

Biologiczne oczyszczanie gazów — stan obecny i perspektywy rozwoju

Mirostaw Szklarczyk
Maciej Czemarmazowicz
Waldemar Adamiak

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechnika Wrocławska
Wrocław

1. Wstęp

Emisja zanieczyszczeń organicznych do atmosfery stanowi istotne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Szkodliwość tych zanieczyszczeń wynika nie tylko z ich toksyczności, jako określonych substancji, ale i z faktu, że wiele z nich ulega w powietrzu skomplikowanym przemianom, w wyniku czego toksyczność emisji może się potęgować. Dlatego emisja organicznych zanieczyszczeń powietrza powinna podlegać ścisłej kontroli i ograniczaniu, w tym także unieszkodliwianiu. Dużego znaczenia wśród metod unieszkodliwiania związków organicznych emitowanych do atmosfery nabierają metody biologiczne. Są one przydatne szczególnie w tych przypadkach, gdy emitowane gazy mają niską temperaturę i niezbyt wysokie wartości stężenia zanieczyszczeń. Ceną ich zaletą są również niskie koszty, co zilustrowano w tabeli 1 (1).

2. Podstawy procesu

Metodami biologicznymi można oczyszczać gazy odlotowe zawierające zanieczyszczenia organiczne oraz siarkowodór i amoniak jako domieszki. Proces opiera się na dwóch głównych zjawiskach, którymi są sorpcja zanieczyszczeń oraz biologiczny rozkład pochłoniętych zanieczyszczeń. W wymiarze molekularnym ma tu miejsce następstwo procesów z zachowaniem przedstawionej kolejności. Rozpatrując natomiast zagadnienie od strony technicznej można powiedzieć, że oba procesy będą równoległe. W wyniku sorpcji zanieczyszczeń zachodzi oczyszczanie gazów odlotowych. Efektem rozkładu biologicznego pochłoniętych zanieczyszczeń jest oczyszczenie sorbentu. Jest to zatem układ, w którym zachodzi samoregeneracja sprawiająca, że ilość powstających odpadów jest tak mała, że metodę powszechnie uznaje się jako praktycznie bezodpadową.

TABELA 1
PORÓWNANIE NAKŁADÓW KOSZTÓW RÓŻNYCH METOD OCZYSZCZANIA
GAZÓW ODLOTOWYCH ZE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH (1)

Metoda oczyszczania gazów	Koszty			
	Na podstawie źródeł:			
	niemieckiego I		niemieckiego II	holenderskiego
	inwestycyjne DM (m ³ /h)	ruchowe DM (m ³ /h)	ogólne DM/1000 m ³	ogólne Dfl/1000 m ³
dopalenie termiczne	12 ÷ 14	1,4 ÷ 1,7	9,1 (tylko paliwo)	7 ÷ 9 (50% odzysk energii)
dopalenie katalityczne	14 ÷ 16	1,3 ÷ 1,5	–	6 ÷ 8 (50% odzysk energii)
adsorpcja	5 ÷ 20	0,5 ÷ 1,0	1,5 (z kosztem regeneracji)	14 ÷ 18 (z kosztem regeneracji)
absorpcja	8 ÷ 10	0,8 ÷ 1,0	4,2 (zastosowanie podchlorynu)	–
ozonowanie	6 ÷ 8	0,4 ÷ 0,6	4,2	–
biofiltracja	3 ÷ 10	0,3 ÷ 0,5	0,6	0,5 ÷ 3,0

Biologiczne oczyszczanie gazów może mieć szeroki, choć jednak ograniczony kilkoma warunkami, zakres zastosowań:

- usuwane z gazów zanieczyszczenia muszą być podatne na rozkład biologiczny,
- usuwane z gazów zanieczyszczenia muszą być rozpuszczalne, choćby tylko słabo, w wodzie lub tłuszczach (lipidach wchodzących w skład błony komórkowej),
- temperatura oczyszczanych gazów musi się mieścić w zakresie, który gwarantuje biologiczną aktywność mikroorganizmów biorących udział w procesie,
- oczyszczane gazy nie mogą zawierać składników trujących dla mikroorganizmów, jak np. związków metali ciężkich czy oparów kwasów.

