

BADANIA BIOFILTRACJI GAZÓW ODLOTOWYCH ZAWIERAJĄCYCH TOLUEN I KSYLEN

ANDRZEJ WIECZOREK

Politechnika Szczecińska, Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska,
71-065 Szczecin, al. Piastów 42

Keywords: biofiltration, biofiltration of toluene, biofiltration of xylene, biofiltration on composts.

STUDIES ON BIOFILTRATION OF WASTE GASES CONTAINING TOLUENE AND XYLENE

Results of toluene and p-xylene containing model gases biofiltration are presented. Process was carried out on columns packed with two kinds of non-modified composts. Velocity and efficiency of biofiltration was determined and plotted vs. impurities concentration and linear gas velocity (retention times of $26 \div 113$ s). Highest, average for the top section of the column, values of the decomposition velocity were found to be ca. $80 \text{ g/m}^3/\text{h}$, and average for the whole column ca. $40 \text{ g/m}^3/\text{h}$ respectively. Fluctuations of these values at similar, well controlled, measurement parameters were however encounter, most probable due to varying hardly adjustable humidity of the column bed.

Streszczenie

Zaprezentowano wyniki badań biofiltracji modelowych strumieni gazowych zawierających toluen i p-ksylen na kolumnach wypełnionych dwoma rodzajami niemodyfikowanych kompostów. W trakcie pomiarów określono szybkość i skuteczność biofiltracji w funkcji stężenia zanieczyszczeń i szybkości strumienia gazów (czasy retencji $26 \div 113$ s). Maksymalne, średnie dla górnej sekcji kolumny, wartości szybkości rozkładu zanieczyszczeń wyniosły ok. $80 \text{ g/m}^3/\text{h}$, a dla całej kolumny $40 \text{ g/m}^3/\text{h}$. Stwierdzono znaczne fluktuacje skuteczności i szybkości biofiltracji, przy zbliżonych, dobrze kontrolowanych parametrach pomiarów. Najbardziej prawdopodobną ich przyczyną były zmiany trudno sterowalnej wilgotności złoża.

WSTĘP

Ochrona środowiska naturalnego przed wszelkiego rodzaju zanieczyszczeniami, w tym lotnymi substancjami nieorganicznymi i organicznymi, jest obecnie niekwestionowaną koniecznością. Nie wdając się zbyt głęboko w rozważania nad filozofią i sposobami ograniczenia emisji, wśród tak zwanych metod

„końca rury” można wyróżnić stosunkowo nowe metody biologiczne. Początek ich stosowania można datować na koniec lat 50. i wczesne lata 60., np. filtr Pomeroya [4], lecz ich zauważalny udział w ograniczeniu emisji zaznaczył się dopiero przed około 20 laty. Obecnie szacuje się, że w krajach wysoko rozwiniętych około 10% wszelkich gazów odlotowych nadaje się do oczyszczania na drodze biologicznej. Stwarza to wyraźnie określony rynek, powodując wzrost zainteresowania dynamicznych firm, szczególnie amerykańskich, i gwałtowny rozwój badań naukowych. W tej dziedzinie osiągnięcia krajowe, tak na niwie przemysłowej, jak i naukowej, są niewielkie. Od dłuższego czasu pracują jedynie biofiltry w kompostowniach przemysłowych, np. Katowice i Zielona Góra, których zadaniem jest ograniczenie uciążliwości zapachowej tych obiektów. Nie uwzględniając nielicznych instalacji pilotowych, pierwszy pełnoprzemysłowy biofiltr w zastosowaniu do usuwania zanieczyszczeń z gazów polakie-
rniczych uruchomiony został w roku ubiegłym [5], a drugi, z przeznaczeniem do eliminacji styrenu, znajduje się na etapie inwestycji [2]. Szersze badania naukowe nad metodami biologicznymi prowadzone są od dłuższego już czasu na Politechnice Wrocławskiej – J.D. Rutkowski, M. Szklarczyk i współpracownicy. Swój udział zaznaczyła również Politechnika Gdańska – B. Kawalec-Pietrenko i współpracownicy, oraz OBR „Barowent” Gliwice – M. Palica i współpracownicy. Od dwu lat badania nad biofiltracją prowadzone są również na Politechnice Szczecińskiej. Wśród biologicznych metod oczyszczania gazów odlotowych można wyróżnić: metodę biołuczki, filtra przepłukiwanego (ang. trickling filter) i biofiltracyjną. Każda z nich ma swe wady i zalety, a stąd i określony obszar stosowania. Cechą charakterystyczną biołuczki jest absorpcja zanieczyszczenia w wodzie i jego biologiczna degradacja w osobnym reaktorze zasilanym dodatkowo pożywkami i mikroelementami. W klasycznej biołuczce mikroorganizmy tworzą zawiesinę w cyrkulującej przez absorber i bioreaktor wodzie. Obecnie do takich urządzeń zalicza się również konstrukcje, w których istotna część mikroorganizmów osadzona jest w sposób stabilny na specjalnie dobranym wypełnieniu [6], choć granice dzielące tę konstrukcję od filtra spłukiwanego są nieostre. Już z tego opisu widać, że metoda ta będzie znajdowała zastosowanie do eliminacji substancji rozpuszczalnych w wodzie. Filtry biologiczne są to natomiast konstrukcje przypominające typowe filtry piaskowe stosowane od dawna do usuwania zawiesin. Stanowią one aparat cylindryczny (prostopadłościenny) wypełniony materiałem naturalnym lub sztucznym, zasiedlonym przez unieruchomione na wypełnieniu mikroorganizmy. Jeśli ocenić rzecz krytycznie, nazwa biofiltr nie jest zgodna z tradycyjnym nazewnictwem. Tego typu urządzenia należałoby raczej nazywać bioreaktorami z nieruchomym wypełnieniem, albowiem na tym wypełnieniu biegnie reakcja biodegradacji zanieczyszczeń, a nie tylko następuje ich zatrzymanie. Biofiltry i ich wersja przepłukiwana mogą być z powodzeniem stosowane do usuwania wszelkich rodzajów substancji, tak rozpuszczalnych, jak i trudno rozpuszczalnych. O możliwości usuwania zanieczyszczeń nierozpuszczalnych, np. węglowodorów aromatycznych, decydują zdolności sorpcyjne wypełnień stosowa-

nych w biofiltrach, np. pojemność sorpcyjna torfu, przy stężeniu toluenu w fazie gazowej rzędu 10 g/m^3 , wynosi ok. $1 \div 2 \text{ g/kg s.m.}$ [1]. Potrzeba przepłukiwania (nie tylko dowilżania) złoża pojawia się wtedy, gdy produktem biodegradacji są kwasy mineralne powodujące zakwaszenie złoża do niedopuszczalnego poziomu.

O szybkości eliminacji zanieczyszczeń ze strumienia gazowego omawianymi metodami biologicznymi decydują zarówno czynniki kinetyczne, jak i transport masy. W praktyce, w odniesieniu do biofiltrów wymienia się następujące czynniki, jako decydujące o biegu procesu [3]:

- rodzaj wypełnienia filtra,
- prędkość liniowa gazu i czas przebywania (retencji),
- zawartość wilgoci w materiale filtracyjnym,
- kwasowość materiału filtracyjnego,
- temperatura,
- podatność zanieczyszczeń na biodegradację i ich stężenia w strumieniu gazowym,
- pośrednie i końcowe produkty biodegradacji,
- szczepienie (lub jego brak).

Większością z wyżej wymienionych parametrów można sterować, a jedynie 2. i 3. od końca listy to parametry niesterowalne lub częściowo sterowalne. Do tych ostatnich należy rodzaj wypełnienia filtra, które należy dobrać tak, by nie zachodziła potrzeba częstej jego wymiany w czasie pracy instalacji. Rodzaj wypełnienia może także w dużym stopniu stanowić o ostatecznym koszcie systemu oczyszczania gazów. Do najważniejszych cech wypełnienia decydujących o jego przydatności należą:

- dostępność,
- stabilność struktury,
- opór hydrauliczny,
- chłonność wody,
- zdolność do sorpcji zanieczyszczeń,
- poziom zasiedlenia lub podatność na zasiedlenie mikroorganizmami,
- koszt.

Podstawowym celem wykonanych i omówionych niżej badań była ocena przydatności krajowych kompostów, produkowanych przemysłowo na bazie odpadów miejskich, do eliminacji toluenu i ksyleny z gazów odlotowych. Komposty te są łatwo dostępne i tanie, spełniają krajowe wymogi sanitarne i chemiczne. Po zakończeniu pracy w biofiltrze mogą być dalej łatwo zagospodarowane, co stanowi ważny czynnik wpływający korzystnie na możliwości ich wykorzystania jako złoża filtracyjnego. Toluenu i ksylen stanowią natomiast bazę rozpuszczalników wielu rodzajów farb i podobnych wyrobów stosowanych w przemyśle i gospodarstwach domowych, i są emitowane przy wielu okazjach do atmosfery.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

PRZEDMIOT BADAŃ

Badano biofiltrację par toluenu oraz p-ksylenu (jako reprezentanta trójki izomerów) w mieszaninach z powietrzem, na niemodyfikowanych kompostach z kompostowni w Zielonej Górze i Kołobrzegu. W trakcie pomiarów określano szybkość biofiltracji i jej skuteczność w funkcji liniowej szybkości strumienia gazów, stężeń zanieczyszczeń i wysokości złoża. Kontrolowano również opory przepływu, wilgotność złoża, jak i oceniano zachowanie złoża (stabilność i odwracalność struktury) po przesuszeniu i ponownym nawilżeniu.

ZAKRES BADAŃ

Stężenia toluenu w strumieniu powietrza zmieniano od kilku do 1127 mg/m^3 , a p-ksylenu od bliskich 0 do 344 mg/m^3 . Liniowe szybkości strumienia zawierały się w przedziale $0,69 \div 2,98 \text{ cm/s}$, co dawało odpowiednio czasy retencji dla jednej sekcji stosowanej kolumny ($h = 26 \text{ cm}$) 37,7 i 8,7 s i całej kolumny (3 sekcje) 113,1 i 26,1 s. Wilgotność kompostu (liczona w stosunku do wilgotnej masy) w okresach poprawnego działania nawilżania wynosiła ok. $30 \div 45\%$, a jego pH ok. 7,5.

METODYKA ANALITYCZNA

Stężenia toluenu i p-ksylenu oznaczano metodą chromatografii gazowej, stosując chromatograf Chrom 4 produkcji byłej CSRS z kolumną stalową $l = 1,5 \text{ m}$ i $\phi = 3 \text{ mm}$, wypełnioną SE-305% na Chromosorbie W-HP, 60/80 mesh. Temperatura kolumny 110°C , gaz nośny azot $40 \text{ cm}^3/\text{min}$, detektor FID. Oznaczalność wymienionych związków wynosiła ok. $0,5 \div 1 \text{ mg/m}^3$. Zawartość wilgoci oznaczano metodą wagową, a pH według BN-9180/03. Stosunek C:N:P oznaczono według standardów przyjętych w analityce gleb.

ZŁOŻA KOMPOSTOWE

Kolumny biofiltracyjne napełniano lekko zagęszczonymi kompostami przemysłowymi z kompostowni w Zielonej Górze i Kołobrzegu. Oba komposty spełniały wymogi normy BN-89/9103-09.

Tabela 1. Właściwości kompostów
Compost's properties

Materiał Material	pH	Wilgotność w % Bed humidity % wag.	C % s.m. % d.m.	N % s.m. % d.m.	P % s.m. % d.m.	C:N:P
Komp. Z. Góra Comp. Z. Góra	7,22	32,5	11,9	0,80	0,008	20:1,3:0,013
Komp. Kołobrzeg Comp. Kołobrzeg	7,46	42,5	10,9	0,70	0,007	20:1,3:0,013

Gęstość usypowa kompostów zawierała się w granicach $0,90 \div 0,95 \text{ kg/dm}^3$. Optycznie kompost zielonogórski wyglądał korzystniej – zawierał mniej zanieczyszczeń i miał bardziej gruzełkową strukturę.

ZESTAW BADAWCZY I WYKONANIE EKSPERYMENTU

Zestaw badawczy skonstruowano podobnie do opisywanych przez innych autorów [8]. Zestaw składał się z czterech równoległych kolumn $\phi = 105 \text{ mm}$ i wysokości roboczej jednej sekcji kolumny 260 mm . Zazwyczaj kolumnę stanowiły 3 takie sekcje ustawione jedna na drugiej. Powyżej złoża w każdej sekcji (10 mm) był zainstalowany króciec do doboru próbek gazów. Taki króciec był również w osobnej sekcji dennej i umożliwiał pobór gazów na wylocie z kolumny. Do nawilżania gazów stosowano pracującą w przeciwnym kierunku, wypełnioną kolumnę $\phi = 200 \text{ mm}$ i $h = 1200 \text{ mm}$. Maksymalny wydatek pompy powietrza wynosił ok. $3,2 \text{ m}^3/\text{h}$, co umożliwiało uzyskanie, przy stosowaniu jednej kolumny, maksymalnej liniowej prędkości gazów ok. 10 cm/s . Strumień badanych gazów przepuszczano od góry do dołu kolumny. Na górę kolumny, w razie potrzeby, dozowano wodę dowilżającą złoże. Współprądowy i od góry, przepływ gazów i wody umożliwia lepsze nawilżanie złoża niż przy przepływie przeciwnym. Próbkę gazów do analizy pobierano nie częściej niż co dwa dni, albowiem przynajmniej tyle czasu potrzeba do ustalenia się w kolumnie stacjonarnych warunków. Okresowo otwierano kolumny i kontrolowano sensorycznie stan złoża oraz pobierano próbki do analiz fizykochemicznych złoża. Co pewien czas dokonywano również pomiarów spadku ciśnienia na poszczególnych kolumnach i całym zestawie.

WYNIKI BADAŃ

SPOSTRZEŻENIA OGÓLNE

Konstrukcja zestawu badawczego pozwalała na prowadzenie eksperymentu w warunkach dobrze symulujących warunki przemysłowe. Takie zjawiska, jak niestabilność stężenia zanieczyszczeń, niepełne nawilżenie powietrza czy nie zawsze w porę dokonane dowilżanie złoża, odcisnęły swoje piętno na uzyskanych wynikach. Utrudniło to wyciągnięcie wniosków ilościowych, natomiast umożliwiło zgromadzenie doświadczeń kluczowych dla prowadzenia procesu w warunkach przemysłowych. Między innymi okazało się, że kompost kołobrzescki, spełniający dobrze swoją rolę jako nośnik mikroorganizmów, nie nadaje się do zastosowań przemysłowych, albowiem w razie przesuszenia zbryla się i pęka (jak błoto), a ponowne nawilżenie nie przywraca mu pierwotnej struktury. Znacznie lepiej zachowuje się kompost zielonogórski, który w razie przesuszenia kurczy się nieznacznie, złoże nie pęka, a po nawilżeniu odzyskuje prawie całkowicie pierwotne cechy. Kompost zielonogórski korzystniej zachowuje się również w wyniku nadmiernego nawilżenia. Okazało się także, że nawet dobre nawilżenie gazów odlotowych nie chroni całkowicie złoża przed przesuszeniem i konieczne jest jego dowilżanie. To zjawisko będzie

się na pewno potęgowało w miarę wzrostu skali, na skutek wydzielania się coraz większych ilości ciepła reakcji biodegradacji, przy relatywnie malejącej powierzchni wymiany ciepła [7].

WYNIKI SZCZEGÓLWE

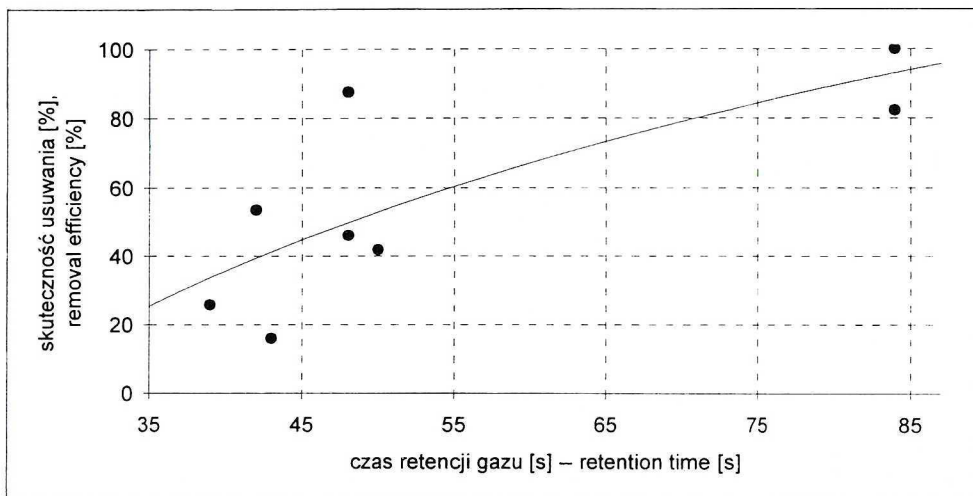
Przykładowe wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli 2. Z danych zestawionych w tabeli widać, że możliwa jest praktycznie całkowita eliminacja obu zanieczyszczeń, a maksymalne, średnie dla kolumny, szybkości reakcji biodegradacji wynoszą ok. 40 g/m³/h. W przeliczeniu na jeden, pierwszy od góry, segment kolumny szybkości te są wyższe i wynoszą 84,9 i 82,2 g/m³/h, odpowiednio dla kolumny I (toluen) i kolumny IV (ksylen). Skuteczność usuwania (w %) zanieczyszczeń jest funkcją czasu retencji i obciążenia, co zilustrowano na rysunkach 1 i 2 (charakter zależności dla innych kolumn jest odmienny). Porównując szybkość biofiltracji dla zbliżonych stężeń wlotowych zanieczyszczeń na poszczególne segmenty kolumny, nie zauważono ukierunkowanego wpływu szybkości strumienia na tę wielkość. Również nie obser-

Tabela 2. Badania biofiltracji toluenu i p-ksylenu: wyniki dla wybranych kolumn
Biofiltration of toluene and xylene: results for selected columns

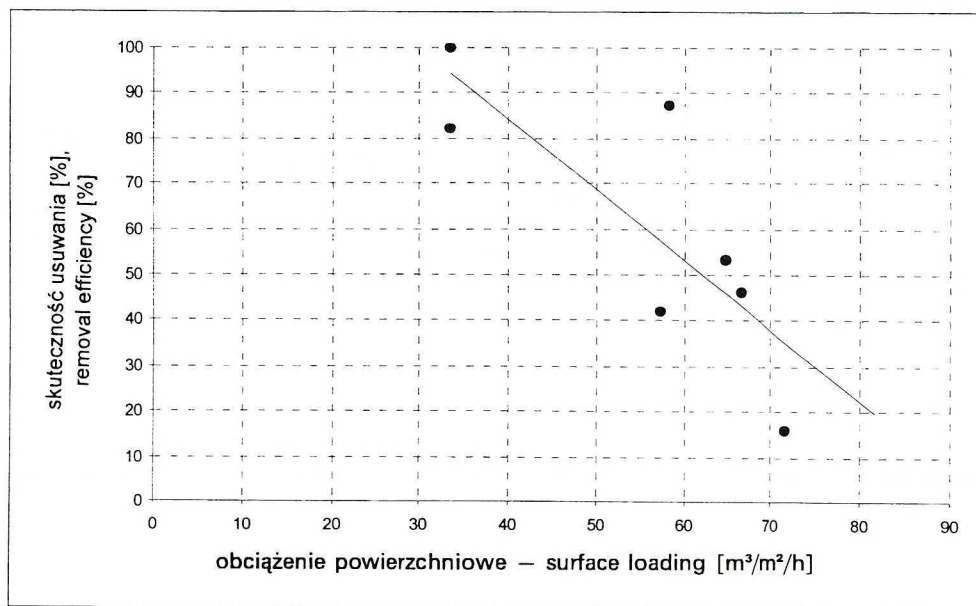
Kolumna Column	G [mg ³ /h]	C_i [mg/m ³]	C_e [mg/m ³]	T [s]	M_p [m ³ /h/m ²]	M [g/m ³ /h]	EC [g/m ³ /h]	S_u [%]	dzień pracy day
I – kompost kotłobrzęski, I – Kotłobrzeg compost Toluen, Toluene	0,29	68,5	0	84	33,5	2,9	2,9	100	14
	0,29	1127,1	199,4	84	33,5	48,4	39,9	82,3	22
	0,505	104,0	13,0	48	58,3	7,8	6,8	87,5	28
	0,495	85,0	49,4	50	57,2	6,2	2,6	41,9	35
	0,505	112,7	60,7	48	58,3	8,4	3,9	46,1	42
	0,575	44,7	20,8	42	66,4	3,8	2,0	53,5	50*
	0,56	303,5	254,9	43	64,7	25,2	4,0	16,0	56*
	0,62	104,0	77,2	39	71,6	9,6	2,5	25,8	63
IV – kompost zielonogórski, IV – Z. Góra comp. Ksylen, Xylene	0,215	26,7	15,5	113	24,8	0,9	0,4	41,9	7
	0,23	103,3	26,7	106	26,6	3,5	2,6	74,2	28
	0,54	33,6	14,9	45	62,4	2,7	1,5	55,7	36
	0,57	41,3	6,3	43	65,9	3,5	3,0	84,7	43
	0,23	94,7	0	106	26,6	3,2	3,2	100	49*
	0,91	318,6	18,9	27	105,1	43,0	40,4	94,1	57
	0,93	344,4	86,1	26	107,5	47,5	35,6	75,0	63

* – dzień po dowilżeniu i przerobieniu kompostu

Oznaczenia: G – strumień gazów (mass flux), C_i i C_e – stężenie na wlocie i wylocie (inlet and outlet concentration), T – czas retencji (empty bed retention time), M_p – obciążenie powierzchni (surface loading), M – strumień zanieczyszczeń (mass loading), EC – szybkość biodegradacji (elimination capacity), S_u – skuteczność (efficiency).



Rys. 1. Skuteczność eliminacji toluenu na kompoście kołobrzeskim w funkcji czasu
Elimination capacity of toluene with Kołobrzeg compost vs. time



Rys. 2. Skuteczność eliminacji toluenu na kompoście kołobrzeskim w funkcji obciążenia powierzchniowego
Elimination capacity of toluene with Kołobrzeg compost vs. surface loading

wowano ukierunkowanego wpływu stężenia zanieczyszczeń na szybkość biofiltracji przy tych samych czasach retencji, co pozwala wysnuć wniosek, że cały proces biofiltracji jest rzędu zerowego. Ten fenomen może być tłumaczony tym, że w rzeczywistości proces biofiltracji był limitowany szybkością reakcji biorozkładu, której bieg jest mało zależny od większości parametrów procesu, al-

bowiem stężenie zanieczyszczeń trudno rozpuszczalnych na granicy faz (poblize błony komórkowej mikroorganizmów) określane jest przez ich rozpuszczalność w wodzie. W typowych warunkach biofiltracji (relatywnie duże stężenia zanieczyszczeń w fazie gazowej) prawdopodobnie osiągnięty jest stan bliski wysyceniu zanieczyszczeniem wody wchodzącej w skład biofilmu, a ze względu na kształt krzywej rozpuszczalności zmiany stężenia po stronie fazy gazowej powodują niewielkie zmiany stężenia w fazie ciekłej. Bardziej istotny może się tutaj okazać wpływ temperatury. Fakt limitowania szybkości biofiltracji przez reakcję biodegradacji wynika również z charakteru wpływu pożywek na kinetykę procesu biofiltracji, co będzie bliżej przedstawione w kolejnych doniesieniach. Stwierdzone w trakcie badań opory hydrauliczne zawierały się w przedziale $80 \div 710$ Pa dla złoża o wysokości 0,78 m. Tak duże różnice oporów były wynikiem zmian stanu i struktury stosowanych kompostów: zmian wilgotności, aż do popęknięcia masy, zagęszczania podczas nawilżania, zmniejszenia rozmiarów ziarna (grudek) na skutek postępującej w czasie humifikacji.

WNIOSKI

1. Toluen i ksylen mogą być skutecznie usuwane z gazów odlotowych przez biofiltrację na krajowych kompostach przemysłowych.
2. Konieczna jest selekcja kompostów, głównie ze względu na ich parametry fizyczne.
3. Przy utrzymywaniu w zadanym zakresie parametrów przepływu gazów, decydujące znaczenie dla przebiegu biofiltracji mają warunki wilgotnościowe panujące w złożu.

Praca została sfinansowana z grantu KBN Nr 3 T09C 06614.

LITERATURA

- [1] Acuña E.M., F. Pérez, R. Auria, S. Revah: *Microbial and Kinetic Aspects of a Biofilter for the Removal of Toluene from Waste Gases*, *Biotechnology and Bioengineering*, **63**, 2, 175–184 (1999).
- [2] Informacje własne autora.
- [3] McGrath M.C., J.-C. Nieuwland, Ch. Van Lith: *Case Study: Biofiltration of Styrene and Butylacetate at a Dashboard Manufacture*, *Environmental Progress*, **18**, 3, 197 (1999).
- [4] Pomeroy R.D.: 1957 Patent USA 2,793,096.
- [5] Szklarczyk M.: informacje prywatne.
- [6] Szklarczyk M.: *Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych*, *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej* Nr 65, Wrocław 1991.
- [7] Van Lith Ch., G. Leson, R. Michelson: *Evaluating Design Option for Biofilters*, *Journal of the Air & Waste Management Association*, **47**, 37–48 (1997).
- [8] Zhu L., R.J. Abumaizar, W.M. Kocher: *Biofiltration of Benzene Contaminated Air Stream Using Compost-Activated Carbon Filter Media*, *Environmental Progress*, **17**, 3, 168 (1998).

Wpłynęło: 30 sierpnia 2000, zaakceptowano do druku: 4 grudnia 2000.