

BADANIA BIOFILTRACJI POWIETRZA ZANIECZYSZCZONEGO METYLOIZOBUTYLOKETONEM

Andrzej WIECZOREK¹, Krystyna PRZYBULEWSKA²

¹Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

²Katedra Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin
anwicz@zut.edu.pl

STRESZCZENIE

Biofiltracja wykorzystywana dla ograniczenia emisji zanieczyszczeń do atmosfery jest trudna do zaprojektowania i stąd ciągle wymagane są informacje doświadczalne o przebiegu procesów cząstkowych. Wysiłki badaczy ukierunkowane są więc na pogłębianie wiedzy o nich oraz na próby uogólniania opisu zjawiska. W pracy przedstawiono wyniki pomiarów biofiltracji powietrza zanieczyszczonego metyloizobutyloketonem. Badania prowadzono w kolumnie o średnicy 190 mm i wysokości 1400 mm. Złoże biofiltracyjne o objętości 31,5 dm³ preparowano z kory sosnowej i kompostu z odpadów miejsko-przemysłowych. Stężenia metyloizobutyloketonu w powietrzu zawierały się w przedziale 70-770 mg/m³, a liniowa prędkość przepływu wynosiła od 2,16 do 2,35 cm/s. Uzyskany stopień oczyszczenia powietrza wynosił od 9 do 100%, a maksymalna szybkość biofiltracji 54 g/(m³ h).

1. Wstęp

W związku z coraz wyraźniej zauważalnym wyczerpywaniem się zasobów surowców i materiałów naturalnych, bytowanie i dalszy rozwój współczesnych społeczeństw są nierozdzielnie związane z korzystaniem z wytworów przemysłu chemicznego. Dostarcza on wielu produktów finalnych oraz komponentów, użytkowanych przy ich wytwarzaniu czy też wchodzących w ich skład. Wiele z substancji wytwarzanych przez przemysł chemiczny nie ma swoich odpowiedników w przyrodzie i posiada toksyczne właściwości. Wielokrotnie chemikalia te są uwalniane do środowiska w sposób niezamierzony, czy też nie w pełni kontrolowany. Do takich substancji należą też lotne związki organiczne masowo używane w charakterze paliw, rozpuszczalników do wyrobów malarskich i ekstrakcji oraz substancji pomocniczych w różnych technologiach.

Jedną z grup substancji wykorzystywanych jako rozpuszczalniki stanowią ketony. Najpowszechniej znany jest aceton, ale w nowoczesnych kompozycjach często stosowane są inne związki z tej grupy, jak metyloetyloketon czy metyloizobutyloketon. Rzadziej stosowane są metyloizopropyloketon, izoforon, tlenek mezytylenu, czy dietyloketon. Dodatek ketonów jest pożądany, ze względu na ich zdolność do rozpuszczania kompozycji polimerowych, używanych jako spoiwa i lepiszcza farb oraz ze względu na zdolność mieszania się z wodą, stanowiącą podstawowy składnik lakierów i farb wodorozcieńczalnych.