Spełnienie dwóch ostatnich warunków można, w razie potrzeby, uzyskać poprzez wstępną obróbkę gazów odlotowych. Takim zabiegiem może być np. wstępne zraszanie gazów wodą, co prowadzi do obniżenia ich temperatury oraz zapewnia wymycie toksycznych substancji.

Ogólne dane na temat podatności organicznych zanieczyszczeń powietrza na biodegradację ilustrują informacje zawarte w tabeli 2 (2).

W praktyce, biologiczne oczyszczanie gazów jest realizowane głównie w dwóch typach instalacji, którymi są płuczki biologiczne (biopłuczki) oraz filtry biologiczne (biofiltry).

Płuczka biologiczna to układ złożony z dwóch głównych elementów, którymi są absorber oraz napowietrzana komora osadu czynnego. Sorbentem jest osad czynny. Oczyszczanie gazów ma miejsce w absorberze, w którym kontaktują się one przeciwprądowo z sorbentem. Oczyszczanie sorbentu (jego samoregeneracja) zachodzi, wskutek działania mikroorganizmów, w komorze

osadu czynnego. Biopłuczka, jak widać, stanowi zblokowany układ złożony z absorbera oraz oczyszczalni sorbentu, która może być pomyślana jako mała biologiczna oczyszczalnia ścieków pracująca techniką osadu czynnego.

TABELA 2
PODATNOŚĆ ORGANICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA
NA ROZKŁAD BIOLOGICZNY W BIOFILTRACH (2)

Węglowodory alifatyczne		Węglowodory aromatyczne	
metan	(+)	benzen	+
pentan	(+)	toluen	++
heksan	+	ksylen	++
acetylen	?	styren	+
cykloheksan	(+)		
Połączenia siarkowe		Połączenia azotowe	
tioestry	+	aminy	++
siarczek dwumetylu	+	amidy	+
tiocyjaniany	+	pirydyna	+
izotiocyjaniany	?	izocyjaniany	?
tiofen	+	nitropochodne	(+)
merkaptany	+	nitryle	+
markaptan metylowy	+	acetonitryl	+
dwusiarczek węgla	+	izonitryle	+
Połączenia tlenowe			
alkohole	++	ketony	+
metanol	++	aceton	+
butanol	++	kwasy organiczne	++
etery	(+)	estry	+
czterohydrofuran	++	octan etylu	+
eter etylowy	(+)	metakrylan metylu	?
dioksan	(+)	fenole	+
aldehydy	++		
chloropochodne		++	bardzo łatwy rozkład
dwuchlorometan	(+)	+	łatwy rozkład
trójchlorometan	?	(+)	słaby rozkład
chlorofenole	+	-	rozkład nie zachodzi
1.1.1-trójchloroetan	-	?	brak pewnych danych

Głównym elementem filtru biologicznego jest warstwa porowatego materiału filtracyjnego zasiedlonego przez mikroorganizmy. Podczas powolnego przedmuchiwanie gazów przez warstwę materiału filtracyjnego zanieczyszczenia są sorbowane, a następnie rozkładane przez mikroorganizmy. Dzia-

łanie mikroorganizmów prowadzi do regeneracji (czy raczej samoregeneracji) złoża — sorbentu. W biofiltrach — inaczej niż w biopłuczkach — sorpcja i rozkład zanieczyszczeń zachodzą w tym samym miejscu urządzenia. Poprawne działanie biofiltrów zależy w dużej mierze od właściwego doboru materiałów filtracyjnych. Przy wyborze należy uwzględniać, takie ich cechy (3) jak: charakterystyka uziarnienia, zdolność zatrzymania wody, trwałość, powierzchnia właściwa, zapach własny, opory przepływu gazów, koszty, gęstość zasiedlenia przez mikroorganizmy. Dobrymi złożami do biofiltrów okazały się następujące materiały organiczne:

- żyzna gleba o spulchnionej strukturze,
- torf oraz odpady torfowe,
- komposty z odpadów komunalnych,
- komposty z kory drzew i odpadów drzewnych.

Wymienione materiały mają naturę organiczną i również one same są rozkładane przez mikroorganizmy w wyniku czego, podczas pracy biofiltru, ulegają zmianom zarówno ich właściwości, jak i struktura. Trwałość dobrze dobranych materiałów filtracyjnych wynosi zwykle kilka lat.

