removal using biotrickling filter (BTF): effect of height and recirculation liquid rate on BTFs performance. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14 (2017) 1615-1624.
- [11] Cheng Y., He H., Yang C., Zeng G., Li X., Chen H., Yu G., Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds. *Biotechnol. Adv.* 34 (2016) 1091-1102.
- [12] Lebrero R., Estrada J. M., Muñoz R., Quijano G., Toluene mass transfer characterization in a biotrickling filter. *Biochem. Eng. J.* 60 (2012) 44-49.
- [13] Saucedo-Lucero J. O., Marcos R., Salvador M., Arriaga S., Muñoz R., Quijano G., Treatment of O₂-free toluene emissions by anoxic biotrickling filtration. *Chemosphere* 117 (2014) 774-780.
- [14] Melse R. W., Mol G., Odour and ammonia removal from pig house exhaust air using a biotrickling filter. *Water Sci. Technol.* 50 (2004) 275-282.
- [15] Fijało C., Dymerski T., Gębicki J., Namieśnik J., Instrument for preparation of reference gas mixtures with the use of the process of barbotage and permeation. *Apar. Badaw. i Dydakt.* 20 (2015) 57-64.
- [16] Szulczyński B., Rybarczyk P., Gębicki J., Estimation of the odour intensity of air samples undergoing biofiltration process using electronic nose and artificial neural network. In *Proceedings of the 14th ISC Modern Analytical Chemistry*; Karel Nesměřák, Ed.; Charles University, Faculty of Science: Prague, (2018) 263-268.
- [17] Szulczyński B., Rybarczyk P., Gębicki J., Application of electronic nose to effectiveness monitoring of air contaminated with toluene vapors biofiltration process. *SHS Web Conf.* 57 (2018) 1-8.
- [18] Cheng Y., He H., Yang C., Yan Z., Zeng G., Qian H., Effects of anionic surfactant on n-hexane removal in biofilters. *Chemosphere* 150 (2016) 248-253.