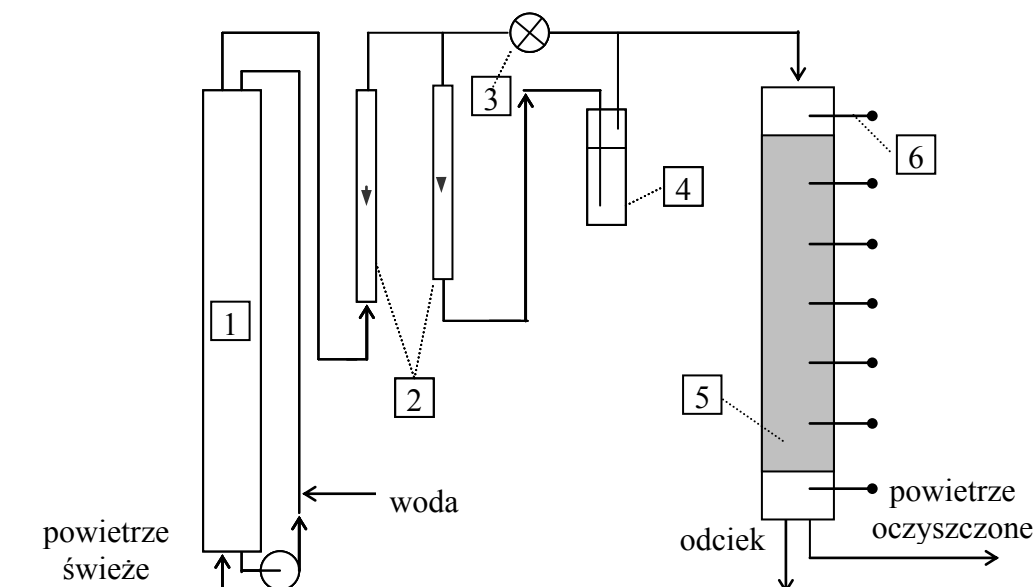
Metyloizobutyloketon (MIBK) jest używany jako antyutleniacz w mieszankach gumowych, ekstrahent w farmacji, przemyśle spirytusowym i syntezie chemicznej, jako denaturant alkoholu etylowego, w kompozycjach do czyszczenia „na sucho” oraz do wytwarzania 4-metylo-2-pentanolu. Najczęściej jednak wchodzi on w skład farb i lakierów (około 2/3 ilości). Jego światowa produkcja w roku 1999 wynosiła 305 mln kg [1]. Jest bezbarwną, słabo rozpuszczalną w wodzie cieczą o charakterystycznym ketonowym zapachu.

Podczas normalnego magazynowania jest stabilny, choć łatwo wchodzi w reakcje z wieloma reagentami. Opinie o toksyczności MIBK są podzielone. Według jednych źródeł jest słabo toksyczny dla ssaków, a ze względu na względnie wysoką lotność, podatność na fotoutlenianie oraz biodegradację jest mało groźny dla środowiska [1]. Według innych jest toksyczny i kancerogenny dla szczurów i myszy [2]. Naturalnie występuje w niektórych owocach.

MIBK z gazów odlotowych może być usuwany na wiele sposobów, zarówno do niszczących jak i nieniszczących. Jedną z metod niszczących jest biofiltracja. W czasie jej przebiegu niepożądane substancje usuwane są na złożach stałych, zasiedlonych drobnoustrojami i innymi drobnymi organizmami [3]. Skutkiem złożoności, te efektywne procesy, są trudne do zamodelowania, a stąd podczas ich projektowania ciągle wymagane są informacje doświadczalne o ich przebiegu. Wiele wysiłków badaczy ukierunkowanych jest więc na pogłębianie wiedzy o tych procesach oraz na próby uogólniania ich opisu [4].

2. Metodyka badawcza

Pomiary skuteczności biofiltracji modelowej mieszanki powietrze – MIBK prowadzono w kolumnie, wykonanej z rury z twardego polichlorku winylu. Schemat instalacji badawczej przedstawiono na rys. 1. Pracowała ona pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturach 22-25°C, panujących w laboratorium w czasie pomiarów. Wypełnienie biofiltra stanowiła kora sosnowa, nawilżona do poziomu zdolności do zatrzymywania wody, i kompost przemysłowy wytworzony z odpadów komunalnych i przemysłowych, pochodzący z kompostowni w Raculi koło Zielonej Góry, zmieszane w stosunku 2:1.