3. Obszar zastosowań biologicznego oczyszczania gazów

Obszar zastosowań metody wynika z przedstawionych w pkt. 2 warunków i ograniczeń. Jest on już teraz dość pokaźny i ulega ciągłemu poszerzaniu, gdyż metoda jest intensywnie rozwijana. Spośród dwóch opisanych sposobów biologicznego oczyszczania gazów znacznie większe znaczenie ma biofiltracja. Wynika to stąd, że jest ona wyjątkowo tania i prosta. W wielu przypadkach biofiltry mogą pracować przez długi czas bez obsługi. Obszar zastosowań biofiltracji zaprezentowano w tabeli 3 (2), gdzie wyszczególniono również rodzaj unieszkodliwianych zanieczyszczeń.

Pierwszymi obiektami, w których omawiana metoda znalazła zastosowanie były oczyszczalnie ścieków, kompostownie odpadów, fermy wielkostadne, przetwórnice odpadów zwierzęcych oraz odpadów rybich. Są to przykłady źródeł emisji gazów silnie odorotwórczych, o dużej liczbie składników podatnych na rozkład biologiczny. W tych przypadkach bardzo dobre wyniki oczyszczania są uzyskiwane w urządzeniach o najprostszej konstrukcji (biofiltry otwarte). Dalej metoda została rozszerzona na obiekty przemysłu spożywczego (produkcja przypraw, konserw i koncentratów, prażalnie kawy i kakao, zakłady mięsne wraz z wędzarniami, topialnie tłuszczów). Wreszcie z dobrym skutkiem została zastosowana w niektórych obiektach przemysłu chemicznego, odlewniach, malarniach. Należy zaznaczyć, że przedstawione informacje na temat praktycznych zastosowań biofiltracji odnoszą się do rozwiniętych krajów Europy, posiadających precyzyjne przepisy dotyczące emisji zanieczyszczeń organicznych, w tym również odorów. O intensywnym rozwoju biologicznego oczyszczania gazów może świadczyć fakt, że pod koniec lat siedemdziesiątych liczba biofiltrów zainstalowanych w RFN była oceniana na 50, natomiast 10 lat później już na 300 – 400 (4).

TABELA 3
 OBSZAR ZASTOSOWAŃ BIOFILTRACJI (2)

źródło	Połączenia organiczne						
	odory	alifaty	aromaty	tlenowe	siarkowe	azotowe	chlorowe
1	+	+			+		+
2	+						
3	+			+		+	
4	+			+	+	+	
5	+			+	+	+	
6	+			+	+	+	
7	+			+	+		
8	+			+	+	+	
9	+			+	+	+	
10	+			+	+	+	
11	+			+	+		
12	+	+	+	+			
13	+			+	+	+	
14	+			+	+	+	
15	+	+	+	+	+	+	+
16	+	+	+	+	+	+	+
17	+	+	+	+	+	+	+
18	+			+			
19	+			+	+	+	
20	+	+		+	+	+	+
21	+	+		+	+	+	
22	+						
23	+	+	+	+		+	
24	+	+	+	+			
25	+			+			
26	+			+	+	+	
27	+	+		+	+	+	+
28	+	+	+		+		+
29					+	+	
30	+	+	+	+		+	
31	+			+	+	+	
32	+			+	+	+	
33	+		+	+		+	
34	+	+	+				
35	+			+	+	+	
36	+			+	+	+	+

1 - przetwórnice starych olejów, 2 - wytwórnie przypraw, 3 - suszarnie drożdży, 4 - fabryki mączki z krwi zwierzęcej, 5 - suszarnie szczeciny, 6 - smażalnie ryb, 7 - składy odpadów, 8 - przetwórnice pierza, 9 - topialnie tłuszczów, 10 - fabryki mączki rybnej, 11 - fabryki żelatyny, 12 - odlewnie, 13 - palarnie kawy, 14 - palarnie kakao, 15 - oczyszczalnie ścieków komunalnych, 16 - oczyszczalnie ścieków przemysłowych, 17 - suszarnie osadu czynnego, 18 - produkcja klejów, 19 - przetwórnice kości, 20 - kompostownie, 21 - suszarnie odchodów zwierzęcych, 22 - krematoria, 23 - przetwórnice tworzyw sztucznych, 24 - lakiernie, 25 - wytwórnice klejów, 26 - hodowla robaków, 27 - przerób śmieci, 28 - przerób olejów i tłuszczów technicznych, 29 - wytwórnice poliesterów, 30 - wędzarnie, 31 - wytwórnice okładzin ciernych, 32 - ubojnie, 33 - wytwórnice wyrobów tytoniowych, 34 - składy paliw, 35 - hodowla, 36 - przetwórnice odpadów zwierzęcych.

