



Biodegradacja osadów zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi na beztlenowym złożu ruchomym

Lidia Gajkowska-Stefańska

Instytut Systemów Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska, Warszawa

Biodegradation of petrochemical sludge on anaerobic expanded bed

Summary

The process of biodegradation of petrochemical sludge was carried out on anaerobic expanded bed inoculated with selected strains of *Desulfovibrio* bacteria.

Pollution in digested sludge was significantly reduced under conditions of sulphate respiration and four-day long bed operation period. The reduction of chemical oxygen demand (COD) was higher than 95%. 58% of the total amount of hydrocarbons (incl. aromatic hydrocarbons) was initially biotransformed. The examined process may be used as the first stage of biochemical degradation of sludge contaminated by fossil fuel products.

Key words:

expanded bed, biodegradation, petroleum pollution, aromatic hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons.

Adres do korespondencji

Lidia Gajkowska-Stefańska,
Instytut Systemów
Inżynierii Środowiska,
Politechnika Warszawska,
ul. Nowowiejska 20,
00-653 Warszawa;
e-mail:
Lidia.Gajkowska@is.pw.edu.pl

1. Wstęp

Mikrobiologiczna degradacja zanieczyszczeń ropopochodnych jest reakcją wielofazową, wymagającą obecności przede wszystkim odpowiednich kultur bakteryjnych, wysokiego zasolenia, oraz dostatecznej ilości azotu i fosforu (1-5). W procesie beztlenowej biodegradacji tego typu substratów bardzo istotną rolę spełnia dobór odpowiedniego akceptora elektronów. W pu-

blikowanych pracach wskazuje się na wyraźne różnice w procesie degradacji beztlenowej węglowodorów w zależności od rodzaju kultur bakteryjnych, jak również od zastosowanego akceptora elektronów (6,4,7). Głównym jednak ograniczeniem biodegradacji substancji ropopochodnych w środowisku naturalnym jest dostępność źródeł azotu i fosforu. W teorii, około 150 mg azotu i 30 mg fosforu zużywane jest w przemianie 1g węglowodoru na materiał komórkowy (4).

Dość ważną sprawą jest również bezpośredni kontakt mikroorganizmu z węglowodorem. Istnieją dwie podstawowe strategie wzmacniania kontaktu z nierozpuszczalnymi w wodzie węglowodorami, w których udział biorą bakterie. W pierwszej występują specyficzne mechanizmy adhezji, a w drugiej ma miejsce produkcja zewnątrzkomórkowych środków emulgujących. Właściwości takie mają szczepy bakteryjne, które w długim okresie przebywały w środowisku zanieczyszczonym związkami ropopochodnymi (8,6). Opublikowano szereg prac dotyczących beztlenowego metabolizmu węglowodorów: alkanów o łańcuchu prostym i rozgałęzionym (9,5); pierścieniowych oraz węglowodorów aromatycznych (11-15). W większości publikowanych prac badania dotyczyły wybranych węglowodorów, bądź gleby czy wód zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi. Do tej pory, otwarty pozostał problem biochemicznej utylizacji osadów przemysłowych powstających w zakładach rafinacji i przeróbki ropy naftowej.

Celem badań było określenie możliwości wykorzystania wysoko efektywnych, beztlenowych złóż ruchomych stosowanych do biochemicznego usuwania zanieczyszczeń osadów komunalnych do biodegradacji osadów z zakładów rafinacji ropy naftowej.

2. Metodyka

W badaniach technologicznych, wykorzystano reaktory beztlenowe ze złożem ruchomym, izolowane cieplnie i bez dostępu światła, w których przez dłuższy czas prowadzono fermentację osadów komunalnych. Wypełnienia reaktorów stanowił żużel z kotłów energetycznych o wymiarach ok. 12 × 20 × 40 mm. Charakterystykę technologiczną beztlenowego złoża ruchomego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka złoża beztlenowego

Parametry złoża	Jednostki	Wielkości parametrów
przepływ	cm ³ /min	350
wielkość złoża ruchomego	cm	80
przekrój czynny złoża ruchomego	cm ²	26,6
średnia prędkość przepływu przez złożo ruchome	m/h	7,89
średnia prędkość przepływu przez kolumnę reaktora	m/h	6,54
objętość złoża ruchomego	dm ³	2,568
obciążenie hydrauliczne złoża	dm ³ /dm ³ · d	0,29

W czasie trwania procesu, odpływ osadu z górnej części reaktora kierowano do separatora, gdzie w sposób ciągły oddzielano gazy fermentacyjne od osadu. W całym układzie utrzymywana była stała temperatura 37°C. Przez dwa tygodnie prowadzono powolny proces adaptacji złoża beztlenowego do nowego substratu, wprowadzając codziennie zwiększone ilości osadu z kanalizacji przemysłowej zakładu rafinacji ropy naftowej (16). Dziewiątego dnia procesu adaptacyjnego, na złożo wprowadzono wyselekcjonowane, aktywne szczepy bakterii *Desulfovibrio*, a do osadu surowego wpływającego na złożo rozpoczęto dozowanie fosfogipsu w ilości $2 \text{ g/dm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ oraz mocznika $1,5 \text{ g/dm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Skład chemiczny fosfogipsu, produktu odpadowego powstającego przy produkcji nawozów fosforowych podano w tabeli 2. Po dwóch tygodniach okresu adaptacyjnego rozpoczęto proces fermentacji ciągłej osadów petrochemicznych: z kanalizacji zakładowej, ze zbiorników retencyjnych i słopowych. Proces prowadzono przy 25% obciążeniu objętościowym. W osadzie wypływającym z reaktora oznaczano odczyn, ChZT, siarczany, siarczki, ogólną zawartość substancji ekstrahujących się eterem naftowym, oraz zawartość siarkowodoru w gazie pofermentacyjnym. Okresowo oznaczano azot amonowy, azot organiczny Kjeldahla oraz fosfor w postaci P_2O_5 . Wyniki badań codziennej kontroli procesu podano w tabelach 3-5. Wyniki badań fizyczno-chemicznych surowych osadów przemysłowych i średnich próbek osadów po procesie fermentacji podano w tabelach 6,7. Dodatkowo, w osadach ze zbiorników retencyjnych i słopowych przeprowadzono badania zawartości węglowodorów metodą magnetycznego rezonansu protonowego (17).

Tabela 2

Analiza chemiczna fosfogipsu gdańskiego

Oznaczenia	Jednostki	Stężenia	Numery norm, wg których wykonano oznaczenia
siarczany (SO_4^{2-})	%	68,0	PN-74/C-04566.09
fosfor ogólny (P_2O_5)	%	1,52	PN-75/C-04537.14
wapń (CaO)	%	28,8	AAS
magnez (MgO)	%	1,4	AAS
ołów (Pb)	ppm	44,2	AAS
cynk (Zn)	ppm	56,8	AAS
kadm (Cd)	ppm	8,8	AAS
miedź (Cu)	ppm	10,9	AAS
chrom (Cr)	ppm	6,9	AAS
nikiel (Ni)	ppm	14,2	AAS

Tabela 3

Wyniki badań fermentacji ciągłej osadu petrochemicznego z kanalizacji przemysłowej z dodatkiem fosfogipsu

Kolejna doba procesu	Osad wypływający z reaktora					Wydzielony H ₂ S [mg/dm ³ · d ⁻¹]
	pH	ChZT [mg/dm ³]	Ekstrakt eterowy [mg/dm ³]	SO ₄ ⁻² [mg/dm ³]	S ⁻² [mg/dm ³]	
1 – 7	6,4	99 440	40 500	1 070	410	90
	6,9	72 320	21 700	1 790	420	150
	7,1	45 200	16 200	2 360	210	100
	7,1	36 160	11 400	2 730	450	180
	7,2	25 300	11 000	2 920	480	100
	7,2	13 280	10 800	3 010	500	120
8 – 15	7,1	13 760	9 600	2 770	610	90
	7,3	14 820	10 500	2 480	650	140
	7,2	12 790	11 200	2 170	680	100
	7,2	13 170	8 500	1 830	720	120
	7,2	14 120	9 400	1 350	790	100
	7,2	13 270	9 200	1 170	700	100

Tabela 4

Wyniki badań codziennej kontroli procesu fermentacji ciągłej osadu petrochemicznego ze zbiorników re-tencyjnych

Doby	pH	ChZT [mgO ₂ /dm ³]	Ogólna zawartość węglowodorów [g/dm ³]
1	7,0	11 850	12,7286
2	6,9	9 780	–
3	6,9	8 440	–
4	7,1	6 389	10,3180
5	7,2	6 340	–
8	7,2	6 450	8,4621
9	7,4	7 000	–
10	7,4	6 240	–
11	7,6	6 340	–
12	7,6	6 380	8,6912

Tabela 5

Wyniki badań codziennej kontroli procesu fermentacji ciągłej osadu petrochemicznego ze zbiorników słopowych

Doby	pH	ChZT [mgO ₂ /dm ³]	Ogólna zawartość węglowodorów [g/dm ³]
1	7,0	90 240	110,200
2	6,9	88 120	–
3	6,8	68 540	–
4	7,0	54 120	6,728
5	7,2	56 230	–
8	6,8	50 890	6,241
9	7,1	57 610	–
10	7,0	55 450	–
11	6,9	55 800	–
12	6,9	55 700	5,30

Tabela 6

Wyniki badań fizyczno-chemicznych surowego osadu petrochemicznego ze zbiorników retencyjnych, oraz osadu pofermentacyjnego

Oznaczenia	Jednostki	Osad petrochemiczny	
		surowy	po fermentacji
odczyn	pH	7,8	7,6
gęstość	kg/m ³	1038	1030
uwodnienie	%	89,2	90,1
zawartość suchej masy	%	10,8	9,9
zawartość substancji mineralnych	%	69,9	79,3
zawartość substancji organicznych	%	30,1	20,7
zawartość siarki	%	2,9	2,7
zawartość fosforu	%	0,7	0,19
zawartość azotu	%	1,1	0,8
węglowodory ogólne	g/dm ³	20,53	8,69
ChZT	mg/dm ³	286 100	6380

Tabela 7

Wyniki badań fizyczno-chemicznych surowego osadu petrochemicznego ze zbiorników słopowych, oraz osadu pofermentacyjnego

Oznaczenia	Jednostki	Osad petrochemiczny	
		surowy	po fermentacji
odczyn	PH	7,3	6,9
gęstość	kg/m ³	1 033	1 020
uwodnienie	%	86,72	89,25
zawartość suchej masy	%	13,28	10,75
zawartość substancji mineralnych	%	55,46	67,28
zawartość substancji organicznych	%	44,54	32,72
zawartość siarki	%	1,27	1,56
zawartość fosforu	%	0,7	0,4
zawartość azotu	%	0,15	1,7
węglowodory ogólne	g/dm ³	393,38	5,3
ChZT	mg/dm ³	131 800	55 700

Metoda magnetycznego rezonansu protonowego zastosowana do analizy indywidualnych związków organicznych pozwala określić ich charakter, ale także może stanowić cenne źródło informacji ułatwiające określenie struktury związków występujących w mieszaninie osadów petrochemicznych.

3. Omówienie wyników badań

Wyniki badań fermentacji ciągłej osadu petrochemicznego z kanalizacji przemysłowej przedstawione w tabeli 3, wskazują na prawidłowe funkcjonowanie różnorodnych kultur bakteryjnych zasiedlających złożę beztlenowe, zdolnych do biodegradacji zanieczyszczeń ropopochodnych. Od piątego dnia procesu, procentowy spadek zawartości substancji organicznych ekstrahujących się eterem naftowym wahał się od 85 do około 88%. Wysoki stopień redukcji substratów organicznych uzyskano dzięki wprowadzeniu na złożę, w okresie adaptacji wstępnej, różnorodnych szczepów bakterii, które w długim okresie przebywały w środowisku zanieczyszczonym związkami ropopochodnymi, co potwierdzają autorzy wielu publikacji, a szczególnie Rosenberg i in. (4) i Phelps i in. (6). Według Rosenberga również istotne jest także odpowiednie uzupełnianie niedoborów azotu, fosforu. W badanym procesie, w sposób ciągły dozowano mocznik i fosfogips. Fosfogips dostarczał wystarczającą ilość fosforu oraz siarczany niezbędne w procesie oddychania siarczanowego bakteriom *Desulfovibrio*. Należy podkreślić, że proces fermentacji ciągłej był stabilny w całym okresie badawczym pomimo zwiększonego zasolenia złoża. Z ba-

dań prowadzonych przez Rosenberga i in. (4) wynika, że proces biotransformacji węglowodorów zachodzi najskuteczniej i najszybciej w środowiskach silnie zasolonych.

Przeprowadzone, wstępne badania biodegradacji węglowodorów dwóch różnych osadów z przemysłu petrochemicznego: osadów ze zbiorników retencyjnych o średniej zawartości węglowodorów ok. 2,8%, oraz osadów ze zbiorników słopowych zawierających około 39% węglowodorów wskazują na dość szybki proces biotransformacji. Wyniki badań procesu fermentacji osadu ze zbiorników retencyjnych przedstawione w tabeli 4 wskazują na wysoką redukcję w granicach 98% ogólnej zawartości substancji organicznych, oraz ogólnej zawartości węglowodorów na poziomie 58%. W przeprowadzonych badaniach węglowodorów wykonywanych metodą magnetycznego rezonansu protonowego wykazano, że w osadzie surowym 91,9% węglowodorów to węglowodory alifatyczne, a 8,1% to węglowodory aromatyczne. Po procesie, zwiększył się w osadzie pofermentacyjnym udział procentowy węglowodorów alifatycznych z 91,9 do 96,3%. Prawie 50% węglowodorów uległo wstępnej biotransformacji. Bardzo podobny był proces fermentacji osadów ze zbiorników słopowych. W osadzie surowym zawartość węglowodorów alifatycznych stanowiła 95,4% ogólnej zawartości węglowodorów, a po procesie fermentacji zwiększyła się do 97,6%. Około 50% węglowodorów aromatycznych uległo wstępnej biotransformacji w procesie oddychania siarczanowego.

4. Wnioski

a. W procesie wstępnej fermentacji zaszczepiającej i w okresie adaptacji występują dość istotne wahania odczynu. Dodatek azotu w postaci mocznika, oraz fosfogipsu jako źródła fosforu do szlamów petrochemicznych zapewnia stabilizację odczynu w bioreaktorze i jest dobrym źródłem siarczanów dla bakterii *Desulfovibrio*.

b. Dość duża dawka fosfogipsu zwiększa zasolenie osadów petrochemicznych podawanych procesom fermentacji, ale proces biotransformacji węglowodorów zachodzi najskuteczniej i najszybciej w środowiskach silnie zasolonych.

c. Proces fermentacji ciągłej osadów petrochemicznych, prowadzony przy czterodobowym czasie zatrzymania, dał efekty zadowalające. Uzyskano wysoki stopień redukcji ogólnej ilości zanieczyszczeń:

- dla osadów ze zbiorników retencyjnych:
redukcja ChZT wynosiła 98%,
- dla osadów ze zbiorników słopowych:
redukcja ChZT wynosiła 58%.

Dla obu badanych osadów petrochemicznych biotransformacja węglowodorów aromatycznych wynosiła powyżej 50%.

d. Badany proces, pomimo wysokiej redukcji zanieczyszczeń, w tym również substancji ropopochodnych, należy traktować jako wstępny proces utylizacji trudno

rozkładalnych osadów przemysłowych. Stężenie zanieczyszczeń w cieczy pofermentacyjnej wypływającej z reaktora jest wysokie, a zatem wymagają one dalszej mineralizacji.

e. Następnym etapem biorozkładu zanieczyszczeń może być z powodzeniem prowadzony metodami konwencjonalnymi w warunkach tlenowych lub fermentacji metabolicznej.

Literatura

1. Britz T. I., Noeth C., Lategan P. M., (1988), *Wat. Res.*, 22, 163-169.
2. Rosenberg M., Rosenberg E., (1986), *Oil&Petrochem. Pollution*, 2, 155-162.
3. Rosenberg E., Rosenberg M., Shoham Y., Kaplan N., Sar N., (1989), *Adhesion and desorption during growth of Acinetobacter calcoaceticus on hydrocarbons*, in: *Microbial Mats*, Eds. Cohen Y., Rosenberg E., 218-226, Washington, DC, ASM Publications.
4. Rosenberg E., Legmann R., Kushmaro A., Taube R., Adler E., Ron E., (1992), *Biodegradation*, 3, 337-350.
5. Grishchenkov V. G., Townsend R. T., McDonald T. J., Autenrieth R. L., Bonner J. S., Boronin A. M., (2000), *Process Biochemistry*, 35, 889-896.
6. Phelps C. D., Young L. Y., (1999), *Biodegradation*, 10, 15-25.
7. Meckenstock R. U., (1999), *FEMS Microbiology Letters*, 177, 67-73.
8. Ball H. A., Reinhard M., (1996), *Environ. Toxicol. Chem.*, 15, 114-122.
9. Singer M. E., Finnerty W. R., (1984), *Microbial metabolism of straight-chain and branched alkanes*, Ed. Atlas R. M., *Petroleum Microbiology*, 1-60.
10. Perry J. J., (1984), *Microbial metabolism of cyclic alkanes*, Ed. Atlas R. M., *Petroleum Microbiology*, 61-98.
11. Cerniglia C. E., (1984), *Microbial transformation of aromatic hydrocarbons*, Ed. Atlas R. M., *Petroleum Microbiology*, 98-128.
12. Grbic-Galic D., Vogel T., (1987), *App. Env. Microbiol.*, 2, 254-260.
13. Sleat R., Robinson J. P., (1984), *Journal of Applied Bacteriology*, 57, 381-394.
14. Edwards E. A., Grbic-Galic D., (1992), *Appl. Environ. Microbiol.*, 58, 2663-2666.
15. Wilkes H., Boreham C., Harms G., Zengler K., Rabus R., (2000), *Organic Geochemistry*, 31, 101-115.
16. Gajkowska-Stefańska L., (1990), *Hodowla trwałej błony biologicznej na beztlenowych złożach ekspandowanych*, Materiały Seminarium Naukowego Instytutu Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
17. Praca zbiorowa pod red. Zielińskiego W., Rajcy A., (1995), *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, PWN, Warszawa, 69-189.