Rys. 1. Schemat instalacji badawczej;

1 – kolumna nawilżająca, 2 – rotametry, 3 – zawór, 4 - płuczka z badaną substancją (MIBK), 5 – napęczniona kolumna biofiltracyjna, 6 - punkty poboru próbek do analizy

Wymiary kolumny i warunki jej pracy zestawiono w tabeli 1. Przebieg biofiltracji kontrolowano, mierząc okresowo metodą chromatografii gazowej stężenia MIBK, wzdłuż wysokości złoża. próbki do analiz pobierano z króćców stanowiących zakończenia pięciu perforowanych rurek, wprowadzonych w głąb złoża na głębokość równą promieniowi

wewnętrznej kolumny, oraz dwu króćców na wlocie i wylocie kolumny (powyżej i poniżej złoża). W ten sposób wyodrębniono sześć sekcji złoża, nie przerywając jego ciągłości co zapewniało warunki pracy kolumny laboratoryjnej zbliżone do panujących w kolumnach przemysłowych z ciągłym złożem. Mierzono również przepływ gazów oraz obserwowano zmiany wilgotności złoża, poprzez systematyczne ważenie kolumny. Spadek ciśnienia na kolumnie mierzono podłączając różnicowy manometr do króćców probierczych.

Tabela 1. Wymiary kolumny biofiltracyjnej i warunki jej pracy

Średnica	19,0 cm
Wysokość całkowita	145,0 cm
Powierzchnia przekroju poprzecznego	283,4 cm ²
Całkowita wysokość złoża	111,0 cm
Całkowita objętość złoża	0,0315 m ³
Masa całkowita	37,6 – 47,0 kg
Masa złoża	± 30 kg
Natężenie przepływu gazów	2,2 – 2,4 m ³ /h
Wilgotność filtrowanych gazów	Powyżej 95 %
Wilgotność końcowa złoża (w stos. do masy wilgotnej)	44,25 %
Wysokości warstw złoża	H ₁₋₂ = 11,5 cm H ₂₋₃ = 19,5 cm H ₃₋₄ = 19,5 cm H ₄₋₅ = 19,5 cm H ₅₋₆ = 20,0 cm H ₆₋₇ = 21,0 cm

Parametry pracy chromatografu zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry pracy chromatografu

Detektor	Płomieniowo – jonizacyjny (FID)
Kolumna (tor I)	Pakowana stalowa o długości 1,5 m i średnicy 3 mm
Wypełnienie kolumny	SE – 30 5% na Chromosorbie W – HP, 60/80 mesh
Temperatura dozownika	150°C
Temperatura kolumny	110°C
Temperatura detektora	150°C
Przepływ azotu	40 ml·min ⁻¹
Przepływ powietrza	100 ml·min ⁻¹
Przepływ wodoru	30 ml·min ⁻¹

Wyniki analiz chromatograficznych i dane dotyczące przepływu mieszaniny powietrza i metyloizobutyloketonu umożliwiły obliczenie obciążenia masowego kolumny, całkowitej skuteczności biofiltracji i zdolność eliminacji zanieczyszczeń (właściwą szybkość biofiltracji) dla całej kolumny i jej sekcji:

$$M = \frac{G * C_i * 10^{-3}}{V} \quad (1)$$

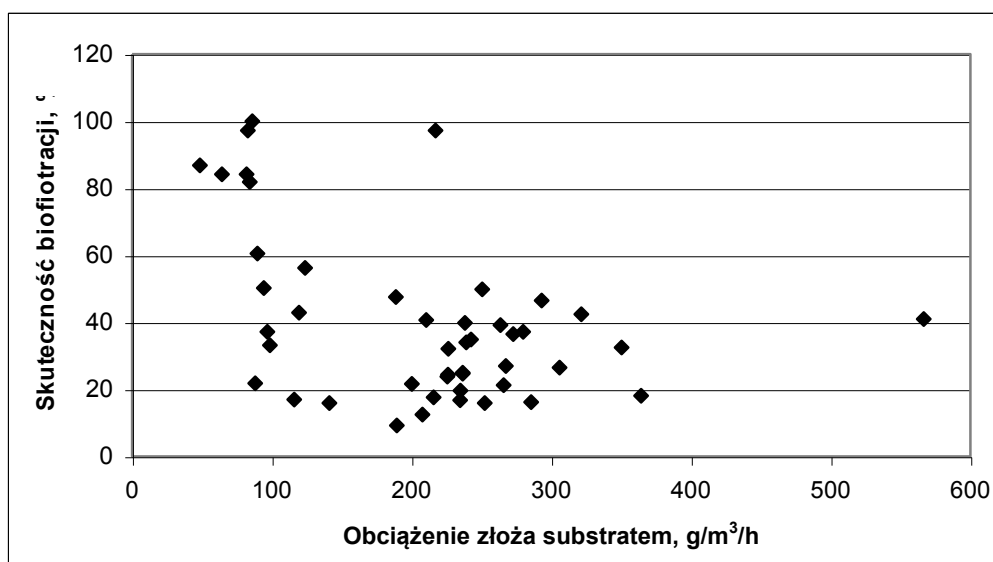
$$S_u = \frac{(C_i - C_{i+1})}{C_i} * 100 \quad (2)$$

$$EC = \frac{G * (C_i - C_{i+1}) * 10^{-3}}{V} \quad (3)$$

gdzie: C_i, C_{i+1} – stężenie MIBK na wlocie/ wylocie sekcji lub kolumny, mg/m^3 ,
 G – natężenie przepływu, m^3/s ,
 V – objętość złoża, m^3 ,
 M – obciążenie masowe kolumny MIBK, $\text{g}/(\text{m}^3 \text{ s})$,
 S_u – skuteczność biofiltracji, %,
 EC – zdolność eliminacji zanieczyszczeń, właściwa szybkość biodegradacji, $\text{g}/(\text{m}^3 \text{ s})$.

3. Wyniki i dyskusja

Badania biofiltracji prowadzono przez sześć miesięcy. Okres rozruchu kolumny nazywany też często okresem adaptacji trwał około 5 tygodni. W tym czasie stężenia MIBK na wlocie były zazwyczaj niewielkie, oscylując wokół wartości $150 \text{ mg}/\text{m}^3$. Występowały też dni, kiedy stężenie to wynosiło około $300 \text{ mg}/\text{m}^3$, a jednorazowo nawet ponad $500 \text{ mg}/\text{m}^3$. Sprawność biofiltracji pod koniec tego okresu zbliżyła się do 100%. Po zakończeniu adaptacji złoża zwiększono stężenia wlotowe substratu do średniego poziomu $350\text{-}400 \text{ mg}/\text{m}^3$. Minimalne zastosowane w czasie pomiarów stężenie substratu (okres adaptacji) wynosiło około $70 \text{ mg}/\text{m}^3$, a maksymalne $770 \text{ mg}/\text{m}^3$. Wahania liniowej prędkości przepływu gazów były małe i zawierały się w przedziale 2,16 do 2,35 cm/s . Zbiorcze zestawienie wyników pomiarów przedstawiono na rys. 2.

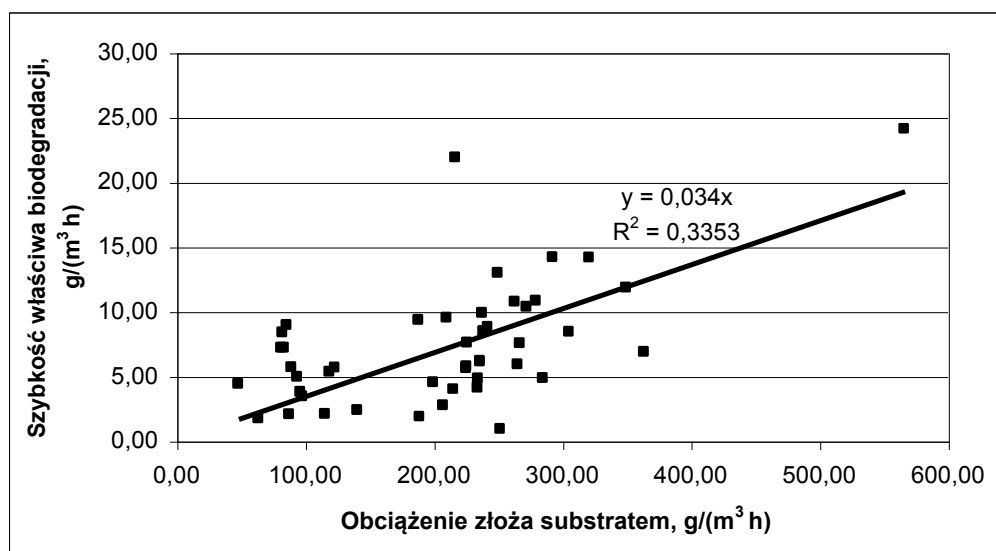


Rys. 2. Zależność skuteczności biofiltracji od obciążenia złoża substratem (metyloizobutyloketon)

Rozciągnięte w pionie skupienie punktów przy obciążeniu około $100 \text{ g}/\text{m}^3/\text{h}$ odpowiada okresowi adaptacji złoża, kiedy w miarę upływu czasu rosła sprawność procesu od około 20 do 100%. W głównym okresie pomiarowym obserwowano sprawność biofiltracji na poziomie

około 30%. Pod koniec badań sprawność uległa zmniejszeniu, co może być związane ze zmianami właściwości złoża, powodowanymi wzrostem wilgotności lub akumulacją szkodliwych metabolitów. W czasie pomiarów masa kolumny wzrosła o 9 kg, co w znacznej części musiało być związane ze wzrostem wilgotności złoża z około 26% do 44,25% (tabela 1), a częściowo z przyrostem biomasy.

Uśredniając wyniki wielu pomiarów można stwierdzić, że szybkość procesu biofiltracji zależała liniowo od obciążenia (rys. 3). Jest to charakterystyczne dla biofiltracji przebiegającej w obszarze poniżej punktu krytycznego [5].

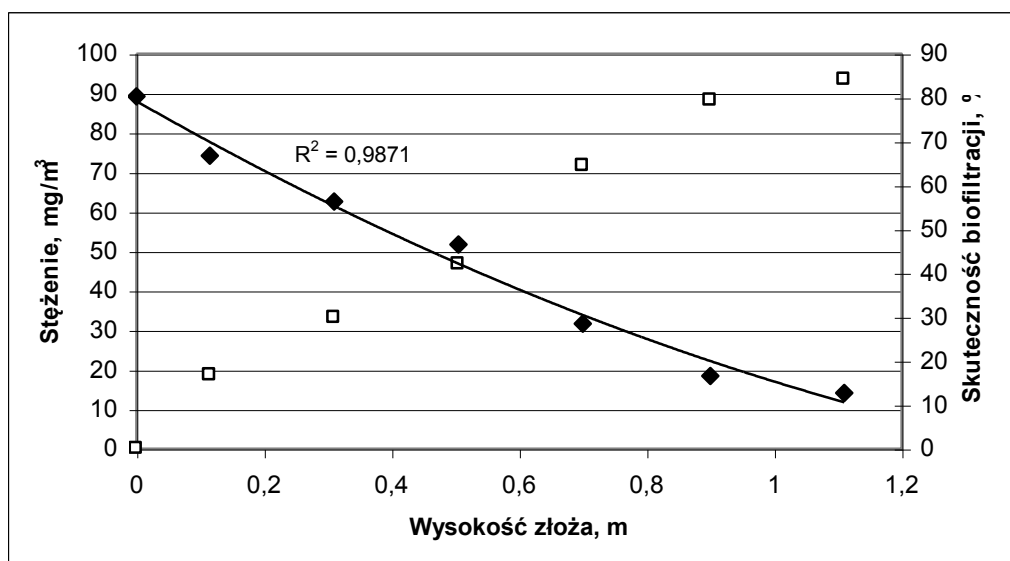


Rys. 3. Zależność szybkości właściwej biofiltracji od obciążenia złoża substratem (metyloizobutyloketon)

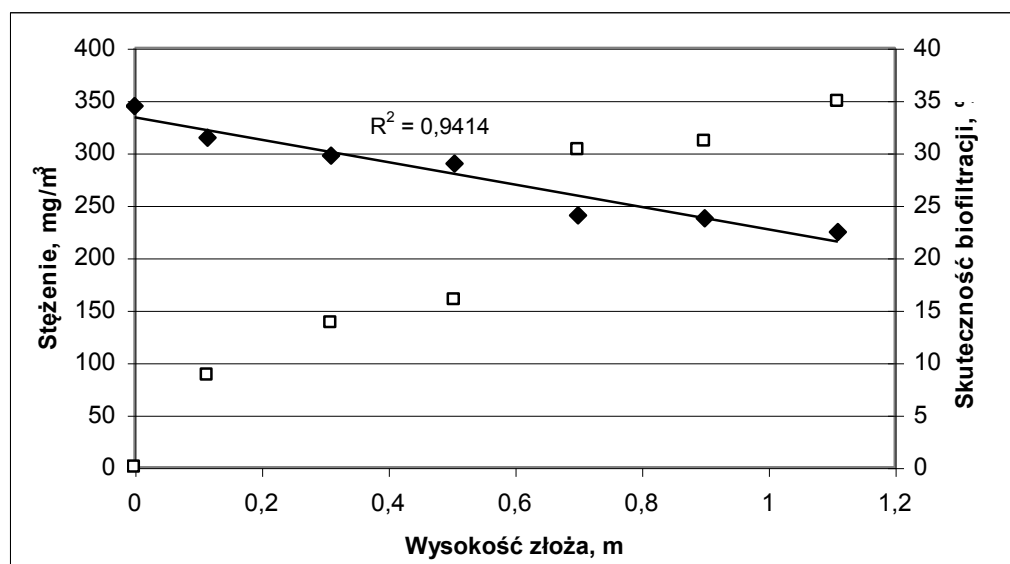
Osiągane szybkości biofiltracji liczone na całe złożo, a nie jego poszczególne warstwy, nie były szczególnie wysokie. Wartość średnia z całego okresu pomiarowego wynosiła około $7 \text{ g}/(\text{m}^3 \text{ h})$. Wartość maksymalna $24,04 \text{ g}/(\text{m}^3 \text{ h})$ została osiągnięta przy najwyższym stężeniu wlotowym wynoszącym $770,48 \text{ mg}/\text{m}^3$. Maksymalna szybkość biofiltracji wyliczona dla jednej warstwy, pierwszej od strony wlotu gazów, wynosiła $53,75 \text{ g}/(\text{m}^3 \text{ h})$, przy tym samym stężeniu i przy przepływie $2400 \text{ dm}^3/\text{h}$. W porównaniu z danymi literaturowymi są to wartości zbliżone, [6], mniejsze [7-8], aż po zdecydowanie mniejsze [9]. Ostatni z wymienionych autorów wraz ze współpracownikami osiągnął szybkość biodegradacji MIBK rzędu $200 \text{ g}/(\text{m}^3 \text{ h})$. Z takiego prostego porównania nie można jednak wyciągać daleko idących wniosków. Maksymalna zmierzona szybkość biodegradacji najczęściej nie jest wartością największą z możliwych (teoretyczną), ze względu na sposób pomiaru, prowadzący w praktyce do uśrednienia wyników dla całego złoża (jego wysokości) – większe szybkości uzyskuje się na złożach o niewielkiej wysokości. Wynik zbliżony do wartości teoretycznej można uzyskać jedynie wykonując pomiary na reaktorze różniczkowym lub ekstrapolując wyniki. Przykładowo: $200 \text{ g}/(\text{m}^3 \text{ h})$ uzyskane z pomiarów przez Lee i współpracowników [9], po ekstrapolacji urasta do $690 \text{ g}/(\text{m}^3 \text{ h})$. Z drugiej strony, na cienkiej macie z włókien poliaramidowych uzyskano w pomiarach bardzo wysokie właściwe szybkości biodegradacji badanych substancji – maksymalnie 1400 i $1700 \text{ g}/(\text{m}^3 \text{ h})$ [10-11].

Analiza zależności stężenia zanieczyszczenia wzdłuż wysokości kolumny oraz odpowiadającej mu skuteczności procesu biofiltracji wykazała, że rzędowość procesu biofiltracji była niezerowa, dla stężeń wlotowych substratu około $100 \text{ mg}/\text{m}^3$ i zbliżona do

zerowej, przy wyższych stężeniach wlotowych substratu. Jest to widoczne na rys. 4 i 5, na których zamieszczono wyniki przykładowych pomiarów (odpowiednio linie trendu typu krzywa oraz prosta). Kinetyka tego rodzaju jest charakterystyczna dla większości procesów biofiltracji [12].



Rys. 4. Przebieg biofiltracji MIBK na złożu biologicznym z kompostu i kory sosnowej (stosunek objętości 1 : 2) przy niskim stężeniu wlotowym domieszki 80,2 mg/m³; ◆ - stężenie MIBK w powietrzu, □ - skuteczność biofiltracji



Rys. 5. Przebieg biofiltracji metyloizobutyloketonu na złożu biologicznym z kompostu i kory sosnowej (stosunek objętości 1 : 2) przy wysokim stężeniu wlotowym domieszki 344,5 mg/m³; ◆ - stężenie MIBK w powietrzu, □ - skuteczność biofiltracji

Mimo nie największych szybkości procesu i sprawności biofiltracji, uzyskiwanych na złożu spreparowanym z kompostu i kory sosnowej, zmieszanych w stosunku objętościowym 1 : 2, osiągnięto dobre wyniki z innego, typowo eksploatacyjnego punktu widzenia. Złoże to

było stabilne mechanicznie i gwarantowało nieduże opory przepływu gazów, maksymalnie 385 mm H₂O. Wartości średnie były zdecydowanie korzystniejsze (tabela 2).

Tabela 2. Opory przepływu gazów przez kolumnę biofiltracyjną dla całej kolumny i jej poszczególnych warstw

Maksymalne opory przepływu	385 mm H ₂ O
Średnie spadki ciśnienia	$\Delta p_{1-7} = 2,5 - 156,5 \text{ mmH}_2\text{O}$ $\Delta p_{1-2} = 0,5 - 21,5 \text{ mmH}_2\text{O}$ $\Delta p_{2-3} = 0 - 31,0 \text{ mmH}_2\text{O}$ $\Delta p_{3-4} = 0 - 64,0 \text{ mmH}_2\text{O}$ $\Delta p_{4-5} = 0 - 63,0 \text{ mmH}_2\text{O}$ $\Delta p_{5-6} = 0,5 - 34,5 \text{ mmH}_2\text{O}$ $\Delta p_{6-7} = 0 - 16,0 \text{ mmH}_2\text{O}$

4. Podsumowanie i wnioski

1. Strumień powietrza zanieczyszczonego metyloizobutyloketonem (MIBK) może być stosunkowo efektywnie oczyszczany na użytym w doświadczeniu złożu, będącym mieszaniną kompostu i kory sosnowej.
2. Biofiltracja MIBK najlepiej przebiegała w początkowym etapie pracy złoża, kiedy przy niskich wartościach stężeń wlotowych zaobserwowano prawie 100% usunięcie ładunku zanieczyszczeń. W miarę upływu czasu trwania eksperymentu, po około siedmiokrotnym zwiększeniu stężenia wlotowego, skuteczność usuwania MIBK zmalała do około 20 %.
3. Szybkość reakcji biodegradacji (biofiltracji), obliczona dla całej kolumny i odnotowana w czasie pomiarów po okresie adaptacyjnym, była mała i wynosiła około 7 g/(m³h). Indywidualna szybkość reakcji biodegradacji (biofiltracji, liczona dla wydzielonych warstw złoża, zmieniała się w szerokim zakresie. Wartość maksymalną, 53,75 g/m³/h, uzyskano dla stężenia MIBK wynoszącego 770,48 mg/m³.
4. Złoże z kompostu i kory sosnowej, zmieszanych w stosunku objętościowym 1 : 2, było stabilne mechanicznie przez cały czas trwania badań i zapewniało korzystne warunki przebiegu biofiltracji, z punktu widzenia oporów przepływu gazów.
5. Uzyskane wyniki stwarzają podstawę dla badań o charakterze aplikacyjnym.

Badania zostały sfinansowane ze środków jednostki zatrudniającej pierwszego autora oraz z grantu MNiSzW Nr PBZ-MEiN-5/2/2006

Literatura

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 16, John Wiley & Sons, Inc., 2010
2. Stout M.D., Herbert R.A., Kissling G.E., Suarez F., Roycroft J.H., Chhabra R.S., Bucher J.R.: Toxicity and carcinogenicity of methyl isobutyl ketone in F344N rats and

- B6C3F1 mice following 2-year inhalation exposure, *Toxicology*, 2008, vol. 244, 209–219
3. Iranpour R., Cox H.H.J., Deshusses M.A., Schroeder E.D.: Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and volatile organic compound removal. *Environ. Progress* 2005, vol. 24 (3), 254-267
 4. Shareefdeen Z., Deshusses M.A.: Modeling of Biofilters and Biotrickling Filters for Odor and VOC Control Applications. s. 212-231. W *Biotechnology for Odour and Air Pollution Control*, Z. Shareefdeen and A. Singh (Editors), Springer, New York, NY., 2005
 5. Deshusses M., Johnson C.: Development and Validation of a Simple Protocol To Rapidly Determine the Performance of Biofilters for VOC Treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, vol. 34, 461-467
 6. Schroeder E. D.: Trends in Application of Gas-phase Bioreactors. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 2002, vol. 1, 65-74
 7. Deshusses M. A., Hamer G.: The removal of volatile ketone mixtures from air in biofilters, *Bioprocess. Biosyst. Eng.*, 1993, vol. 9, 141-146
 8. Cai Z., Kim D., Sorial G. A.: Performance of Trickle-Bed Air Biofilter: A Comparative Study of a Hydrophilic and a Hydrophobic VOC, *Water Air Soil Pollut. Focus*, 2006, vol. 6, 57–69
 9. Cai Z., Kim D., Sorial G. A.: A comparative study in treating two VOC mixtures in trickle bed air biofilters, *Chemosphere*, 2007, vol. 68, 1090–1097
 10. Lee T.H., Kim J., Kim M.-J., Ryu H.W., Cho K.-S.: Degradation characteristics of methyl ethyl ketone by *Pseudomonas sp.* KT-3 in liquid culture and biofilter, *Chemosphere*, 2006, vol. 63, 315–322
 11. Current R. W., Kozliak E. I., Borgerding A. J.: Monitoring Biodegradation of VOCs Using High-Speed Gas Chromatography with a Dual-Point Sampling System, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, vol. 35, 1452-1457
 12. Kozliak E. I., Ostlie-Dunn T. L., Jacobson M. L., Mattson S. R., Domack R. T.: Efficient Steady-State Volatile Organic Compound Removal from Air by Live Bacteria Immobilized on Fiber Supports, *Biorem. J.*, 2000, vol. 4 (1), 81 – 96.