4. Badania laboratoryjne i pilotowe

Informacje literaturowe na temat biologicznego oczyszczania gazów nie są wystarczające, by na ich podstawie podjąć zadanie wdrożenia technologii do praktyki przemysłowej. Stąd istnieje potrzeba przeprowadzania takich badań które pozwolą zdobyć szczegółowe informacje i doświadczenie. Główny nurt badań autorów tego artykułu dotyczy biofiltracji. W doświadczeniach laboratoryjnych określano kinetykę biofiltracji wybranych związków organicznych na preparowanych laboratoryjnie materiałach filtracyjnych na bazie torfu. Polegało to na określaniu zależności szybkości biofiltracji od podaży substratu (obciążenia złoża). Uzyskane wyniki przedstawiono w syntetycznej formie w tabeli 4 (5). Można dostrzec duże zróżnicowanie podatności badanych związków na biofiltrację. Łatwy przebieg procesu obserwowano dla organicznych połączeń zawierających tlen. Podobne efekty zaobserwowano w przypadku toluenu i styrenu. Gorsze dla ksylenu i aniliny. Spośród przebadanych substancji, odporne na biofiltrację okazały się nitrobenzen oraz chloropochodne.

TABELA 4
ZALEŻNOŚĆ Szybkości BIOFILTRACJI OD OBciążENIA ZŁOża (5)

Związek	Szybkość biofiltracji		
	Obciążenie maksymalne g/(h x m ³)	maksymalna g/(h x m ³)	średnia g/(h x m ³)
cykloheksanon	500	94	68
formaldehyd	540	400	230
butanol	360	150	110
metyloetyloketon	300	65	50
toluen	>1000	90	—
ksylen	>200	16	—
anilina	55	48	—
styren	—	—	~100
nitrobenzen	ns	—	—
chlorobenzen	ns	—	—
chlerek winylu	ns	—	—

ns — nie stwierdzono efektu biofiltracji

Pełniejszych informacji, służących jako dane wyjściowe do zaprojektowania instalacji o pełnej przemysłowej skali mogą dostarczyć badania pilotowe. W przypadku biologicznego oczyszczania gazów instalacja pilotowa może spełnić jeszcze jedno zadanie. W naszym kraju metoda jest jeszcze mało znana, stąd istnieje potrzeba przełamania — jak przy wielu nowościach — bariery nieufności. W zależności od rodzaju rozpatrywanego źródła emisji instalacja pilotowa może spełniać różne zadania. W przypadku źródeł dobrze rozpoznanych, emitujących łatwo biodegradowalne zanieczyszczenia wystarczy wykonać test, który potwierdzi lub pozwoli skorygować wcześniej poczy-

nione założenia i obliczenia. W przypadku obiektów mniej rozpoznanych, gdzie istnieje tylko prawdopodobieństwo, że metoda będzie odpowiednia, może się okazać, że należy wykonać obszerniejsze analizy. W badaniach pilotowych wykonanych przez autorów tego artykułu uzyskano pozytywne wyniki biofiltracji w następujących przypadkach emisji:

- odory z przetwórstwa odpadów zwierzęcych,
- odory w wytwórni wyrobów tytoniowych,
- styren w gazach przy produkcji kauczuku,
- pary rozpuszczalników w fabryce mebli.

W ostatnim przypadku podjęta została budowa pełnotechnicznej instalacji do oczyszczania 8000 m³/h gazów odlotowych.

5. Perspektywy rozwoju metody

Zagadnienie rozwoju biologicznego oczyszczania gazów można rozpatrywać w kilku płaszczyznach. Ważną sprawą są działania zmierzające do jego upowszechnienia w praktyce. W pierwszej kolejności chodzi o źródła emitujące gazy zawierające zanieczyszczenia łatwo ulegające rozkładowi biologicznemu, np. typowe źródła emisji odorów. Z jednej strony wymaga to stworzenia bardziej precyzyjnych unormowań prawnych dotyczących emisji organicznych zanieczyszczeń powietrza i ścisłego ich przestrzegania, np. na wzór rozwiniętych krajów Europy. Z drugiej natomiast, niezbędna jest popularyzacja metody i przełamanie względem niej bariery nieufności.

Innym zagadnieniem jest poszukiwanie nowych rozwiązań konstrukcyjnych. Przykładem mogą być bioreaktory z przemywanym złożem. Elementem biologicznie aktywnym jest tutaj warstwa mikroorganizmów immobilizowanych na sztucznym nośniku, którym mogą być polimery syntetyczne lub materiał nieorganiczny (np. węgiel aktywny). Warstwa mikroorganizmów spełniająca rolę biokatalizatora jest omywana wodą wzbogaconą w pożywki mineralne. Podczas przepuszczania oczyszczanego powietrza przez takie złożo, zanieczyszczenia przechodzą z fazy gazowej do ciekłej, a następnie dyfundują do komórek samego biokatalizatora. Tego typu układy umożliwiają uzyskanie dużej koncentracji biomasy i dużej powierzchni wymiany masy. Z tych powodów są one bardziej wydajne niż biofiltry. Tym samym urządzenia te mają dużo mniejsze wymiary, co ułatwia ich lokalizację. Dalsze udoskonalanie tego typu reaktorów wiąże się m.in. z poszukiwaniem nośników umożliwiających rozwinięcie jeszcze większej powierzchni międzyfazowej (6).

W projektowaniu coraz wydajniejszych instalacji może być pomocne modelowanie. Odchodzi się już bowiem od traktowania złoża filtracyjnego jako czarnej skrzynki i dąży do opracowania modeli symulujących procesy zachodzące podczas biofiltracji. Modele takie obejmują m.in. przenoszenie masy między fazą gazową i ciekłą oraz ciekłą i biomasa, biodegradację substratu, produkcję CO₂ i zmiany pH spowodowane jego akumulacją itd. Opracowane ostatnio modele biofiltracji pozwalają z dużą dokładnością przewidywać przebieg procesu, co wykazano w eksperymentach sprawdzających (7).

Innym zagadnieniem jest poszerzenie obszaru metody na takie emisje zanieczyszczeń gazów, które są uznawane jako odporne na biodegradację. Wiąże się to z wykorzystaniem drobnoustrojów specjalnie dobieranych i adaptowanych do rozkładu określonych zanieczyszczeń. Dobre wyniki uzyskiwano stosując np. szczepy bakterii z rodzaju *Hyphomicrobium* do rozkładu dichlometanu, czy *Xanthobacter autotrophicus* do degradacji dichloroetanu. Często wykorzystuje się też szczepy *Pseudomonas putida*, bakterii znanej z szerokich możliwości katabolicznych, do rozkładu różnego rodzaju zanieczyszczeń, np. fenoli o dużym stężeniu (8).

Interesujące może się okazać wykorzystanie pewnej grupy grzybów wyższych, które wywołują tzw. białą zgniliznę drewna. Organizmy te jako jedyne są zdolne do kompletnego rozkładu wszystkich składników organicznych budujących drewno, w tym trudno rozkładalnych lignin. W związku z dużym zróżnicowaniem strukturalnym polimerów ligninowych, grzyby te wykształciły mechanizmy rozkładu o szerokiej specyficzności. Dzięki temu mogą one rozkładać nie tylko ligniny, lecz także tak uciążliwe dla środowiska zanieczyszczenia, jak np. dichlorometan, trichlorometan, trichloroetan (9,10). Istotną rolę w systemie ligninolitycznym tych grzybów pełnią peroksydazy. Są one wydzielane na zewnątrz komórek i powodują powstawanie bardzo reaktywnych wolnych rodników (11). Impulsem do produkcji enzymów nie jest tu jednak, jak u bakterii, obecność substratu — induktora, lecz brak w podłożu związków azotu, węgla lub siarki (12). Dzięki temu grzyby te są w stanie prowadzić rozkład aż do wyczerpania substratu lub podejmować aktywność enzymatyczną nawet przy jego minimalnych stężeniach, które dla bakterii mogłyby się okazać niewystarczające do indukcji enzymów (13). Wydzielanie enzymów poza komórkę ułatwia grzybom biodegradację związków trudno rozpuszczalnych, które w tej sytuacji nie muszą dyfundować do wnętrza strzępek grzybowych. Poza tym zewnątrzkomórkowa aktywność ligninolityczna zwiększa odporność na związki toksyczne ponieważ umożliwia ich unieszkodliwianie zanim wnikną do komórki (11). Możliwości rozkładu zanieczyszczeń przez grzyby białej zgnilizny są dodatkowo zwiększone przez działanie innego — dotąd nie wyjaśnionego — mechanizmu degradacji. Stwierdzono bowiem, że mogą one mineralizować szereg związków bez udziału enzymów ligninolitycznych. W ten sposób jest rozkładany, np. benzen oraz jego pochodne metylowe i chlorowe (14,15).

Omówione właściwości grzybów białej zgnilizny są już wykorzystywane w różnych dziedzinach biotechnologii środowiskowej, m.in. w oczyszczaniu ścieków i biodetoksyfikacji gleby (16). Wiele przemawia za tym, aby podjąć próbę zastosowania tych organizmów również w biologicznym oczyszczaniu gazów.

Literatura

1. Diks R. M., Ottengraff S. P., (1991), *Process Engineering Aspects of Biological Waste Gas Purification*, International Symposium: Environmental Biotechnology, 22-25 April 1991, Oostende, 353-367.
2. *Biologische Abgas-/Abluftreinigung-Biofilter. Biological Waste Gas/Waste air Purification-Biofilters*, (Dezember 1991), VDI-Richtlinien 3477, Düsseldorf.
3. Szklarczyk M., (1991), *Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych*, Wyd. PWr.
4. Liebe H.G., (1989), *Staub Reinhalt. Luft*, 49, 145-149.
5. Rutkowski J. D., Szklarczyk M., (1994), Raport SPR nr 50/94, I-15 PWr., nie publ.
6. Bezborodov A. M., Kozlyak E. J., Yakimov M. M., Utkin J. B., (1994), *Biotechnologia*, 1, 24, 95-108.
7. Hodge D. S., Deviny J. S., (1995), *Journal of Environmental Engineering*, 121, 1, 21-32.
8. Zilli M., Converti A., Lodi A., Del Borgli M., Ferraido G., (1993), *Biotechnology and Bioengineering*, 7, 693-699.
9. Klindaria A., Grover T. A., Aust S. D., (1995), *Environ. Sci. Technol.*, 29, 719-725.
10. Field J. A., de Jong E., Feijoo-Costa G., de Bout J. A. M., (1993), *TIBTECH*, 11, 44-49.
11. Barr D. P., Aust S. D., (1994), *Environ. Sci. Technol.*, 28, 79A-87A.
12. Keyser P., Kirk T. K., Zeikus J. G., (1978), *J. Bacteriol.*, 135, 790-797.
13. Bumpus A. J., Tien M., Wright D., Aust S. D., (1985), *Science*, 228, 1434-1436.
14. Yadav J. S., Wallace R. E., Reddy C. A., (1995), *Appl. and Environ. Microb.*, 61, 677-680.
15. Yadav J. S., Reddy C. A., (1995), *Appl. and Environ. Microb.*, 59, 756-762.
16. Grabińska-Łoniewska A., Apolinarski M., (1992), *GWTS*, 2, 291-293.

Biological purification of gases — present state and future perspectives

Summary:

Basic knowledge on biological waste air treatment and the area of its applications are presented. Principles of operation of bioscrubbers and biofilters are described. Laboratory researches results of air biofiltration rate on peat as a packing material are also presented. This paper traces out the development directions of biofiltration and perspectives of its dissemination in our country.

Key words:

bioscrubbers, biofilters, air waste.

Adres do korespondencji:

Mirosław Szklarczyk, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska,
Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław.