

Dr inż. Paweł Głuszczyk  
Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska  
Politechnika Łódzka

**2. Autoreferat** – załącznik 2a. do wniosku o przeprowadzenie postępowania  
habilitacyjnego

Spis treści:

|      |                                                                                                                               |    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. | Dane podstawowe.....                                                                                                          | 2  |
| 2.2. | Wskazanie osiągnięcia wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy<br>z dn. 14 marca 2003 (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.).....          | 4  |
| a)   | Tytuł osiągnięcia naukowego.....                                                                                              | 4  |
| b)   | Wykaz publikacji wchodzących w skład w/w osiągnięcia naukowego.....                                                           | 4  |
| c)   | Omówienie celu naukowego w/w cyklu publikacji i osiągniętych<br>wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania..... | 6  |
| d)   | Tytuł zrealizowanego oryginalnego osiągnięcia projektowego,<br>konstrukcyjnego i technologicznego.....                        | 37 |
| e)   | Omówienie osiągnięcia technologicznego (wdrożeńowego) oraz<br>uzyskanych wyników.....                                         | 37 |
| 2.3. | Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych.....                                                                     | 48 |



## 2.1. Dane podstawowe

- Imię i nazwisko: **Paweł Gluszczyk**
- Data i miejsce urodzenia: **25.10.1956, Łódź**
- Miejsce pracy: **Politechnika Łódzka**  
**Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska**  
**Katedra Inżynierii Bioprocessowej**  
**Wólczańska 213, 90-924 Łódź**  
**adres email: [pgluszczyk@p.lodz.pl](mailto:pgluszczyk@p.lodz.pl)**
- zajmowane stanowisko:  
**adiunkt**

### a) Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- 1980 - magister inżynier (dyplom z wyróżnieniem), Instytut Inżynierii Chemicznej Politechniki Łódzkiej;  
tytuł pracy magisterskiej: „Opracowanie koncepcji reaktora przepływowego do otrzymywania tlenku chromu metodą redukcji termicznej w sposób ciągły”;  
promotor: prof. dr hab. inż. Roman Zarzycki / prof. dr hab. inż. Stanisław Ledakowicz
- 1991 - dyplom ukończenia Studium Doskonalenia Pedagogicznego w Politechnice Łódzkiej; tytuł pracy dyplomowej: „Opracowanie programu zajęć laboratoryjnych z komputerowej symulacji procesów biotechnologicznych”;
- 1994 - doktor nauk technicznych, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska;  
tytuł rozprawy doktorskiej: „Techniczne aspekty hodowli drobnoustrojów aerobowych w bioreaktorze wieżowym typu *air-lift*”;  
promotor: prof. dr hab. inż. Czesław Strumiłło oraz prof. dr hab. inż. Stanisław Ledakowicz;
- 2008 ukończenie kursu projektowania i modelowania bioprocessów „Bioprocess modelling course”, TU Delft, Holandia.

### b) Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

#### - w jednostkach naukowych

- 1980 - 1988    specjalista chemik w Instytucie Inżynierii Chemicznej Politechniki Łódzkiej;
- 1988 - 1995    asystent w Katedrze Inżynierii Bioprocessowej, na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej;
- od 1995 - do chwili obecnej  
               adiunkt w Katedrze Inżynierii Bioprocessowej, na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej;

2005-2009    starszy wykładowca w Wyższej Szkole Inżynierskiej w Kaliszu, w Instytucie Inżynierii Środowiska;

**- dodatkowe doświadczenia zawodowe**

1980-1981    staż przemysłowy w Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Przemysłu Barwników „Boruta” w Zgierzu/ k Łodzi - 8 miesięcy.

2.2. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity Dz. U. 2017 r. poz. 1789)

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

**Opracowanie i wdrożenie zintegrowanej technologii biologicznego unieszkodliwiania rtęci w ściekach przemysłowych**

Jako osiągnięcie naukowe, w rozumieniu art. 16. w/w ustawy, będące podstawą do wszczęcia i przeprowadzenia postępowania habilitacyjnego o uzyskanie stopnia doktora habilitowanego nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna przedstawiam:

- cykl publikacji powiązanych tematycznie, których lista zamieszczona jest poniżej, w punkcie 2.2. b);

- zrealizowane i wdrożone w zakładzie przemysłowym oryginalne osiągnięcie technologiczne, będące rezultatem badań naukowych omówionych w poniższym cyklu publikacji.

b) Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego (na podstawie baz WoS i/lub Scopus)

[1] P. Głuszczyk, K. Zakrzewska, S. Ledakowicz, 2004. *Sorpcja rtęci z roztworów wodnych na węglach aktywnych - równowaga fazowa i kinetyka*, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 25(3), 889-894. IF: 0,199 / pkt. MEN/MNiSW:10

*W pracy zaprezentowano wyniki pierwszego etapu badań wykonanych w ramach grantu KBN, którego byłem kierownikiem. Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań, wyborze rodzajów węgla aktywnego, które potencjalnie mogły być wykorzystane w docelowym procesie, kierowaniu pracami laboratoryjnymi, opracowaniu i analizie wyników oraz zredagowaniu całości opublikowanego materiału. Mój udział procentowy w tej pracy oceniam na 70%.*

[2] Głuszczyk P., Ledakowicz S., Zakrzewska K., Deckwer W.-D, 2005. *Modification of the microbiological method for mercury remediation from industrial wastewater*, Journal of Biotechnology, 118, S163. IF: 2,687 / MNiSW: 20

*Praca jest pochodną 12 Europejskiego Kongresu Biotechnologii ECB12 w Kopenhadze, gdzie była prezentowana jako referat konferencyjny. Mój wkład w tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji zintegrowanej metody biologicznego unieszkodliwiania rtęci w ściekach przemysłowych, zaplanowaniu koniecznych badań doświadczalnych, organizowaniu i kierowaniu pracami laboratoryjnymi, opracowaniu i analizie wyników, zredagowaniu opublikowanego materiału, przygotowaniu i wygłoszeniu referatu na ECB12 w Kopenhadze. Mój udział procentowy w tej pracy oceniam na 75%.*

[3] P. Głuszczyk, K. Zakrzewska, S. Ledakowicz, W.-D. Deckwer, I. Wagner-Doebler, 2006. *Adsorption of mercury from aqueous solutions in a fixed-bed sorption column*, Proc. of 17th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA, Full texts vol. 2, 625-632. (baza SCOPUS - conference paper) MNiSW: 15

*Mój wkład w tej pracy polegał na zaplanowaniu, organizowaniu i kierowaniu pracami eksperymentalnymi, opracowaniu i analizie wyników, zredagowaniu opublikowanego materiału, przygotowaniu i wygłoszeniu referatu na Kongresie CHISA. Mój udział procentowy w tej pracy oceniam na 70%.*

[4] **Gluszczyk, P.**, Ledakowicz, S., Petera, J., Deckwer W-D., 2007. *Thermodynamic and kinetic aspects of mercury sorption on activated carbon in the process of mercury bio-reduction*, Chemical and Biochemical Eng. Quarterly, 21(4), 307-314.

IF: 0,346 / MNiSW: 15

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformułowaniu koncepcji i zdefiniowaniu modelu procesu sorpcji rtęci w porowatym ziarnie adsorbenta; brałem udział w obliczeniach modelowych i analizie wyników. Ponadto zaplanowałem, organizowałem i kierowałem pracami eksperymentalnymi, weryfikowałem wyniki obliczeń modelowych z wartościami doświadczalnymi, zredagowałem opublikowaną pracę. Mój udział procentowy w tej pracy oceniam na 70%.*

[5] **P. Gluszczyk**, I. Wagner-Dobler, K. Zakrzewska, S. Ledakowicz, 2007. *Integrated process of ionic mercury bioreduction and adsorption from wastewater*, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 28(4), 909-920.

IF: 0,199 / MNiSW: 10

*Mój wkład w tej pracy polegał na opracowaniu i opisanu koncepcji integracji procesu bioredukcji rtęci, zaplanowaniu, organizowaniu i kierowaniu pracami eksperymentalnymi, opracowaniu danych doświadczalnych i zredagowaniu publikacji. Mój udział procentowy w tej pracy oceniam na 75%.*

[6] **P. Gluszczyk**, K. Zakrzewska, I. Wagner-Dobler, S. Ledakowicz, 2008. *Bioreduction of ionic Mercury in a fix-bed bioreactor with activated carbon*, Chemical Papers, 62(3), 232-238.

IF: 0,758 / MNiSW: 10

*Mój wkład w tej pracy polegał na zaplanowaniu, organizowaniu i kierowaniu pracami eksperymentalnymi, opracowaniu i analizie wyników, zredagowaniu opublikowanego materiału. Mój udział procentowy w tej pracy oceniam na 70%.*

[7] **P. Gluszczyk**, S. Ledakowicz, I. Wagner-Dobler, I. Janiszewska, D. Boruta, 2009. *Zintegrowana przemysłowa instalacja do oczyszczania ścieków zanieczyszczonych rtęcią*, Przemysł Chemiczny, 88(12), 1352-1358.

IF: 0,254 / MNiSW: 10

*Mój wkład w tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji zintegrowanej instalacji do bioredukcji rtęci, jej zaprojektowaniu i nadzorze nad budową, a następnie na zaplanowaniu, organizowaniu i kierowaniu pracami eksperymentalnymi, opracowaniu danych doświadczalnych i zredagowaniu publikacji. Mój udział procentowy w tej pracy oceniam na 75%.*

[8] **Gluszczyk P.**, Petera J., Ledakowicz S., 2011. *Mathematical modeling of the integrated process of mercury bioremediation in the industrial bioreactor*, Bioprocess and Biosystems Eng., 34(3), 275-285.

IF: 1,809 / MNiSW: 30

*Mój wkład polegał na sformułowaniu koncepcji i zdefiniowaniu modelu procesu bioredukcji rtęci z jednoczesną sorpcją rtęci jonowej i metalicznej w porowatym złożu adsorbenta; brałem udział w obliczeniach modelowych i prowadziłem analizę wyników. Ponadto zaplanowałem, organizowałem i kierowałem pracami eksperymentalnymi mającymi na celu weryfikację modelu, a także zredagowałem opublikowaną pracę. Mój udział procentowy w tej pracy oceniam na 65%.*

[9] **P. Gluszczyk**, K. Fuerch, S. Ledakowicz, 2013. *Mercury in the chlor-alkali electrolysis industry*, chapter in: I. Wagner-Dobler (ed.): *Bioremediation of Mercury - Current Research and Industrial Applications*, Caister Academic Press, Norfolk, UK, 97-118.

MNiSW: 10

*Mój wkład polegał na zebraniu materiału przeglądowego, analizie i przedstawieniu badań własnych, opracowaniu zebranego materiału i zredagowaniu publikacji. Mój udział procentowy w tej pracy oceniam na 65%.*

Dla powyższych publikacji suma IF wynosi **6,252**, a suma punktów MNiSW **130**.

**c) Omówienie celu naukowego w/w cyklu publikacji i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

***Wstęp***

Zagadnienie integracji procesów w technologiach przemysłowych cieszy się coraz większym zainteresowaniem, zarówno w aspekcie poznawczym, jak i praktycznym. Dzięki synergicznemu efektowi wzajemnego oddziaływania kilku procesów zachodzących w tym samym aparacie i w tym samym czasie, możliwe jest uzyskanie znacznie lepszych wskaźników jakościowych i ekonomicznych niż w „tradycyjnie”, tzn. sekwencyjnie realizowanej technologii prowadzącej do osiągnięcia takiego samego celu. Z tego względu dążenie do integracji procesów przy tworzeniu nowych lub modyfikacji znanych technologii dobrze wpisuje się w strategię zrównoważonego rozwoju – jedynej drogi uchronienia środowiska naturalnego od globalnej katastrofy, którą może spowodować destrukcyjne działanie gwałtownie rozwijającego się przemysłu.

W przeciągu wielu lat mojej pracy naukowej zajmowałem się kolejno doskonaleniem dwóch technologii biochemicznych (tj. realizowanych przy udziale żywych drobnoustrojów) przez zastosowanie metod integracji procesów: biosyntezy kwasu cytrynowego przez *A. niger* raz bioremediacji ścieków zanieczyszczonych rtęcią. Metody integracji procesów, zastosowane w biotechnologii, pozwalają na intensyfikację zachodzących przemian z udziałem drobnoustrojów, zwiększenie wydajności i/lub skrócenie czasu trwania procesów oraz są bardziej przyjazne dla środowiska. Wymienione efekty najłatwiej uzyskać w przypadku technologii wytwarzania określonych produktów, jednak korzyści z integracji procesów można osiągnąć także w innych typach procesów biotechnologicznych.

W niniejszym omówieniu osiągnięcia naukowego, będącego podstawą do przeprowadzenia postępowania habilitacyjnego, przedstawiam rezultaty badań skupionych na jednej z nich – zintegrowanej technologii biologicznego unieszkodliwiania toksycznej rtęci obecnej w ściekach przemysłowych. W tym przypadku zwiększenie skuteczności i poprawę parametrów technologii oczyszczania ścieków uzyskano dzięki połączeniu typowej sorpcji zanieczyszczenia na węglu aktywnym z jednoczesnym procesem biologicznym – enzymatyczną bioredukcją rtęci jonowej Hg (II) do stosunkowo mało szkodliwej w środowisku wodnym rtęci elementarnej (metalicznej), którą w takiej postaci łatwo usuwać z bioreaktora. Poniżej opisano krótko drogę dojścia do pozytywnych rezultatów takiego zintegrowanego procesu, począwszy od badań podstaw procesu (równowag i kinetyki sorpcji z roztworów wodnych rtęci jonowej oraz metalicznej na złożu adsorbenta), a skończywszy na budowie instalacji przemysłowej, która

znalazła zastosowanie w skali przemysłowej, w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach.

### ***Toksyczność rtęci i możliwości jej unieszkodliwiania***

Rtęć należy do najbardziej niebezpiecznych metali ciężkich. W przeciwieństwie do wielu innych metali, które w niewielkich ilościach są niezbędne do życia, a toksyczne stają się dopiero przy wysokim stężeniu, rtęć nie pełni żadnej pozytywnej roli w przemianach metabolicznych i jest szkodliwa dla organizmów żywych nawet w najmniejszych dawkach. Jej działanie toksyczne wiąże się z powinowactwem do funkcyjnych grup tiolowych, karboksylowych i aminowych aminokwasów i polega na blokowaniu biochemicznych funkcji tych związków. Skutki szkodliwego działania rtęci są nieodwracalne, gdyż metal ten i jego związki łączą się trwale z grupami sulfhydrylowymi enzymów i białek, prowadząc do ich dezaktywacji i, w rezultacie, do zaburzeń procesów metabolicznych żywych komórek. Najbardziej wrażliwy na destrukcyjne działanie tego pierwiastka jest ośrodkowy układ nerwowy zwierząt i ludzi. Rtęć ma więc wyjątkowo niekorzystny, toksyczny wpływ na wszystkie organizmy żywe, a ponadto niewspółmiernie wolno usuwana jest w sposób naturalny ze środowiska, w porównaniu do tempa i intensywności jej antropogenicznej, przemysłowej emisji. Dodatkowe zagrożenie stanowi fakt, że metal ten akumuluje się w tkankach żywych organizmów, co prowadzi do narastania efektu toksycznego na kolejnych poziomach troficznych, w organizmach tworzących łańcuch pokarmowy.

Skażenie środowiska rtęcią, ze względu na jej specyficzne własności fizyczne i chemiczne, ma charakter globalny, dlatego obecnie żaden rejon świata nie jest wolny od zanieczyszczenia tym pierwiastkiem. W krajach Unii Europejskiej już wiele lat temu wprowadzono ograniczenia w przemysłowym wykorzystywaniu rtęci, jednak w krajach słabiej rozwiniętych gospodarczo, zarówno na kontynencie europejskim, jak i na całym świecie, rtęć nadal jest szeroko stosowana i w dużych ilościach wprowadzana do środowiska naturalnego, rozprzestrzeniając się swobodnie w atmosferze i gromadząc w ekosystemach wodnych całego globu.

Rtęć używana była do wielu zastosowań już od czasów starożytnych, jednak obecnie jej większość jest wykorzystywana i zużywana w przemyśle chemicznym, głównie do jednoczesnej produkcji chloru i ługu sodowego w tzw. technologii chloro – alkali. Metoda ta polega na elektrolizie roztworu NaCl w aparatach, w których katodę stanowi płynna rtęć. Zaletą technologii amalgamatowej jest możliwość uzyskania  $\text{Cl}_2$  i NaOH o bardzo wysokiej jakości i w wyższych stężeniach niż w przypadku innych dostępnych metod; oczywistą wadą jest natomiast emisja toksycznej rtęci do środowiska. W prawidłowo zaprojektowanych instalacjach

powinna być ona utrzymywana w obiegu zamkniętym, jednak w praktyce zawsze pewna część rtęci uwalniana jest różnymi drogami, poprzez powietrze, ścieki, odpady stałe i same produkty, a powstające odpady muszą być oczyszczane za pomocą kosztownych technologii. Należą do nich: strącanie w postaci siarczku rtęci ( $\text{HgS}$ ), chemiczna lub elektrochemiczna redukcja rtęci jonowej, adsorpcja na różnego typu sorbentach oraz wymiana jonowa. Rozwiązania te nie zawsze są w pełni skuteczne i wymagają znacznych nakładów inwestycyjnych i eksploatacyjnych, dlatego nie wszystkie znalazły szersze zastosowanie w skali przemysłowej. Główną niedogodność przy stosowaniu węgli aktywnych do sorpcji rtęci, szczególnie w postaci jonowej, stanowi duża ilość powstających niebezpiecznych odpadów stałych, które muszą być składowane na wysypiskach odpadów niebezpiecznych i wymagają stabilizacji chemicznej. Jedynie w przypadku sorpcji rtęci metalicznej możliwa jest częściowa regeneracja węgla przez wyprażanie (retortowanie).

Do grupy stosunkowo nowych metod sorpcyjnych, stosowanych do usuwania metali ciężkich, należy biosorpcja, tj. fizykochemiczny proces usuwania zanieczyszczeń przez materiał pochodzenia biologicznego (biomasę). Wyróżnia się przy tym dwa typy biosorpcji: pasywną, niezależną od aktywności życiowej biosorbenta, oraz aktywną – zależną od metabolizmu oraz szybkości transportu jonów metali do wnętrza komórki. Usuwanie metali ciężkich przy użyciu biosorbentów cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na ich naturalne, biologiczne pochodzenie, łatwość i niskie koszty pozyskania oraz odtwarzalność. Problemem natomiast pozostaje, podobnie jak w przypadku węgli aktywnych, konieczność utylizacji zużytej biomasy, zawierającej duże ilości toksycznych związków.

Aktywna biosorpcja, na którą składa się aktywny (bezpieczny dla mikroorganizmu) transport jonów metalu do wnętrza komórki oraz enzymatyczna wewnątrzkomórkowa biotransformacja, związana jest ściśle z metabolizmem żywego organizmu. Biotransformacja jonów metali ciężkich stanowi naturalny mechanizm obronny drobnoustrojów i zdolność ta występuje u wielu drobnoustrojów obecnych w środowisku. W odniesieniu do toksycznej rtęci występującej w postaci jonowej w wyniku przemian metabolicznych osiąga się w tym procesie enzymatyczną redukcję rtęci występującej w związkach rozpuszczalnych w wodzie, do postaci elementarnej (metalicznej), znacznie mniej szkodliwej dla organizmów żywych. Zastosowanie takiej technologii pozwala na szybkie i efektywne oczyszczanie dużych ilości ścieków, a także na odzyskiwanie rtęci metalicznej i zwracanie jej do procesu produkcyjnego.

W polskich zakładach eksploatujących do niedawna instalacje chloro-alkali (Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach, Zakłady Chemiczne w Oświęcimiu oraz Zakłady „Rokita”



w Brzegu Dolnym) do neutralizacji rtęci w ściekach przez lata stosowano metodę hydrazynową. Ze względu na wysoki potencjał redukcyjny hydrazyna umożliwia skuteczne usunięcie do 97% rtęci jonowej z fazy wodnej, przy maksymalnym stężeniu początkowym do 17 mg/dm<sup>3</sup>. Po redukcji rtęć metaliczna usuwana jest z zawiesiny na filtrach wibracyjnych z naniesioną warstwą węgla aktywnego. W ten sposób można obniżyć zawartość rtęci w ściekach maksymalnie do ok. 500 µg/dm<sup>3</sup>, co niestety przekracza 5-krotnie wartości dopuszczalne dla ścieków przemysłowych. Istotną wadą tej technologii jest wysoka toksyczność i działanie kancerogenne hydrazyny, która przy mniej starannym dozowaniu w procesie redukcji może wraz z oczyszczonymi ściekami przedostawać się do środowiska wodnego.

Jak łatwo stwierdzić, wykorzystywane dotychczas w przemyśle metody unieszkodliwiania rtęci w ściekach wymagają niekiedy stosowania dodatkowych toksycznych substancji (jak np. w przypadku precypitacji hydrazynowej i innych metod chemicznych), są energochłonne (np. redukcja elektrochemiczna) i nie pozwalają całkowicie rozwiązać problemu emisji rtęci do środowiska, gdyż w wyniku ich stosowania powstają także duże ilości osadów (metoda strąceniowa, koagulacja) lub ścieków (wymiana jonowa) o dużej zawartości związków rtęci. Ponadto znane metody chemiczne i fizykochemiczne, nawet te uważane za skuteczne i opłacalne ekonomicznie, w istocie prowadzą jedynie do odsunięcia w czasie problemu ich trwałego usunięcia ze środowiska, dlatego nadal poszukuje się nowych technologii usuwania rtęci ze ścieków, zwłaszcza tanich i przyjaznych dla środowiska naturalnego. Metodą spełniającą takie warunki wydaje się być unieszkodliwianie rtęci w ściekach przemysłowych przez jej bioredukcję przy wykorzystaniu specyficznych szczepów żywych bakterii.

Pierwsze prace badawcze nad wykorzystaniem drobnoustrojów do remediacji rtęci ze ścieków podjęto w Niemieckim Narodowym Centrum Badawczym dla Biotechnologii (GBF) w Braunschweig (Niemcy), pod kierunkiem prof. W-D. Deckwera, przy współpracy z Katedrą Inżynierii Bioprocessowej Politechniki Łódzkiej, już w latach 1993 – 1999. Badania prowadzone w GBF pozwoliły na zaprojektowanie instalacji pilotowej do bioremediacji ścieków przemysłowych pochodzących z zakładów chloro-alkali. Głównym elementem tej instalacji był bioreaktor wypełniony ziarnami pumeksu, na których immobilizowano w formie błony biologicznej bakterie z rodzaju *Pseudomonas*, wyselekcjonowane wcześniej w wyniku badań mikrobiologicznych. Pomimo stosunkowo dużej skuteczności procesu bioredukcji, w tak skonstruowanym bioreaktorze stężenie rtęci na wylocie z bioreaktora nie osiągało założonych wartości i konieczny był dodatkowy etap „doczyszczania” ścieków tradycyjną metodą sorpcji na węglu aktywnym.

Analiza działania wspomnianej instalacji nasunęła pomysł jej modyfikacji poprzez zastosowanie do immobilizacji bakterii w bioreaktorze - złoża węgla aktywnego, w miejsce pumeksu. Zgodnie z postawioną tezą, zastosowanie węgla aktywnego, który w przeciwieństwie do pumeksu posiada własności sorpcyjne, pozwoliłoby na zintegrowanie procesu adsorpcji i biotransformacji w jednym aparacie i w rezultacie doprowadziło do wzrostu efektywności metody, przyspieszenia procesu, podniesienia odporności układu na fluktuacje stężenia rtęci oraz uproszczenie samej instalacji, a tym samym obniżenie kosztów jej budowy i eksploatacji. Ponadto łatwiejsze stałoby się odzyskiwanie rtęci metalicznej i regeneracja wypełnienia bioreaktora niż w przypadku pumeksu. Postawiona teza stała się punktem wyjścia i podstawą do przeprowadzenia badań omówionych w w/w cyklu publikacji, a następnie zastosowania zintegrowanej metody bioremediacji w skali przemysłowej, w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach. Badania prowadzone były w ramach dwóch grantów finansowanych przez KBN, których byłem pomysłodawcą i kierownikiem, oraz grantu europejskiego, koordynowanego przez prof. Irenę Wagner-Doebler z HZI (Niemcy), w którym byłem wykonawcą zadań przydzielonych stronie polskiej w ramach konsorcjum 13 jednostek z 11 krajów świata.

### ***Cel i zakres badań doświadczalnych***

Głównym celem podjętych prac było wykazanie większej skuteczności i innych zalet zintegrowanej metody bioremediacji rtęci w ściekach przemysłowych oraz opracowanie i praktyczne zastosowanie technologii w skali przemysłowej, w jednym z polskich zakładów chloro-alkali. Wymagało to przeprowadzenia szerokich badań w skali laboratoryjnej, umożliwiających ustalenie podstawowych parametrów operacyjnych planowanego procesu zintegrowanego.

Zakres prac badawczych obejmował:

- określenie optymalnych wartości parametrów procesu adsorpcji różnych form rtęci ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^0$ ) na węglach aktywnych różnego typu, w różnych warunkach (należy podkreślić brak danych literaturowych dotyczących sorpcji rtęci metalicznej z roztworów wodnych);
- wyznaczanie danych równowagowych i kinetycznych sorpcji rtęci na węglach aktywnych oraz przeprowadzenie weryfikacji tych danych w kolumnie adsorpcyjnej w skali laboratoryjnej (układ przepływowy, o parametrach rozłożonych);
- określenie warunków procesu biotransformacji rtęci w ściekach przemysłowych w zintegrowanym bioreaktorze z unieruchomionym złożem węgla aktywnego i porównanie efektywności procesu zintegrowanego z techniką stosowaną wcześniej, w skali laboratoryjnej;

- opracowanie i weryfikację modelu matematycznego procesu sorpcji rtęci na węglu aktywnym w układzie zamkniętym oraz w kolumnie przepływowej, uwzględniającego sorpcję Hg(II) i Hg(0) oraz ewentualną reakcję bioredukcji rtęci przez drobnoustroje;
- przystosowanie zintegrowanej technologii bioremediacji do warunków przemysłowych – zmiana skali z laboratoryjnej do przemysłowej;
- zaprojektowanie, budowę i uruchomienie przemysłowej instalacji do bioremediacji ścieków w Zakładach Azotowych w Tarnowie oraz wykazanie skuteczności zintegrowanej technologii w rzeczywistych warunkach, w długim przedziale czasu,
- dostosowanie sformułowanego wcześniej modelu matematycznego procesu do dużej skali i jego weryfikacja w warunkach przemysłowych.

### **Omówienie wyników**

Dla zaprojektowania i późniejszego powiększenia skali technologii bioremediacji rtęci ze ścieków konieczne było wyznaczenie parametrów międzyfazowego ruchu masy w fazie ciekłej w odniesieniu do rtęci. Szczególnie istotne było to w przypadku rtęci metalicznej, Hg(0), która wydziela się w bioreaktorze w tym procesie, a dla której dane takie były zasadniczo niedostępne w literaturze. W planie badań przewidziano zarówno wyznaczenie parametrów równowagi procesu sorpcji rtęci na węglach aktywnych metodą okresową, jak i weryfikację tych danych w złożu węgla aktywnego umieszczonym w kolumnie absorpcyjnej, czyli w układzie przepływowym. Zagadnienia te przedstawiono w czterech kolejnych publikacjach wymienionych w punkcie 2.2.b) niniejszego opracowania [1] – [4].

W pracy [1], a następnie po uzupełnieniu danych doświadczalnych także w pracy [2], omówiono wyniki pierwszego etapu badań, które miały na celu wybór najbardziej odpowiedniego typu węgla aktywnego dla sorpcji rtęci, wyznaczenie izoterm rtęci w różnych warunkach na wybranym typie węgla aktywnego oraz wstępne określenie optymalnych warunków procesu sorpcji. Biorąc pod uwagę jedynie parametry procesu sorpcji, węgiel powinien mieć dużą pojemność sorpcyjną w odniesieniu do różnych form rtęci, a także zapewniać dużą szybkość procesu (duże współczynniki dyfuzji rtęci w ziarnach i/lub krótka droga dyfuzji). Sugerowałoby to wybór węgla o dużym rozdrobnieniu (np. pylistego). Z kolei, ze względu na przewidywaną funkcję nośnika dla mikroorganizmów, ziarna węgla powinny mieć taką strukturę i rozmiar, aby były łatwo i „chętnie” zasiedlane przez bakterie. Jednocześnie warunek techniczny - konieczność zapewnienia dużych natężeń przepływu cieczy przez bioreaktor (maksymalizacja wydajności procesu), pociąga za sobą konieczność minimalizacji oporów przepływu przez złożę, a więc utrzymania dużej porowatości złoża przez cały czas eksploata-

cji instalacji; oznacza to w praktyce, że ziarna węgla powinny być stosunkowo duże i odporne na naprężenia mechaniczne (złóże powinno być „nieściśliwe” przez długi czas). Jednoczesne spełnienie tych przeciwstawnych warunków nie jest możliwe, dlatego dobór węgla o optymalnych własnościach nie był sprawą prostą i wymagał szczegółowych badań.

Literatura zawierająca dane dotyczące własności specyficznych węgli aktywnych i sposobów ich wykorzystania w inżynierii środowiska jest bardzo obszerna. Zdolność sorpcyjna węgla aktywnego zależy od wielu czynników: materiału, z którego węgiel jest sporządzany i sposobu jego obróbki, sposobu aktywacji węgla, granulacji, porowatości, a także oczywiście od warunków prowadzenia procesu adsorpcji: głównie od pH roztworu, temperatury i czasu kontaktu faz. Dodatkowe polepszenie własności adsorpcyjnych węgla można uzyskać przez ukierunkowane zmiany budowy chemicznej powierzchni materiału. Szczególnie dobre rezultaty daje tzw. impregnacja węgla, tj. wbudowywanie w warstwę powierzchniową niektórych pierwiastków lub nanoszenie na powierzchnie czynną odpowiednich substancji chemicznych, do których usuwane zanieczyszczenie wykazuje duże powinowactwo. W przypadku rtęci stosuje się impregnację np. związkami jodu, srebra, a najczęściej siarki, co wynika z dużego powinowactwa rtęci do związków siarki.

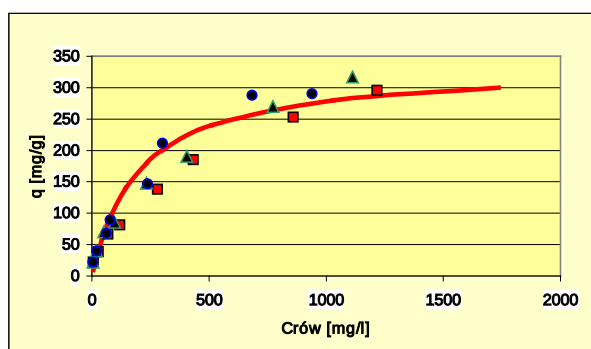
Biorąc pod uwagę powyższe uwarunkowania, w ramach prowadzonych badań poddano szczegółowej analizie łącznie 8 rodzajów węgla aktywnego różniących się surowcem, z którego wyprodukowano dany węgiel aktywny, sposobem aktywacji, stopniem granulacji oraz zawartością domieszek (siarki lub jodu). Przy wyborze konkretnych typów węgla aktywnego do badań kierowano się m.in. wskazówkami z literatury przedmiotu, doświadczeniem zawodowym przedstawicieli przemysłu chlor-alkali, dostępnością i ceną materiału, a także możliwością zastosowania go do immobilizacji drobnoustrojów. W szczególności obiecujące wydawało się zastosowanie węgla tzw. usiarczonych, tj. z domieszką siarki, które powinny być szczególnie przydatne do sorpcji rtęci, ze względu na jej duże powinowactwo do siarki. Podstawowe własności różnych typów węgla wykorzystanych w badaniach zebrano w tabeli 1. Izotermy sorpcji rtęci wyznaczano kontaktując jednakową ilość odpowiedniego węgla aktywnego z roztworami chlorku rtęci o różnym stężeniu początkowym z zakresu 10 – 650 mg Hg/dm<sup>3</sup> dobranym tak, aby uzyskać możliwie szerokie i równomierne pokrycie linii izotermy punktami doświadczalnymi. Zakres stężenia roztworów, temperatury i pH odpowiadał w przybliżeniu amplitudzie zmienności parametrów rzeczywistych ścieków przemysłowych.

Analiza uzyskanych danych doświadczalnych pozwoliła stwierdzić, że najlepiej opisuje je równanie „klasycznej” izotermy Langmuira (Rys. 1).

Tabela 1. Podstawowe własności różnych typów węgla aktywnego, wykorzystanych w badaniach.

| Nazwa                                      | POOL<br>(1-3)          | POOL<br>(1-3)+S   | POOL<br>(0.5-1.6) | DG<br>(1-3)+S           | Merck<br>(pyli-<br>sty) | DGC<br>(0.1-<br>0.5) | Norit 3                       | DG<br>(1-3)+J           |
|--------------------------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------------|-------------------------|
| gęstość<br>usypowa<br>[kg/m <sup>3</sup> ] | 400±50                 | 400±50            | 510±30            | 460±50                  | ~300                    | 430±30               | ~600                          | 460±50                  |
| d <sub>sred</sub> ziar-<br>na<br>[mm]      | 2,39                   | 2,41              | 0,91              | 2,21                    | 0,08                    | 0,38                 | 4,31                          | 2,27                    |
| Zaw. im-<br>pregnatu<br>[% mas.]           | -                      | siarka<br>~5      | -                 | Siarka<br>>5            | -                       | -                    | siarka<br>~10                 | Jod<br>~5               |
| surowiec                                   | węgiel<br>drzew-<br>ny | węgiel<br>drzewny | węgiel<br>drzewny | węgiel<br>kamien-<br>ny | węgiel<br>drzew-<br>ny  | łupiny<br>kokosa     | węgiel<br>drz. pra-<br>sowany | węgiel<br>ka-<br>mienny |

Stosując to równanie możliwe było wyznaczenie stałych Langmuira ( $q_m$  i  $b$ ), a następnie identyfikacja współczynników dyfuzji rtęci jonowej w ziarnach sorbentu.



Rys.1. Przykładowa izoterma sorpcji rtęci jonowej  $Hg^{2+}$  dla węgla DG(1-3)+S (temp. 20°C, pH = 4)

Kinetykę procesu sorpcji badano mierząc przebieg zmian w czasie stężenia rtęci w danym roztworze. W tym celu do wielu kolb zawierających taką samą porcję adsorbenta dodawano jednocześnie po 100 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku rtęci o takim samym początkowym stężeniu. Liczba kolb o identycznej zawartości odpowiadała liczbie przewidywanych próbek, pobieranych w trakcie procesu (po pobraniu próby z danej kolby nie zwracano jej do wytrząsarki); tak więc każda kolba odpowiadała określonemu czasowi przebywania. Proces sorpcji przebiegał w stałej temperaturze i przy stałym pH; wartości tych parametrów były identyczne, jak przy wyznaczaniu izoterm.

W publikacji [1] zaprezentowano tylko część uzyskanych faktycznie wyników. Na podstawie ich analizy stwierdzono, że największą saturacyjną pojemność sorpcyjną mają węgle o najmniejszej granulacji (Merck pylisty, DGC 0,1-0,5). Jednak ze względu na poprawne działanie projektowanego bioreaktora przepływowego (małe opory przepływu w złożu, moż-

liwość immobilizacji drobnoustrojów), bardziej korzystny był wybór do dalszych badań sorbentu o możliwie dużych ziarnach, tzn. węgla DG(1-3)+S lub POOL (1-3)+S, nawet kosztem pewnego zmniejszenia pojemności sorpcyjnej węgla. Z kolei porównanie wyników dla węgla typu POOL(1-3) oraz POOL(1-3)+S pozwoliło zauważyć, że impregnacja siarką spowodowała nieznaczny wzrost wartości parametru  $q_m$ , ale jednocześnie zmniejszenie wartości efektywnego współczynnika dyfuzji w ziarnie,  $D_p$ . Wzrost temperatury powodował zmniejszenie maksymalnej pojemności obu sorbentów, jednak wpływ ten był wyraźnie większy w przypadku węgla impregnowanego siarką. Świadczyło to o innym mechanizmie wiązania rtęci przez węgiel usiarczony. Można postawić tezę, że w wyniku dużego powinowactwa rtęci do siarki, adsorpcja  $Hg^{2+}$  na powierzchni węgla z domieszką siarki ma wyraźnie charakter chemisorpcji, w przeciwieństwie do „czystej” adsorpcji fizycznej, przeważającej w przypadku zwykłego węgla aktywnego; to może tłumaczyć silniejszą zależność pojemności sorpcyjnej od temperatury w przypadku węgla usiarczonych. Również wzrost wartości pH roztworu miał niekorzystny wpływ na przebieg sorpcji. Przy większych wartościach pH proces przebiegał wolniej niż w środowisku kwaśnym; pojemność sorpcyjna węgla była także nieznacznie mniejsza. Efekt taki zaobserwowano zarówno dla węgla usiarczonego, jak i bez impregnacji.

Ostatecznie na podstawie przeprowadzonych w tym etapie badań sformułowano następujące wnioski:

- spośród 8 przebadanych typów węgla aktywnego, jako wypełnienie bioreaktora do usuwania rtęci ze ścieków najlepszy wydaje się węgiel DG(1-3)+S lub POOL(1-3)+S. Biorąc pod uwagę pojemność sorpcyjną, współczynniki dyfuzji, granulację oraz wytrzymałość mechaniczną ziaren, do dalszych badań wybrano węgiel usiarczony DG(1-3)+S;
- impregnacja siarką nie miała istotnego wpływu na wzrost pojemności sorpcyjnej sorbenta w porównaniu z węglem nieusiarczonym, natomiast powodowała zmniejszenie współczynnika dyfuzji w ziarnie;
- w roztworach o pH = 4 sorpcja rtęci zachodziła szybciej, a pojemność saturacyjna węgla była nieco większa niż przy wyższych wartościach pH (7 - 9);
- maksymalne pojemności sorpcyjne badanych węgli o podobnej granulacji były zbliżone i przekraczały 100 mg Hg/g węgla; efektywne współczynniki dyfuzji jonów  $Hg^{2+}$  w ziarnach sorbentu były około 10 razy mniejsze niż współczynnik dyfuzji w wodzie.

W pracy [2], związanej z referatem wygłoszonym na 12. Europejskim Kongresie Biotechnologii, po raz pierwszy przedstawiono koncepcję działania zintegrowanej instalacji do bioremediacji ścieków oraz zaprezentowano uzupełnione wyniki badań procesu sorpcji rtęci

Kontynuując badania, które miały prowadzić do prawidłowego zaprojektowania bioreaktora zintegrowanego, rozpoczęto eksperymenty w układzie przepływowym, tzn. w kolumnie ze złożem wybranego węgla aktywnego, przez które przepuszczano roztwór chlorku rtęci (Rys. 2).



Kolumna, wyposażona w płaszcz termostatu, posiadała króćce wylotowe na czterech poziomach oraz na wylocie; umożliwiało to pobór próbek roztworu na różnych wysokościach złoża, w celu lepszego poznania przebiegu procesu sorpcji i analizy rozkładu stężeń wzdłuż wysokości kolumny. Celem eksperymentów było uzyskanie krzywych przebiegu sorpcji w odniesieniu do rtęci jonowej, a na ich podstawie ustalenie efektywnej pojemności sorpcyjnej złoża i współczynników dyspersji wzdłużnej w złożu, zbadanie zależności tych parametrów od natężenia przepływu roztworu przez kolumnę, jego odczynu pH i stężenia rtęci, a także weryfikacja, wyznaczonych wcześniej, parametrów sorpcyjnych wybranego węgla aktywnego. Współczynnik dyspersji wzdłużnej,  $D_L$ , efektywny współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej na powierzchni węgla aktywnego,  $k_f$ , oraz współczynnik dyfuzji w ziarnie,  $D_p$ , obliczano z wykorzystaniem modelu matematycznego procesu, opisanego skrótowo w pracy [4]. W toku prac doświadczalnych sprawdzono także, czy praca złoża i jego parametry nie zmieniają się istotnie przy zmianie kierunku przepływu cieczy (grawitacyjnie w dół lub pionowo do góry), gdyż ze względów praktycznych w docelowej instalacji przemysłowej ścieki powinny przepływać od dna bioreaktora do góry. Do badań w tym etapie pracy zastosowano węgiel aktywny usiarczony typu DG(1-3)+S, wybrany jako najlepszy we wcześniejszym etapie badań. Mając na uwadze zastosowanie tego węgla do immobilizacji mikroorganizmów w procesie bioremediacji, przeanalizowano także wpływ składników pożywki hodowlanej dla drobnoustrojów na zdolność adsorpcji rtęci na badanym węglu. Rezultaty tych prac, jakkolwiek

wiek jeszcze niepełne, zaprezentowano w pracy [3], a następnie, po kolejnej fazie badań, w publikacji [4].

Analizując krzywe przebiccia uzyskane przy zasilaniu kolumny roztworem chlorku rtęci od góry i od dołu, stwierdzono, że przy przepływie grawitacyjnym cieczy przebiccie złoża następuje wyraźnie szybciej. W przypadku zasilania od góry w przekroju poprzecznym kolumny może wystąpić nierównomierny rozkład stężenia, a także spływ kanałowy, nawet przy małym natężeniu przepływu. W takim przypadku w złożu ma miejsce silna dyspersja wzdłużna, której rezultatem jest wcześniejsze wystąpienie przebiccia złoża (pojawienie się rtęci na wylocie), nawet gdy sorbent nie jest jeszcze całkowicie wysycony. Z punktu widzenia efektywnej pojemności sorpcyjnej złoża, zasilanie od góry jest więc mniej korzystne. W przypadku zasilania kolumny od dołu następuje równomierne, w całym przekroju poprzecznym, wypełnienie wolnych przestrzeni złoża roztworem, a czoło cieczy przesuwają się, w przybliżeniu, tłokowo w kolumnie. W tych warunkach niekorzystna dyspersja wzdłużna niemal nie występuje, a przebiccie złoża zachodzi później, zwykle dopiero po wysyceniu sorbentu (oczywiście, jeżeli szybkość przepływu jest dostatecznie mała w stosunku do szybkości dyfuzji i sorpcji w ziarnach sorbentu); z punktu widzenia procesu sorpcji zasilanie od dołu jest więc korzystniejsze. Należy jednak wziąć pod uwagę, że w praktyce przemysłowej taki sposób zasilania niesie ze sobą ryzyko rozwarstwiania się złoża, szczególnie przy większych natężeniach przepływu cieczy. Wówczas może dochodzić do powstawania wolnych przestrzeni w złożu, kanałowania, a nawet wypłukiwania ziaren sorbentu z kolumny. W aparacie doświadczalnym takie niekorzystne zjawiska obserwowano przy przepływie powyżej 10 BV/h (objętości złoża na godzinę). Dotychczasowe doświadczenia z prowadzeniem procesu bioremediacji wskazywały, że, ze względu na szybkość reakcji bioredukcji rtęci, natężenie przepływu cieczy nie powinno przekraczać wartości 2-3 BV/h, dlatego zdecydowano, że podczas dalszych eksperymentów w kolumnach będzie jednak stosowany kierunek przepływu cieczy od dołu do góry. Następnie uzyskany doświadczalnie pęk krzywych przebiccia złoża przy różnych natężeniach przepływu cieczy przez kolumnę i na różnych poziomach (a więc przy różnej wysokości całkowitej złoża) pozwolił wyznaczyć poszukiwane parametry pracy złoża. Ich analiza prowadzi do wniosku, że wraz ze wzrostem natężenia przepływu cieczy istotnie rośnie współczynnik dyspersji wzdłużnej oraz współczynnik wnikania masy. Współczynnik dyfuzji w ziarnach sorbentu także rośnie, lecz relatywnie znacznie mniej, niż pozostałe dwa parametry. Wpływ temperatury na warunki sorpcji, obserwowany podczas badań, był zmienny i zależał od natężenia przepływu cieczy. Przy dużych natężeniach przepływu, powyżej 1 ml/min, przebiccie następowało najwcześniej w temperaturze 20°C, a najpóźniej w temp. 40°C, a więc wzrost temperatury



powodował zwiększenie efektywnej pojemności złoża. Odwrotną zależność zaobserwowano przy małych natężeniach przepływu (poniżej 0,25 ml/min). W takich warunkach wzrost temperatury prowadził do szybszego przebicia złoża, a więc zmniejszenia efektywnej pojemności złoża. Efekt taki związany jest zapewne z przeciwnym wpływem dwóch zjawisk: dyspersji wzdłużnej w złożu i dyfuzji w porach ziaren sorbentu. Jak wynika z tabeli 2., w niskiej temperaturze współczynnik dyfuzji ma mniejszą wartość, a więc gdy prędkość przepływu cieczy przez w złożu jest wtedy duża, jony rtęci ulegają „wypłukaniu” z kolumny, zanim zdążą pokonać drogę dyfuzji do wnętrza ziarna i wysycić sorbent. O efektywnej pojemności

Tabela 2. Zależność  $D_L$ ,  $k_f$  i  $D_p$  od temperatury prowadzenia procesu sorpcji

| temperatura<br>[°C] | $D_L \cdot 10^5$<br>[m <sup>2</sup> /s] | $k_f \cdot 10^8$<br>[m/s] | $D_p \cdot 10^{10}$<br>[m <sup>2</sup> /s] |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------|
| 20                  | 2,31                                    | 0,76                      | 2,13                                       |
| 30                  | 2,78                                    | 1,52                      | 3,41                                       |
| 40                  | 2,64                                    | 1,04                      | 7,42                                       |

złoża decyduje wtedy szybkość dyfuzji, a nie faktyczna (równowagowa) pojemność sorpcyjna węgla. Z kolei przy małym natężeniu przepływu czas przebywania roztworu w złożu jest dostatecznie długi, aby jony rtęci zdążyły przedyfundować do wnętrza ziaren i zostać tam zaadsorbowane. O efektywnej pojemności złoża (i związanym z nią czasem przebicia) decyduje wtedy nie szybkość dyfuzji, ale rzeczywista pojemność węgla aktywnego, malejąca, jak wiadomo, wraz ze wzrostem temperatury (w przypadku stosowanego tu węgla usiarczonego). Przy projektowaniu zintegrowanego bioreaktora ze złożem węgla aktywnego w większej skali należy więc starannie przeanalizować i rozważyć ten jednoczesny, przeciwny wpływ szybkości przepływu cieczy i jej temperatury na przebieg procesu sorpcji i czas przebicia złoża, uwzględniając konkretne warunki przemysłowe. Wpływ pH na proces był znacznie mniejszy. Niższa wartość (pH=4) pozwalała uzyskać lepsze warunki sorpcji rtęci, dzięki czemu opóźniał się moment przebicia złoża i rosła jego efektywna pojemność sorpcyjna. Taki efekt nie był pożądanym z punktu widzenia prowadzenia zintegrowanego procesu bioremediacji, gdyż wykorzystywane drobnoustroje wymagają regulacji wartości pH na poziomie 7, a wtedy warunki sorpcji rtęci są mniej korzystne. Na szczęście, ze względu na stosunkowo niewielki wpływ pH, odczyn roztworu nie powinien mieć istotnego znaczenia w przyszłej instalacji.

Końcowe wnioski, jakie sformułowano na podstawie eksperymentów prowadzonych w kolumnie przepływowej o różnej wysokości złoża i w różnych warunkach procesowych, były następujące:

- przy zasilaniu kolumny roztworem od dołu nie występuje dyspersja wzdłużna w fazie ciekłej i warunki procesu sorpcji są korzystniejsze, jednak przy wyższych wartościach natężenia przepływu (powyżej 10 BV/h) może dochodzić do rozwarstwiania się złoża lub wypłukiwania sorbentu z reaktora;
- występuje złożona zależność efektywnej pojemności złoża od temperatury i natężenia przepływu roztworu: w niższej temperaturze wartości współczynnika dyfuzji rtęci w ziarnach sorbentu są mniejsze i przy większych natężeniach przepływu cieczy przez kolumnę przebiecie następuje wcześniej, choć węgiel nie jest jeszcze całkowicie wysycany rtęcią; w wyższych temperaturach i przy mniejszych natężeniach przepływu efektywna pojemność złoża rośnie, choć graniczna pojemność sorpcyjna węgla aktywnego spada;
- efektywna pojemność złoża w niewielkim stopniu maleje przy wzroście pH roztworu;
- wzrost stężenia rtęci w roztworze na wlocie do kolumny powodował wzrost efektywnej pojemności złoża.

Wyniki uzyskane w tej części pracy umożliwiły szczegółową analizę wzajemnej zależności parametrów operacyjnych procesu sorpcji rtęci w kolumnie przepływowej, wybór optymalnych warunków prowadzenia tego procesu i wyznaczenie jego parametrów kinetycznych.

W publikacji [4], oprócz wyników badań doświadczalnych, zawarto m.in. założenia i sposób rozwiązywania modelu matematycznego procesu adsorpcji rtęci w porach ziarna węgla aktywnego w złożu z ciągłym przepływem cieczy.

Przy formułowaniu opisu matematycznego procesu sorpcji rtęci w złożu węgla aktywnego wypełniającego bioreaktor przepływowy ze złożem unieruchomionym, należy rozważyć dwa zasadnicze etapy przenoszenia masy: wymianę składnika między roztworem a pojedynczym ziarnem sorbentu oraz transport składnika wzdłuż wysokości złoża, w kierunku przepływu fazy ciekłej. Każdy z tych procesów cząstkowych opisany jest odmiennymi równaniami modelowymi i charakteryzowany jest za pomocą innych parametrów kinetycznych.

#### ***Model matematyczny wymiany masy między roztworem a ziarnem sorbentu.***

Na drodze jonów (lub atomów) rtęci pomiędzy głównym strumieniem fazy ciekłej, a powierzchnią ciała stałego wewnątrz porów ziarna sorbentu, gdzie zachodzi właściwy proces adsorpcji, można wyróżnić co najmniej dwa etapy: wnikanie masy z rdzenia fazy ciekłej do zewnętrznej powierzchni ziarna przez błonkę graniczną po stronie cieczy oraz transport jonu od powierzchni ziarna do jego wnętrza poprzez roztwór wypełniający pory. Ze względu na mikroporowatą strukturę ziarna węgla aktywnego zwykle przyjmuje się, iż transport masy we

wnętrze ziarna odbywa się wyłącznie na drodze dyfuzji, natomiast w otaczającym roztworze może zachodzić zarówno na drodze dyfuzji jak i konwekcji. Grubość błonki laminarnej na powierzchni ziarna jest zależna od warunków mieszania fazy ciekłej. Jeżeli proces prowadzony jest w układzie zamkniętym (typu „zbiornik z mieszaniem”), zwykle stosunkowo łatwo uzyskać dobre warunki mieszania w fazie ciekłej, pozwalające na założenie stałej wartości stężenia składnika w całej objętości roztworu, lub nawet na pominięcie oporów wnikanía masy do powierzchni ciała stałego (przy intensywnym mieszaniu). W takich warunkach decydujący wpływ na przebieg całego procesu ma szybkość dyfuzji jonów we wnętrzu ziarna węgla, charakteryzowana przez współczynnik dyfuzji  $D_p$ .

Równania bilansu masy dla ziarna sorbentu sformułowano w oparciu o schemat procesu przedstawiony w publikacji [4]. Podstawowe założenia modelu matematycznego były więc następujące:

- w roztworze otaczającym ziarno panują warunki idealnego wymieszania, a całkowity opór wnikanía masy zlokalizowany jest w błonce granicznej na powierzchni ziarna sorbentu,
- w błonce granicznej występuje nieliniowy gradient stężenia składnika,
- transport masy w porach ziarna odbywa się wyłącznie na drodze dyfuzji,
- proces adsorpcji na wewnętrznej powierzchni porów ziarna jest natychmiastowy (zachodzi znacznie szybciej niż poprzedzający go proces dyfuzyjnego transportu jonów rtęci), a na powierzchni ciała stałego panują warunki równowagi międzyfazowej,
- proces adsorpcji jest izotermiczny,
- równowaga sorpcji opisana jest izotermą Langmuira,
- wartość współczynnika dyfuzji w porach jest niezależna od stężenia,
- ziarna sorbentu są kulami o jednakowej średnicy i gęstości.

Przy zachowaniu powyższych warunków bilans składnika w roztworze otaczającym ziarna sorbentu wyrażony jest równaniem:

$$-V \frac{d\bar{c}}{dt} = \int_{A_p} k_f (c_0 - c|_{r=R_p}) dA, \quad (1)$$

a równanie zachowania masy wewnątrz porów ziarna ma postać:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left( \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) \rho_s \frac{\partial q_A}{\partial t} = D_{Ap} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) \quad (2)$$

gdzie  $q_A$  jest ilością masy adsorbentu zaadsorbowanej na jednostkę masy adsorbentu, opisaną zależnością izotermu Langmuira:

$$\frac{q_A}{q_{Am}} = \frac{b_A c_A}{1 + b_A c_A} \quad (3)$$

gdzie  $b_A$  jest stałą, a  $q_{Am}$  graniczną pojemnością równowagową sorbentu, właściwą dla składnika  $A$ .

Przy założeniu dużej szybkości adsorpcji w stosunku do dyfuzji w porach cząstki można wprowadzić zależność:

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{\partial q_A}{\partial c_A} \frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{b_A q_{Am}}{(1 + b_A c_A)^2} \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (4)$$

Podstawienie tej zależności do równania (2) i odpowiednie przekształcenie prowadzi do wyrażenia:

$$\left[ 1 + \left( \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) \frac{b_A q_{Am} \rho_s}{(1 + b_A c_A)^2} \right] \frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{Ap} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) \quad (5)$$

Założono następujące warunki brzegowe ( $t \geq 0$ ):

$$\left. \frac{\partial c_A}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (6a)$$

$$-\varepsilon_p D_{Ap} \left. \frac{\partial c_A}{\partial r} \right|_{r=R_p} = k_f (c_{A0} - c_A|_{r=R_p}), \quad (6b)$$

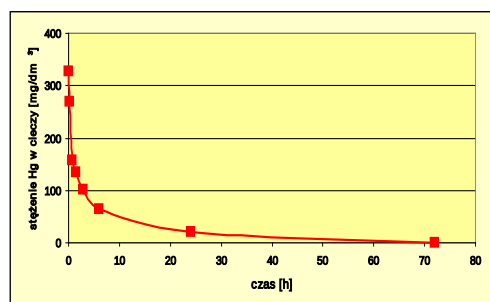
oraz warunki początkowe ( $t = 0$ ):

$$c_A = 0 \quad \text{dla} \quad 0 \leq r \leq R_p \quad (7)$$

Model wymiany masy między roztworem a ziarnem sorbentu, opisany powyższym układem równań, rozwiązywano metodą elementu skończonego w reżimie nieustalonym.

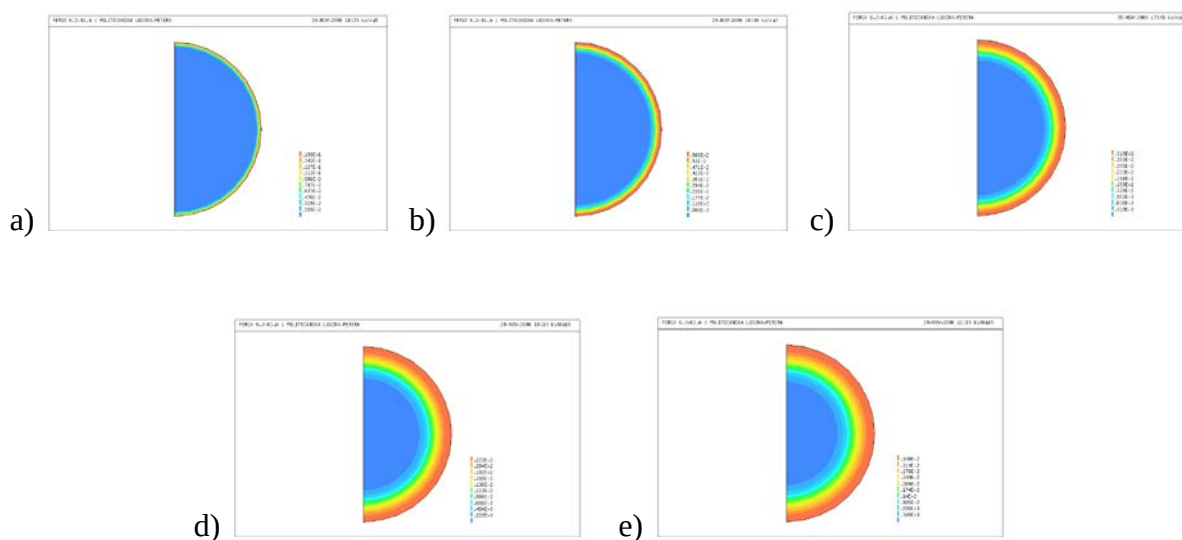
Weryfikację doświadczalną modelu przeprowadzono w oparciu o badania kinetyczne procesu wymiany jonowej prowadzone w układzie zbiornikowym z mieszaniem, omówione w pracach [1] i [2]. Przykładowy wykres, obrazujący porównanie doświadczalnego i obliczonego z modelu przebiegu zmian stężenia jonów rtęci w roztworze w warunkach nieustalonych, w układzie zamkniętym (w kolbie), przedstawia Rys. 3. Uzyskano bardzo dobrą zgodność danych eksperymentalnych i obliczonych w całym stosowanym zakresie wartości parametrów operacyjnych procesu.

Wykonanie obliczeń modelowych dla procesu nasycania ziarna węgla jonami rtęci pozwalał prześledzić zmiany rozkładu stężenia rtęci w wewnętrznych przestrzeniach ziarna sorbentu w kolejnych przedziałach czasu. Przykładowy wynik takich obliczeń przedstawiono na kolejnych rysunkach 4a – 4e.



Rys. 3. Przebieg zmian stężenia rtęci w roztworze w czasie sorpcji w układzie zamkniętym (punkty – wartości doświadczalne, linia – wartości obliczone z modelu)

Na wykresach tych można zaobserwować przesuwanie się czoła roztworu w głąb ziarna oraz stopniowe wyrównywanie się gradientu stężenia w porach w obrębie ziarna, aż do uzyskania stanu równowagi w fazie ciekłej.



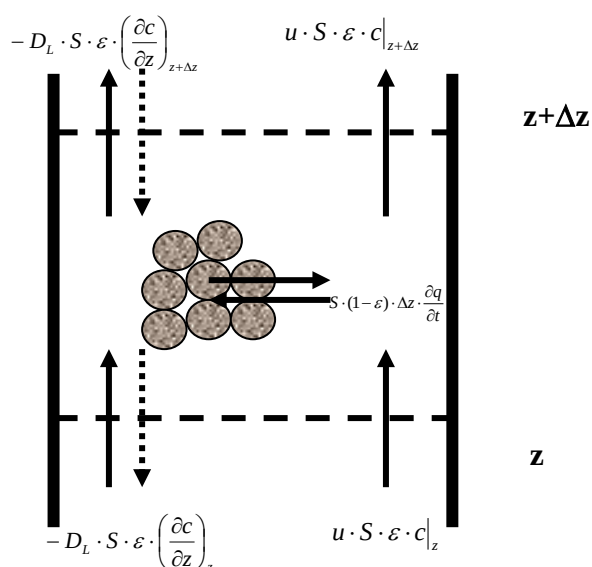
Rys. 4. Rozkład stężenia rtęci w ziarnie sorbentu po: a) 45 min., b) 180 min., c) 48 godz., d) 96 godz., e) 172 godz. od rozpoczęcia procesu sorpcji

Przedstawiony model wykorzystano do identyfikacji współczynników dyfuzji jonów rtęci  $Hg^{2+}$  oraz rtęci elementarnej,  $Hg^0$ , w porach ziaren węgla aktywnego, na podstawie odpowiednich danych doświadczalnych. Uzyskane w ten sposób wartości współczynników dyfuzji wykorzystano następnie w modelu matematycznym kolumny przepływowej z unieruchomionym złożem węgla aktywnego.

### ***Model wymiany masy w bioreaktorze przepływowym ze złożem węgla aktywnego***

W przypadku prowadzenia procesu sorpcji rtęci ze strumienia cieczy w bioreaktorze kolumnowym o działaniu ciągłym, to znaczy w układzie przepływowym, nie można założyć stałej wartości stężenia składnika w całej objętości fazy ciekłej w danej chwili. Ponadto, ze względu na gorsze warunki mieszania w strumieniu cieczy, wpływ procesu wnikanía masy do

powierzchni ziarna po stronie fazy ciekłej na wypadkową szybkość przenoszenia masy jest większy, niż w układach zamkniętych z mieszaniem. Istotne są też warunki przepływu roztworu przez złożę; zwykle można je opisać modelem przepływu tłokowego lub, bliższym rzeczywistości, modelem przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją wzdłużną, który można scharakteryzować za pomocą tzw. współczynnika dyspersji wzdłużnej (osiowej),  $D_L$ . Wartość tego współczynnika jest miarą odchylenia rzeczywistego procesu od idealnego przepływu tłokowego. Równania modelu matematycznego procesu sorpcji w bioreaktorze przepływowym ze złożem unieruchomionym sformułowano w oparciu o schemat procesu przedstawiony na Rys. 5.



Rys. 5. Schemat procesu wymiany masy w złożu kolumny jonowymiennej przepływowej

Przyjęto następujące założenia upraszczające:

- całkowity opór wnikania masy w fazie ciekłej zlokalizowany jest w błonie granicznej na powierzchni ziarna sorbentu; charakteryzowany jest on przez współczynnik wnikania wynikający z dyfuzji w kierunku prostopadłym do powierzchni ziarna,
- przenoszenie masy w porach ziarna odbywa się wyłącznie na drodze dyfuzji,
- adsorpcja na wewnętrznej powierzchni porów ziarna zachodzi znacznie szybciej niż poprzedzający ją proces transportu składnika, a na powierzchni ciała stałego panują warunki równowagi międzyfazowej,
- proces adsorpcji jest izotermiczny,
- równowaga procesu sorpcji opisana jest izotermą Langmuira,
- wartość współczynnika dyfuzji w porach jest niezależna od stężenia,
- ziarna sorbentu są kulami o jednakowej średnicy i gęstości,

- h) przepływ cieczy wzdłuż wysokości kolumny charakteryzowany jest przez dwie prędkości składowe: prędkość średnią i prędkość dyspersyjną (nie rozwiązywaną numerycznie), którą można uwzględnić za pomocą współczynnika dyspersji wzdłużnej (osiowej),  $D_L$
- i) stężenie składnika w całym przekroju poprzecznym jest jednakowe (brak przepływu w kierunku promieniowym i brak promieniowego gradientu stężenia w złożu).

Wewnątrz ziarna sorbentu występuje oczywiście taki sam mechanizm, jak opisany wcześniej dla „zbiornika”, natomiast od strony przepływającej fazy ciekłej proces sorpcji w kolumnie jest „widziany” jako transport składnika do fazy stałej na drodze wnikania przez błonkę graniczną, z szybkością reprezentowaną tu przez współczynnik dyfuzji w kierunku promieniowym,  $D_{AR}$ . Uwzględniając to, możemy równanie bilansowe dla składnika A w fazie ciekłej zapisać w postaci:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} = D_{AR} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + D_{AL} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \quad (8)$$

Warunki brzegowe przyjmują postać: ( $t \geq 0$ ),

- dla ziarna:

$$1) \quad \left. \frac{\partial c_A}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (9a)$$

$$2) \quad c_A \text{ ciągłe w dziedzinie obliczeniowej}$$

Warunek (9a)-2) jest równoważny równości dwóch strumieni na granicy faz ciało stałe-ciecz: jeden wynikający z dyfuzji od powierzchni kulki do jej wnętrza, a drugi - z wnikania od cieczy do powierzchni kulki:

$$-D_{Ap} \left. \frac{\partial c_A}{\partial r} \right|_{r=R_p} = k_{fcol} (c_{A0} - c_A|_{r=R_p}) = -D_{AR} \left. \frac{\partial c_A}{\partial r} \right|_{r=R_p}, \quad (9b)$$

- dla wlotu do kolumny:

$$-D_L \left. \frac{\partial c_A}{\partial z} \right|_{z=0} = v_z (c_{A0} - c_A|_{z=0}) \quad (10a)$$

- dla wylotu z kolumny:

$$\left. \frac{\partial c_A}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (10b)$$

Warunki początkowe ( $t = 0$ ):

$$c_A = 0 \quad \text{dla} \quad 0 \leq r \leq R_p \quad (11a)$$

$$c_A = 0 \quad \text{dla} \quad 0 \leq z \leq L \quad (11b)$$

Problem wymiany masy w bioreaktorze przepływowym rozwiązywano metodą elementu skończonego w reżimie nieustalonym.

Dalszy rozwój modelu bioreaktora przepływowego przewidywał uwzględnienie zarówno działania kolumny, w której nie występowały aktywne drobnoustroje (zachodził jedynie proces sorpcji rtęci jonowej na węglu aktywnym), jak również złoża, w którym immobilizowano żywą biomasę, jednocześnie redukującą  $\text{Hg}^{2+}$  do  $\text{Hg}^0$ . Dla doświadczalnej weryfikacji tego drugiego przypadku konieczne było wcześniejsze wyznaczenie parametrów równowagowych i kinetycznych procesu sorpcji rtęci metalicznej  $\text{Hg}^0$  przez węgiel DG(1-3)+S, a także parametry kinetyczne reakcji bio redukcji rtęci przez *Pseudomonas putida*.

W dostępnej literaturze naukowej bardzo nieliczne są prace dotyczące sorpcji rtęci metalicznej przez węgiel aktywny. Sporadycznie natrafić można na publikacje opisujące badania procesu sorpcji  $\text{Hg}^0$  z fazy gazowej (głównie z gazów spalinowych), natomiast zupełnie brak jest doniesień zajmujących się wodnymi roztworami rtęci metalicznej. Jedną z przyczyn tego stanu rzeczy są zapewne trudności eksperymentalne, związane z bardzo małą rozpuszczalnością rtęci metalicznej w wodzie, w umiarkowanej temperaturze. Jednak nawet te nieliczne, wspomniane prace wskazują, że zdolność sorpcyjna węgla aktywnego w odniesieniu do rtęci metalicznej jest znacznie mniejsza niż w przypadku jej formy jonowej. W ramach opisywanych tu badań przeprowadzono serię eksperymentów, mających na celu wyznaczenie parametrów procesu sorpcji  $\text{Hg}^0$  na wybranym węglu aktywnym.

Ze względu na bardzo małą rozpuszczalność rtęci metalicznej w wodzie nie było możliwości uzyskania wartości pojemności sorpcyjnej węgla aktywnego czy wyznaczenia izoterm sorpcji  $\text{Hg}^0$  w „klasyczny” sposób, w termostatowanych kolbach, z ustaloną początkową objętością i stężeniem roztworu. Konieczne więc było opracowanie nowej techniki badań takiego procesu. Poszukiwania prowadzono w dwóch kierunkach:

- zwiększenia zawartości rtęci metalicznej zawieszzonej w fazie ciekłej,
- prowadzenia sorpcji w mikro-kolumnie przepływowej, w układzie cyrkulacyjnym, co umożliwiałoby zastosowanie znacznie większych ilości roztworu kontaktującego się z tą samą próbką węgla, niż w przypadku „klasycznej” metody, w układzie zamkniętym, w kolbach o niewielkiej pojemności.

Oczywiście było sprawą dyskusyjną, czy fazę ciekłą, zawierającą zwiększoną ilość rtęci w stosunku do wartości jej granicznej rozpuszczalności w danej temperaturze, można nazwać



roztworem – należałoby raczej mówić o „mikrozawiesinie” czy „mikroemulsji”. Jednak po pierwsze - był to jedyny praktyczny sposób, aby przy posiadanej aparaturze laboratoryjnej i analitycznej uzyskać dane na temat możliwości sorpcyjnych złoża węgla aktywnego w odniesieniu do rtęci metalicznej, a po drugie – w rzeczywistym bioreaktorze, w którym zachodzić miał proces bioremediacji, wydzielana do fazy ciekłej - w wyniku bioredukcji przez drobnoustroje - rtęć metaliczna także tworzy właśnie taką mikrozawiesinę.

Uzyskane rezultaty żmudnych badań równowag sorpcji zebrano w tabeli 3. Dane w niej zawarte wskazują, że wraz ze wzrostem temperatury od 5 do 50<sup>0</sup> C pojemność saturacyjna węgla w odniesieniu do Hg<sup>0</sup> spada blisko dziesięciokrotnie. Wprawdzie jakościowo taki efekt był łatwy do przewidzenia, ale dużą wartość stanowią uzyskane dane ilościowe, niedostępne w literaturze, a konieczne do prawidłowego zrozumienia i opisu procesu oraz projektowania instalacji do bioremediacji rtęci. Pojemność sorpcyjna badanego węgla DG(1-3)+S w przypadku sorpcji rtęci metalicznej była wyraźnie mniejsza (co najmniej pięciokrotnie) niż jonowej i wynosiła średnio 19,7 mg Hg<sup>0</sup>/g węgla, w temperaturze 30<sup>0</sup> C. Z badań kinetycznych wynikało, że szybkość sorpcji atomów Hg<sup>0</sup> była podobna jak Hg<sup>2+</sup>.

Uzyskanie tych danych miało charakter nowatorski i, ze względu na liczne trudności w prowadzeniu eksperymentów z rtęcią metaliczną, okupione zostało dużym i długotrwałym wysiłkiem. Pozwalało to jednak na wyciągnięcie ważnych wniosków, które należało wziąć pod uwagę projektując zintegrowany bioreaktor z unieruchomionym złożem węgla aktywnego.

Tabela 3. Wartości parametrów równania izotermy Langmuira dla sorpcji Hg<sup>0</sup> przez węgiel DG(1-3)+S

| Temperatura<br>[ <sup>0</sup> C] | 5     | 15    | 25    | 35    | 50    |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $q_m$<br>[mg/g]                  | 71,79 | 35,36 | 21,19 | 17,42 | 6,21  |
| $b$                              | 8,21  | 4,55  | 11,15 | 24,41 | 26,53 |

W późniejszej fazie badań, gdy dysponowano już wynikami eksperymentów prowadzonych w kolumnach przepływowych z immobilizowanymi drobnoustrojami, przeprowadzono także obliczenia weryfikujące przedstawiony model dla szeregu krzywych przebiega uzyskanych w pracującym bioreaktorze doświadczalnym, w skali laboratoryjnej, w różnych warunkach, zarówno dla rtęci w formie jonowej, jak i dla rtęci elementarnej. Spośród wartości parametrów występujących w modelu następujące zostały użyte w obliczeniach jako „pewne” (wyznaczone w osobnych eksperymentach lub podane przez producenta węgla aktywnego):

- współczynniki izoterm sorpcji Langmuira dla Hg<sup>2+</sup> i Hg<sup>0</sup>,

- porowatość złoża,
- porowatość ziarna,
- wysokość złoża,
- efektywny promień ziarna,
- stężenie rtęci w cieczy na wlocie do bioreaktora,
- prędkość osiowa „na pusty aparat”.

Pozostałe parametry, to znaczy:

- współczynnik dyspersji wzdłużnej,  $D_L$ ,
- współczynnik dyfuzji promieniowej,  $D_{AR}$ ,
- współczynnik dyfuzji w porach sorbentu,  $D_p$ ,

obliczano poprzez optymalne dopasowanie modelu do eksperymentalnej krzywej przebiecia.

Uzyskano bardzo dobrą zgodność wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi w całym zakresie zmienności parametrów operacyjnych. Umożliwiło to później zastosowanie przedstawionego modelu do przewidywania i symulacji pracy bioreaktora w skali przemysłowej.

### ***Badania procesu zintegrowanego w skali laboratoryjnej***

W publikacji [5] oraz [6] zaprezentowano wyniki badań zintegrowanego procesu biologicznego unieszkodliwiania rtęci jonowej obecnej w roztworze wodnym przez żywe bakterie immobilizowane na węglu aktywnym w laboratoryjnym bioreaktorze przepływowym, w różnych warunkach procesowych. Celem całego etapu prac z udziałem aktywnych drobnoustrojów było:

- optymalizacja składu pożywki dla drobnoustrojów zasiedlających złożę węgla aktywnego w kolumnach doświadczalnych pod kątem uzyskania jak najlepszej efektywności bioredukcji rtęci;
- zbadanie wpływu składników dobranej pożywki na proces sorpcji rtęci przez węgiel aktywny;
- ustalenie wpływu obecności i stężenia soli NaCl w roztworze na skuteczność bioprocessu, ze względu na występowanie w ściekach przemysłowych pochodzących z instalacji chloro-alkali dość dużych ilości nierozłożonej solanki;
- porównanie efektywności metody zintegrowanej i pracy bioreaktora ze złożem węgla aktywnego jako sorbentu i jednocześnie nośnika dla immobilizacji drobnoustrojów z efek-

tywnością bioreaktora wypełnionego jedynie porowatym pumeksem bez własności sorpcyjnych;

- ostateczna weryfikacja, w warunkach laboratoryjnych, słuszności koncepcji zintegrowanej technologii unieszkodliwiania rtęci na drodze jednocześnie zachodzącej w tym samym bioreaktorze sorpcji i biotransformacji, poprzez zastosowanie w badaniach rzeczywistych ścieków przemysłowych, pochodzących z Zakładów Chemicznych w Tarnowie. To ostatnie zagadnienie zostało omówione w publikacji [6].

Jako podstawowe medium pożywkowe w hodowlach szczepów bakterii wykorzystywanych do bioremediacji rtęci stosuje się zwykle podłoże półsyntetyczne wzbogacone, którego podstawowymi składnikami jest ekstrakt drożdżowy i sacharoza. Ekstrakt drożdżowy, ze względu na swój złożony skład, tzn. aminokwasy, peptydy, rozpuszczalne w wodzie witaminy, zasady pirymidynowe i purynowe, sole mineralne oraz glukozę, jest dla drobnoustrojów jednocześnie źródłem związków azotu, węgla organicznego oraz witamin z grupy B, sacharoza natomiast stanowi główne źródło węgla. Ze względu na własności tych substancji, zachodziła obawa, że ich obecność w roztworze przepływającym przez bioreaktor może negatywnie wpływać na własności sorpcyjne węgla i kinetykę adsorpcji rtęci. Z punktu widzenia projektowanej technologii bioremediacji ważnym zagadnieniem było więc prawidłowe dobranie składu pożywki i szybkości jej dozowania podczas procesu. Zgodnie z założeniami, węgiel aktywny, stosowany jako wypełnienie bioreaktora, miał służyć nie tylko jako materiał nośny dla immobilizacji drobnoustrojów, ale również miał spełniać funkcje sorbentu, zwiększając przez to efektywność usuwania rtęci z roztworów wodnych. Ilość pożywki i stężenia składników musiały być więc dobrane tak, aby z jednej strony uniknąć zablokowania i nadmiernej dezaktywacji złoza, a drugiej - zapewnić prawidłowy rozwój i aktywność drobnoustrojów w toksycznym środowisku. Badania prowadzone były więc dwutorowo: równolegle sprawdzano różne warianty pożywek pod kątem uzyskania dużej aktywności bakterii i ich odporności na fluktuacje stężenia rtęci w roztworze, oraz wpływ tych pożywek na własności sorbentu wypełniającego bioreaktor.

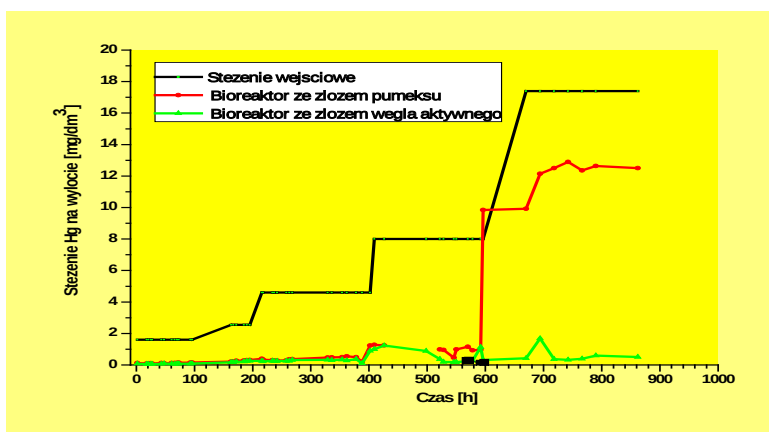
Początkowo eksperymenty prowadzono stosując wspomniane powyżej typowe podłoże wzbogacone, zmieniając w nim zawartość ekstraktu drożdżowego, sacharozy i NaCl. Stwierdzono, że składniki te, jeżeli występują w ilościach zaspokajających potrzeby drobnoustrojów, mają wyraźnie niekorzystny wpływ na proces: zmniejszają istotnie szybkość adsorpcji raz pojemność sorpcyjną złoza. Efekt ten był wyraźnie widoczny przy porównaniu stężenia rtęci na wylocie z dwóch kolumn, w których zachodziła „czysta” adsorpcja (bez obecności drobnoustrojów): efektywność procesu usuwania rtęci jonowej z roztworu była znacznie

mniejsza w kolumnie zasilanej roztworem pożywki niż tam, gdzie strumień wlotowy zawierał wyłącznie chlorek rtęci. Wobec takiego zjawiska podjęto próbę zastosowania pożywek o innym składzie podstawowym. Alternatywnym rozwiązaniem dla medium wzbogaconego są pożywki syntetyczne, sporządzone z dokładnie określonych związków chemicznych, o znanym składzie jakościowym i ilościowym (w przeciwieństwie do ekstraktu drożdżowego). Są one określane jako podłoża minimalne, ze względu na to, że zawsze zawierają tylko podstawowe składniki niezbędne do życia danego organizmu w minimalnych, niezbędnych ilościach. W omawianych badaniach zastosowano podłoże mineralne M9, zawierające jako źródło węgla glukozę lub, dla porównania lub, alternatywnie, octan sodu. Przy zastosowaniu obu odmian medium minimalnego efektywność procesu bioredukcji rtęci była wyższa niż w przypadku medium wzbogaconego. Średnie wartości stężenia Hg obserwowane na wylocie z bioreaktorów wynosiły poniżej  $0,1 \text{ mg/dm}^3$  (przy stężeniu wlotowym do  $16 \text{ mg Hg}^{2+}/\text{dm}^3$ ), co oznaczało efektywność bioredukcji na poziomie ok. 99%. W obu przypadkach bioreaktory pracowały stabilniej; liczebność mikroorganizmów w trakcie trwania całego eksperymentu (ok. 600 godzin) utrzymywała się na stałym poziomie, niezależnie od toksyczności środowiska. W przypadku bioreaktorów zasilanych pożywką zawierającą glukozę niezbędne było dwukrotne usuwanie (wyplukiwanie) nadmiernie wzrastającej biomasy, blokującej przepływ roztworu przez złożę. Po upływie 500 godzin w jednym z dwóch równolegle pracujących bioreaktorów nastąpiło przebicie złoża i zakończenie procesu. Bioreaktory zasilane medium octanowym pracowały nieprzerwanie bez żadnych komplikacji, aż do momentu zakończenia eksperymentu, to jest do ok. 600. godziny procesu.

Porównano również przebieg procesu w bioreaktorach zasilanych mineralnym medium minimalnym z procesem referencyjnym, w którym wykorzystywano wspomnianą wcześniej zoptymalizowaną pożywkę wzbogaconą. W przypadku stosowania pożywki mineralnej czas przystosowania drobnoustrojów po inokulacji kolumny do nowych warunków środowiska był dłuższy, niż przy pożywce wzbogaconej; w przypadku podłoża octanowego pełną aktywność bioredukcji szczep osiągał dopiero po ok. 200 godzinach od rozpoczęcia eksperymentu. Po tym czasie efektywność procesu bioremediacji była jednak znacznie większa niż przy medium wzbogaconym: wylotowe stężenie rtęci spadało do poziomu ok.  $50 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ , nawet przy stężeniu na wlocie dochodzącym do  $16 \text{ mg/dm}^3$ , co daje stopień oczyszczenia roztworu bliski 100%. Podobne wyniki uzyskano dla podłoża glukozowego i octanowego, jednak zaletą tego ostatniego jest brak występowania nadmiernego przyrostu biomasy, a tym samym możliwość dłuższej i stabilniejszej pracy złoża.

W toku badań nie zaobserwowano negatywnego wpływu stężenia NaCl w ściekach na proces bioremediacji (do stężenia 40 g NaCl/dm<sup>3</sup>), co jest ważne z uwagi na fakt, iż ścieki z zakładów chloro-alkali mogą zawierać znaczne ilości solanki. Znaczący wpływ na skuteczności procesu bioredukcji rtęci miało natomiast natężenie przepływu strumienia cieczy przez kolumnę; najwyższą skuteczność osiągnięto przy natężeniu 1,6 BV/h.

Punktem wyjścia do realizacji całego ciągu omawianych tu badań, była teza, że integracja procesu sorpcji rtęci jonowej, procesu bioredukcji oraz sorpcji rtęci metalicznej (zredukowanej) w jednym bioreaktorze jest możliwa i pozwoli na istotne zwiększenie efektywności usuwania rtęci z roztworów wodnych w porównaniu z rozwiązaniem wcześniej znanym, polegającym jedynie na bioredukcji Hg<sup>2+</sup>. Modyfikacja bioreaktora miała polegać na zastąpieniu złoża pumeksu – granulatem węgla aktywnego, który mógłby pełnić rolę zarówno nośnika dla drobnoustrojów, jak i sorbentu dla różnych form rtęci. Ostateczną odpowiedź na pytanie o sens i celowość takiej modyfikacji mogło dać tylko porównanie pracy - w takich samych warunkach - dwóch bioreaktorów, różniących się jedynie rodzajem wypełnienia. Takie eksperymenty przeprowadzono, a przykładowy przebieg jednego z nich przedstawiono na Rys. 6.



Rys. 6. Porównanie przebiegu procesu bioremediacji rtęci jonowej z roztworu wodnego w dwóch bioreaktorach: ze złożem pumeksu i ze złożem węgla aktywnego DG(1-3)+S (bioreaktor zintegrowany)

Jak łatwo zauważyć, do ok. 600. godziny procesy w obu kolumnach przebiegały bardzo podobnie. W tym czasie stężenie wlotowe rtęci stopniowo zwiększano z 1,5 mg/dm<sup>3</sup> do 8 mg/dm<sup>3</sup>, uzyskując w obu bioreaktorach niemal takie samo stężenie na wylocie z kolumny oraz podobną zawartość biomasy w złożu. Następnie skokowo zwiększono stężenie wejściowe rtęci do 18 mg/dm<sup>3</sup>, symulując szokowe obciążenie bioreaktora, które może zdarzyć się w praktyce przemysłowej, np. w wyniku awarii. Po tej gwałtownej zmianie, w bioreaktorze wypełnionym pumeksem doszło do przebiccia złoża i praktycznie całkowitego wymycia biomasy; proces bioremediacji został przerwany, a stężenie rtęci na wylocie osiągnęło wartość 12-14

mg/dm<sup>3</sup>. W tym samym czasie bioreaktor z mikroorganizmami immobilizowanymi na węglu aktywnym pracował nadal stabilnie, zachowując co najmniej 97% zdolność usuwania rtęci ze ścieków. Przejściowy wzrost stężenia na wylocie do ok. 500 µg/dm<sup>3</sup> był stosunkowo niewielki i krótkotrwały. Eksperyment ten wykazał, że bioreaktor zintegrowany umożliwia prowadzenie procesu usuwania rtęci z roztworu w zakresie znacznie wyższych stężeń niż bioreaktor z pumeksem, a dodatkowo jest znacznie bardziej „elastyczny”, odporny na nagłe, skokowe zmiany stężenia rtęci w strumieniu wlotowym. W chwili gwałtownego wzrostu stężenia węgla aktywny sorbuje nadmiar rtęci jonowej, pełniąc rolę struktury buforowej. Rtęć zgromadzona na powierzchni sorbentu może być stopniowo zużywana przez drobnoustroje w czasie, gdy toksyczność przepływającego strumienia cieczy spada. Stanowi to dodatkową zaletę układu, gdyż, jak wynika z wcześniejszych badań, wszelkie gwałtowne zmiany stężenia rtęci, zarówno w górę, jak i w dół, są niekorzystne dla aktywności drobnoustrojów i obniżają efektywność metody. Buforowe, uśredniające działanie węgla aktywnego pozwala zredukować to niebezpieczeństwo i utrzymać wysoką wydajność bioreaktora nawet w zmiennych warunkach. Ponadto, jak dowodzą przeprowadzone wcześniej badania, wybrany węgiel aktywny jest bardzo dobrym materiałem do immobilizacji drobnoustrojów: warstwa biofilmu rośnie na jego powierzchniach szybko i jest znacznie mniej podatna na wymycie ze złoża niż w przypadku pumeksu, nawet przy dużych natężeniach przepływu cieczy. Wszystkie te obserwacje i wnioski pozwoliły stwierdzić, że integracja procesu bioredukcji rtęci i jej sorpcji w tym samym złożu, prowadzi do znacznego zwiększenia efektywności metody, większej odporności układu na fluktuacje wlotowego stężenia rtęci i możliwości skutecznej pracy bioreaktora przy znacznie wyższych wartościach stężenia rtęci w ściekach.

Dla ostatecznego sprawdzenia skuteczności usuwania rtęci z rzeczywistych ścieków przemysłowych, w tej samej aparaturze badawczej, na zakończenie prac laboratoryjnych przeprowadzono również eksperymenty z wykorzystaniem surowych ścieków pochodzących z dwóch polskich instalacji chloro-alkali: jednej w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach, drugiej w Zakładach Chemicznych „Rokita” S.A. w Brzegu koło Wrocławia. Dwie kolumny, w której prowadzono wcześniejsze badania bioremediacji ścieków modelowych, zasilano w ciągu 35 dni trwania eksperymentu ściekami rzeczywistymi o „naturalnie” zmiennych parametrach; odpowiednie porcje tych ścieków przywożono kilkakrotnie z w/w zakładów. Zawartość rtęci Hg<sup>2+</sup> w tych roztworach zmieniała się w zakresie 2,5 – 6,45 mg/dm<sup>3</sup>. Eksperyment prowadzono w dwóch wariantach: początkowo wprowadzając do kolumny surowe ścieki bez żadnej obróbki wstępnej, a następnie poddając je wstępnemu utlenianiu za pomocą NaOCl i usunięciu resztkowego chloru za pomocą NaHSO<sub>3</sub>. Działanie sil-

nym utleniaczem pozwoliło przeprowadzić wszystkie formy rtęci ewentualnie obecne w surowych ściekach do postaci jonowej, a więc podlegającej bioredukcji przez bakterie obecne w złożu. Takie przygotowanie próbek pozwoliło na niemal dwukrotne obniżenie stężenia rtęci na wylocie z bioreaktora, z ok. 200  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , do wartości poniżej 100  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Wyniki tych eksperymentów ostatecznie potwierdziły skuteczność proponowanej technologii bioremediacji i otworzyły drogę do jej zastosowania w skali przemysłowej.

### ***Badania procesu zintegrowanego w skali przemysłowej***

W publikacji [7] przedstawiono założenia, budowę i wyniki wielomiesięcznej pracy zintegrowanej instalacji do usuwania rtęci ze ścieków przemysłowych, zaprojektowanej według wskazań płynących z wcześniej opisanych badań i uruchomionej początkowo jako instalacja doświadczalna na Wydziale Produktów Chlorowych Zakładów Azotowych w Tarnowie-Mościcach. Najważniejsze cele naukowe przeprowadzonych w tym czasie badań były następujące:

- praktyczne zastosowanie metody bioremediacji rtęci w ściekach pochodzących z polskiego zakładu chloro-alkali wykorzystującego metodę amalgamatową, w rzeczywistych warunkach przemysłowych;
- określenie optymalnych warunków procesu bioremediacji rtęci w zintegrowanej instalacji z unieruchomionym złożem węgla aktywnego w dużej skali oraz sprawdzenie skuteczności tej technologii w warunkach zakładu przemysłowego, w długim przedziale czasu,
- porównanie w polskich warunkach skuteczności technologii pierwotnie opracowanej przez GBF z metodą zintegrowaną, łączącą proces sorpcji i bioredukcji rtęci w jednym aparacie,
- porównanie skuteczności procesu bioredukcji rtęci w skali laboratoryjnej i przemysłowej oraz określenie wpływu powiększania skali na zintegrowany proces sorpcji i bioremediacji rtęci ze ścieków,
- porównanie skuteczności i kosztów stosowanej dotychczas w polskich zakładach chemicznych metody unieszkodliwiania rtęci w ściekach metodą redukcji hydrazyną z testowaną metodą biologiczną,
- rozwinięcie modelu matematycznego procesu sorpcji i bioredukcji rtęci dla bioreaktora w skali przemysłowej, próba weryfikacji modelu oraz zastosowania go do symulacji procesu w bioreaktorze zintegrowanym.

Przed przystąpieniem do budowy i uruchomienia instalacji przemysłowej zaszła potrzeba uzupełnienia niektórych danych wyznaczanych wcześniej. Szczególnie dotyczyło to

rodzajów węgla aktywnego, które miały być zastosowane w bioreaktorze. Ze względu na niedostępność na rynku węgla usiarczonych, wybranych jako najlepsze w fazie badań laboratoryjnych, konieczne było sprawdzenie własności sorpcyjnych innych typów węgla, dostępnych w ilościach przemysłowych na rynku. W wyniku tych badań dla bioreaktora zintegrowanego wybrano koks aktywny KA(2,5-5), o uziarnieniu 2,5-5 mm i gęstości nasypowej  $470 \text{ kg/m}^3$ , którego własności nie odbiegały znacznie od własności węgla DG(1-3)+S. W zakresie temperatury  $15\text{--}30^\circ\text{C}$ , co odpowiada przeciętnym warunkom pracy bioreaktora przemysłowego, wykazywał on wysoką pojemność saturacyjną, ok.  $180 \text{ mg Hg/g}$ . Ponadto węgiel ten charakteryzowała wysoka porowatość ziaren (57%), duże uziarnienie (2,5-5 mm), stosunkowo mała gęstość usypowa oraz duża wytrzymałość mechaniczna ziaren. Ponadto, zgodnie z danymi producenta, koks KA(2-5) stosowany jest jako sorbent w instalacjach oczyszczania ścieków. Z tych względów oceniono, że stanowi on dobry materiał na wypełnienie bioreaktora w instalacji do bioremediacji rtęci, gdyż powinien być łatwo zasiedlony przez drobnoustroje, a złożo o dużej porowatości nie będzie powodować nadmiernych oporów przepływu ścieków.

Jednocześnie z pracami laboratoryjnymi prowadzono badania monitoringowe składu ścieków pochodzących z hali elektrolizy Wydziału Produktów Chlorowych ZAT, w celu analizy zakresu zmienności pH oraz stężenia różnych form rtęci, chloru i chlorków w czasie normalnej działalności produkcyjnej Wydziału. Okazało się, że ze względu na specyfikę zakładu i samej instalacji (stare, w dużym stopniu wyeksploatowane urządzenia, ulegające stosunkowo często awariom) skład ścieków przeznaczonych do biologicznego oczyszczania z rtęci ulega znacznym wahaniom dobowym. Zagadnienia dotyczące budowy, eksploatacji i oceny pracy instalacji przemysłowej zostały szerzej omówione w punkcie 2.2e).

### ***Model matematyczny procesu zintegrowanego***

Dysponując wynikami pomiarów prowadzonych z udziałem drobnoustrojów zarówno w kolumnie laboratoryjnej, jak i w bioreaktorze przemysłowym, rozwinięto także opisany wcześniej model matematyczny zachodzącego tam procesu. Zagadnienie to przedstawiono szczegółowo w kolejnej publikacji [8].

Przy formułowaniu opisu matematycznego zintegrowanego procesu bioremediacji rtęci ze ścieków w złożu węgla aktywnego z immobilizowanymi w nim drobnoustrojami, należy rozważyć trzy zasadnicze etapy: przenoszenie masy, adsorpcję rtęci na powierzchni węgla aktywnego i proces bioredukcji rtęci jonowej przez drobnoustroje. Na etap przenoszenia masy składa się wymiana składnika między roztworem a ziarnem sorbentu oraz transport składnika wzdłuż wysokości złoża, w kierunku przepływu fazy ciekłej. Te dwa cząstkowe etapy procesu



sorpcji rtęci na złożu zostały uwzględnione w modelu przedstawionym wcześniej i opublikowanym w pracy [4].

Dodatkowo, ze względu na to, iż w złożu unieruchomione są aktywne drobnoustroje, na powierzchni sorbentu zachodzi oprócz adsorpcji – reakcja bioredukcji, w której substratem jest rtęć w formie jonowej, a produktem – rtęć metaliczna. Obie formy dyfundują w fazie ciekłej zawartej w porach ziaren i jednocześnie są sorbowane przez węgiel aktywny, jednak parametry tych procesów dla  $\text{Hg}^{2+}$  i  $\text{Hg}^0$  mają różne wartości.

W opracowanym modelu matematycznym procesu bioremediacji rtęci zachodzącego w złożu węgla aktywnego, w którym występują immobilizowane, aktywne drobnoustroje zdolne do bioredukcji  $\text{Hg}^{2+}$ , uwzględniono wymienione powyżej trzy podstawowe mechanizmy, mające wpływ na końcowy efekt działania bioreaktora zintegrowanego.

Przy formułowaniu modelu matematycznego procesu bioremediacji przyjęto założenia analogiczne, jak w poprzedniej wersji modelu, dodając nowe, mówiące, że:

- reakcja biologicznego usuwania rtęci jonowej odbywa się tylko w porach sorbentu z szybkością zależną od lokalnego stężenia rtęci jonowej wzdłuż promienia kulki, przy czym szybkość reakcji bioredukcji jest opisana zależnością

$$R_A = \frac{v_{\max} \rho_{bi}}{1 + K_S / c_A + (c_A / K_I)^2} \quad (12)$$

Równanie to, opisujące kinetykę biotransformacji rtęci według modelu Haldane’a (model z inhibicją substratem), zmodyfikowanego przez Yano i Koga w 1989 r., uwzględniać ma fakt, iż w złożu węgla aktywnego wypełniającego bioreaktor zachodzi nie tylko sorpcja rtęci jonowej, ale także reakcja bioredukcji  $\text{Hg}^{2+}$  do  $\text{Hg}^0$ , oraz sorpcja powstających atomów rtęci. Ponieważ kinetyka i równowaga procesu sorpcji rtęci elementarnej jest inna niż jonowej, jony  $\text{Hg}^{2+}$  traktowane są tu jako substrat, jednocześnie ulegający sorpcji na węglu i zużywany w reakcji, natomiast atomy  $\text{Hg}^0$  traktowane są jako produkt reakcji bioredukcji, jednocześnie sorbowany przez węgiel i ew. dyfundujący na zewnątrz ziarna. Reakcja jest nieodwracalna i zachodzi według prostego schematu  $A \rightarrow B$ . Jeżeli w złożu nie występują aktywne drobnoustroje, to  $R_A=0$  i model opisuje wtedy proces „czystej” sorpcji rtęci jonowej na węglu aktywnym w bioreaktorze przepływowym.

Problem wymiany masy w kolumnie adsorpcyjnej, opisany układem równań modelowych, rozwiązywano metodą elementu skończonego w reżimie nieustalonym przy użyciu podejścia „dwuskalowego”: równania opisujące procesy zachodzące w skali „mikro” były roz-

wiązywane jako transport dyfuzyjny i adsorpcja z reakcją biochemiczną w jednowymiarowych dziedzinach obliczeniowych, odpowiadających kierunkowi promieniowemu w pojedynczych kulkach adsorbentu, natomiast dla zjawisk w skali „makro” równania zachowania pędu, równanie ciągłości oraz konwekcyjnego ruchu masy dla poszczególnych składników były rozwiązywane w klasyczny sposób, jako transport tych wielkości wzdłuż wysokości złoża porowatego. Ponieważ istnieje sprzężenie zwrotne między równaniami w skali „makro” i w skali „mikro”, objawiające się występowaniem stężenia  $c_A$  w równaniach w skali „makro”, jak również  $C_A$  w warunku brzegowym dla rozwiązania równania w skali „mikro”, równania te były rozwiązywane naprzemiennie w procesie kroczenia w czasie.

Dotychczas omawiany wariant modelu zakładał, że stężenie raz namnożonej biomasy pozostaje bez zmian, niezależnie od warunków procesu. W rzeczywistości stężenie biomasy zmienia się w czasie. Po pierwsze, dlatego, że narasta ono od początku procesu, co może być opisane jednym z równań kinetycznych wzrostu drobnoustrojów, np. modelem logistycznym Verhulsta,

$$\frac{d \rho_{bi}}{d t} = \mu_n \rho_{bi} \left( 1 - \frac{\rho_{bi}}{\rho_{bm}} \right), \quad (13)$$

a po drugie, jak już wspomniano, z badań eksperymentalnych wynika, że stężenie aktywnej biomasy może się zmniejszać w trakcie procesu, w wyniku działania toksycznego substratu - na przykład z powodu awaryjnego zwiększenia stężenia rtęci jonowej na wlocie. W celu uwzględnienia tego zjawiska w modelu matematycznym równanie wzrostu biomasy dodatkowo uzupełniono o składnik reprezentujący zjawisko jej obumierania. Równanie przyjęło więc następującą postać:

$$\frac{d \rho_{bi}}{d t} = \mu_n \left[ \rho_{bi} \left( 1 - \frac{\rho_{bi}}{\rho_{bm}} \right) - \beta c_A \right] \quad (14)$$

gdzie  $c_A$  jest stężeniem rtęci jonowej występującym lokalnie w kolumnie, a  $\beta$  jest nowym parametrem kinetycznym, uwzględniającym obumieranie biomasy wskutek toksycznego działania rtęci. Po takiej modyfikacji powyższe równanie jest przykładem typowej kinetyki „narodzin i śmierci”, opartej na modelu logistycznym.

Wielowariantowa symulacja procesów zachodzących w bioreaktorze, a także porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi, zbieranymi podczas eksploatacji instalacji w warunkach przemysłowych pozwoliła na stwierdzenie, że przedstawiony model matematyczny zintegrowanego procesu bioremediacji rtęci dobrze oddaje własności

rzeczywistego układu. Uwzględnia on zjawiska, które są faktycznie obserwowane podczas przebiegu procesu bioremediacji rtęci w rzeczywistym bioreaktorze, a w szczególności:

- dezaktywację biomasy pod wpływem toksycznego działania rtęci,
- możliwość regeneracji biofilmu po przejściowym znacznym wzroście stężenia wlotowego, powodującym częściową dezaktywację biomasy,
- dominującą rolę reakcji bioredukcji w stosunku do procesu adsorpcji rtęci w ogólnym efekcie jej usuwania ze ścieków,
- duży wpływ zmian natężenia przepływu ścieków na proces bioremediacji,
- rozkład stężenia biomasy wzdłuż wysokości bioreaktora podczas eksperymentu ze skokiem stężenia rtęci na wlocie.

Należy także podkreślić, iż przeprowadzone obliczenia symulacyjne także pozwoliły potwierdzić pozytywny, synergiczny efekt integracji procesu sorpcji rtęci i jej bioredukcji w jednym aparacie. Dzięki własnościom sorpcyjnym złoża reakcja układu na zakłócenie stężenia wlotowego jest wyraźnie łagodniejsza (o mniejszej amplitudzie i rozłożona w czasie) niż w przypadku nieuwzględnienia w obliczeniach procesu adsorpcji.

Analiza czułości parametrycznej modelu umożliwiły także stwierdzenie, że weryfikacja modelu matematycznego procesu jest możliwa nawet jeśli część parametrów nie została zmierzona bezpośrednio. Brak takich pomiarów wynikał z ograniczonej w warunkach przemysłowych możliwości sterowania parametrami eksploatacyjnymi, takimi jak prędkość przepływu ścieków czy stężenie wlotowe rtęci. Dla niektórych, takich jak parametry równania kinetycznego reakcji bioredukcji czy wzrostu biomasy, metodyka pomiarów byłaby skomplikowana, a doświadczalne wyznaczenie tych wielkości trudne. Jednak, jak wykazano, selektywna i racjonalna analiza czułości modelu na zmienność parametrów pozwala na takie oszacowanie wartości tych parametrów, które daje w pełni zadowalające dopasowanie wyników symulacyjnych do dostępnych, otrzymanych wyników eksperymentalnych. Dla raz dobranych parametrów model może służyć do przewidywania zachowania się bioreaktora w sytuacjach awaryjnych w czasie rzeczywistym. Pozwoliłoby to w szczególności zorganizować akcję naprawy czy zapobiegania takim sytuacjom. Model z oszacowanymi parametrami może być również użyty przy projektowaniu wszelkich modyfikacji układu, w szczególności do zmiany skali.

Ostatnia na liście przedstawionej w punkcie 2.2b) publikacja [9] stanowi przegląd wielu problemów związanych z wykorzystaniem rtęci w skali przemysłowej, szczególnie w przemyśle chloro-alkali, wraz z propozycjami ich minimalizacji. W rezultacie

przedstawionych tu badań i doświadczeń przemysłowych, a także materiałów zebranych na potrzeby publikacji [9] opracowaną zintegrowaną technologię bioremediacji rtęci zgłoszono do Biura IPPC (*Integrated Pollution Prevention and Control Bureau*) w Sewilli jako BAT (*Best Available Technology*) dla przemysłu chlor-alkali w Europie.

Za najważniejsze swoje osiągnięcia w omawianym cyklu prac uważam:

- zaproponowanie istotnej modyfikacji technologii biologicznej detoksykacji rtęci w ściekach przemysłowych poprzez integrację procesu bioredukcji z jednocześnie zachodzącą w tym samym złożu sorpcją toksycznej rtęci jonowej i akumulacją stosunkowo nietoksycznej w środowisku wodnym rtęci metalicznej;

- doświadczalne uzyskanie danych dotyczących równowag i kinetyki sorpcji rtęci na węglach aktywnych różnego typu, a szczególnie formy elementarnej  $Hg(0)$ , dla której brak danych literaturowych w tym zakresie, oraz określenie optymalnych warunków procesu adsorpcji różnych form rtęci;

- opracowanie i weryfikację doświadczalną modelu matematycznego procesu sorpcji rtęci na węglu aktywnym w kolumnie absorpcyjnej w skali laboratoryjnej (układ o parametrach rozłożonych) oraz wykorzystanie tego modelu do wyznaczenia niektórych parametrów układu przepływowego (współczynnik dyspersji wzdłużnej w złożu,  $D_L$ , efektywny współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej na powierzchni węgla aktywnego,  $k_f$ , oraz współczynnik dyfuzji w ziarnie,  $D_p$ );

- doświadczalne ustalenie złożonych zależności parametrów operacyjnych procesu sorpcji rtęci w kolumnie przepływowej oraz wskazanie optymalnych warunków jego prowadzenia, a także wyznaczenie jego parametrów kinetycznych;

- przystosowanie zintegrowanej technologii bioremediacji do warunków przemysłowych – zmiana skali procesu z laboratoryjnej do przemysłowej;

- uruchomienie przemysłowej instalacji do bioremediacji ścieków w Zakładach Azotowych w Tarnowie oraz przeprowadzenie szerokich badań procesu bioredukcji rtęci w rzeczywistych warunkach przemysłowych, zarówno w wersji bez jednoczesnej sorpcji na złożu adsorbenta w bioreaktorze, jak i w wersji zintegrowanej bioreaktora;

- rozwinięcie sformułowanego wcześniej modelu matematycznego procesu sorpcji przez uwzględnienie jednoczesnej reakcji biochemicznej redukcji rtęci i kinetyki wzrostu i obumierania biomasy oraz jego weryfikacja w warunkach przemysłowych;

- wykazanie możliwości zastosowania nowej, zintegrowanej technologii bioremediacji ścieków w dużej skali, w rzeczywistych warunkach dużego zakładu przemysłu chemicznego.

**d) Tytuł zrealizowanego osiągnięcia technologicznego**

**Przemysłowe wdrożenie zintegrowanej technologii bioremediacji rtęci do oczyszczania ścieków z zakładu przemysłu chloro-alkali**

**e) Omówienie wskazanego osiągnięcia technologicznego, będącego rezultatem badań naukowych omówionych w powyższym cyklu publikacji.**

Wyniki badań, zawarte w przedstawionym cyklu publikacji i opisane w punkcie 2.2.c), pozwoliły na zaprojektowanie instalacji do biologicznej detoksykacji rtęci występujących w rzeczywistych ściekach przemysłowych. Przeprowadzone rozpoznanie w polskich zakładach przemysłu chemicznego pozwoliło znaleźć partnera przemysłowego, który, ze względu na duże problemy z oczyszczaniem ścieków z rtęci, był zainteresowany przetestowaniem nowej, przyjaznej dla środowiska, a jednocześnie rokującej powodzenie metody oczyszczania. Partnerem tym były Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach, a konkretnie Wydział Produktów Chlorowych, na terenie którego eksploatowana była przestarzała instalacja amalgamatowa chloro-alkali, pracująca w tych Zakładach od kilkudziesięciu lat. Do momentu uruchomienia instalacji biologicznej, do usuwania rtęci ze ścieków w ZA wykorzystywano metodę hydrazynową, jednak nie dawała ona zadowalających rezultatów, przez co miejscowy Inspektorat Ochrony Środowiska często stwierdzał znaczne przekroczenia dozwolonego przepisami stężenia rtęci w zakładowych ściekach, co z kolei miało dla Zakładu konsekwencje finansowe.

Przed przystąpieniem do projektowania instalacji biologicznej w skali przemysłowej przeprowadzono badania monitoringowe zmienności składu ścieków surowych z hali elektrolizy chloro-alkali. Badania te wykazały, iż występują znaczne wahania dobowe stężenia rtęci, chloru, chlorków, a także skoki wartości pH ścieków. Ponadto ustalono, że pewna część rtęci całkowitej, oznaczanej w ściekach surowych, może występować w formie metalicznej i/lub związanej, uniemożliwiającej skuteczne działanie drobnoustrojów redukujących. Wymagało to zaprojektowania i wykonania dodatkowej instalacji wstępnego przygotowania ścieków surowych przed skierowaniem ich do modułu biologicznego. W związku z tym kompletna instalacja do bioremediacji ścieków w ZA w Tarnowie musiała składać się z dwóch zasadniczych części:

- węzła wstępnej obróbki ścieków,
- kompaktowego modułu biologicznego unieszkodliwiania rtęci w ściekach.

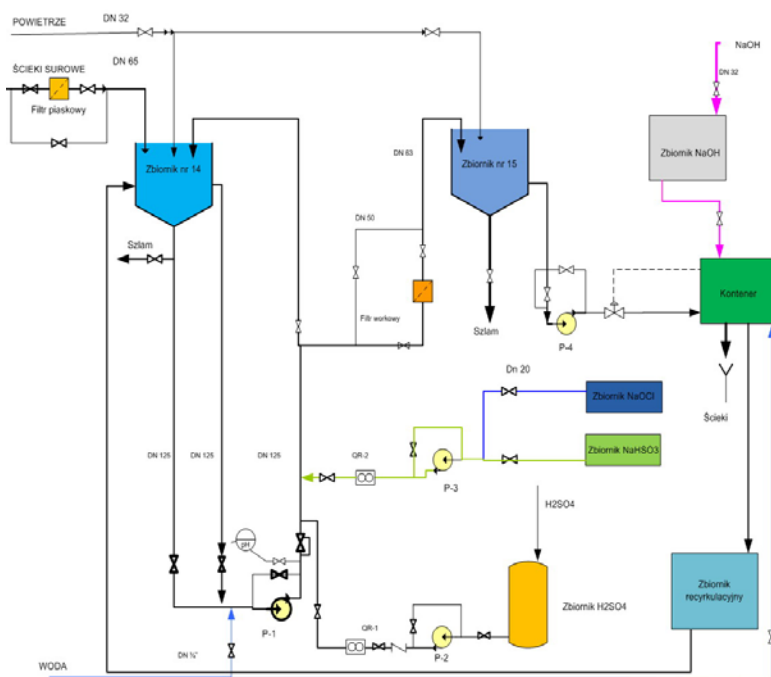
Ponadto, w celu doprowadzenia ścieków z basenu sedymentacyjnego, znajdującego się bezpośrednio przy hali elektrolizy, do węzła wstępnej obróbki ścieków wykorzystano fragment istniejącej instalacji do redukcji rtęci metodą hydrazynową (rurociągi, pompy, zbiorniki pośrednie).

### ***Instalacja wstępnego przygotowania ścieków.***

Wyniki przeprowadzonych badań monitoringowych wskazywały, iż instalacja do wstępnej obróbki ścieków musi spełniać następujące zadania:

- utlenienie wszystkich form rtęci do postaci jonowej Hg(II),
- stabilizacja rtęci jonowej przez obniżenie pH roztworu z ok. 12,0 – 13,0 do ok. 3,0,
- usunięcie wolnego chloru, który mógłby być zabójczy dla drobnoustrojów,
- natlenienie ścieków,
- odfiltrowanie wytrąconych osadów i innych drobnych zanieczyszczeń mechanicznych,
- przetrzymanie przygotowywanych okresowo ścieków i podawanie ich ze stałym natężeniem przepływu do modułu biologicznego,
- w warunkach zimowych – zapewnienie właściwej temperatury ścieków.

W celu obniżenia kosztów realizacji projektu do zabudowy węzła przygotowania ścieków włączono dwa zbiorniki magazynowe solanki, znajdujące się na terenie Wydziału Produktów Chlorowych, każdy o objętości 150 m<sup>3</sup>. Ze względu na konieczność obniżenia kosztów budowy instalacji zdecydowano się także na uproszczoną wersję oprzyrządowania kontrolno-pomiarowego węzła i przygotowywanie ścieków w trybie okresowym, przy wykonywaniu wszystkich czynności ręcznie, przez pracowników Wydziału Produktów Chlorowych. Schemat węzła wstępnej obróbki ścieków przedstawiono na Rys. 7., a widok fragmentów instalacji na Rys. 8. i 9.



Rys. 7. Schemat węzła do wstępnej obróbki ścieków surowych.



Rys. 8. Fragment węzła przygotowania ścieków

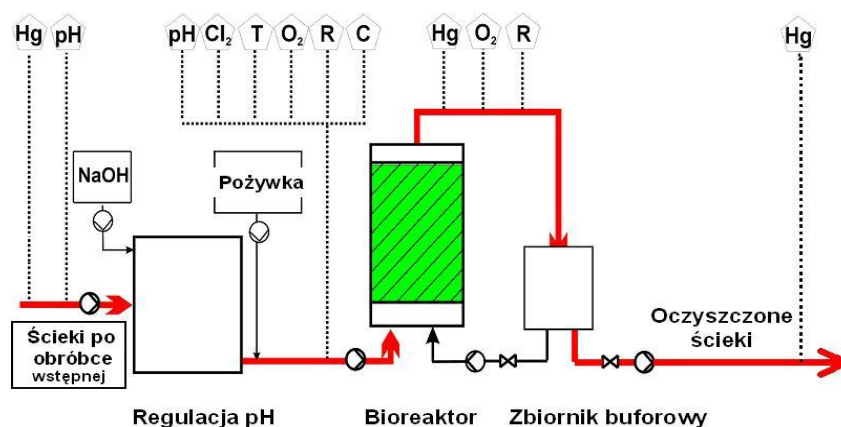


Rys. 9. Widok węzła wstępnej obróbki ścieków przygotowanego na okres zimowy.

### ***Moduł biologicznej redukcji rtęci***

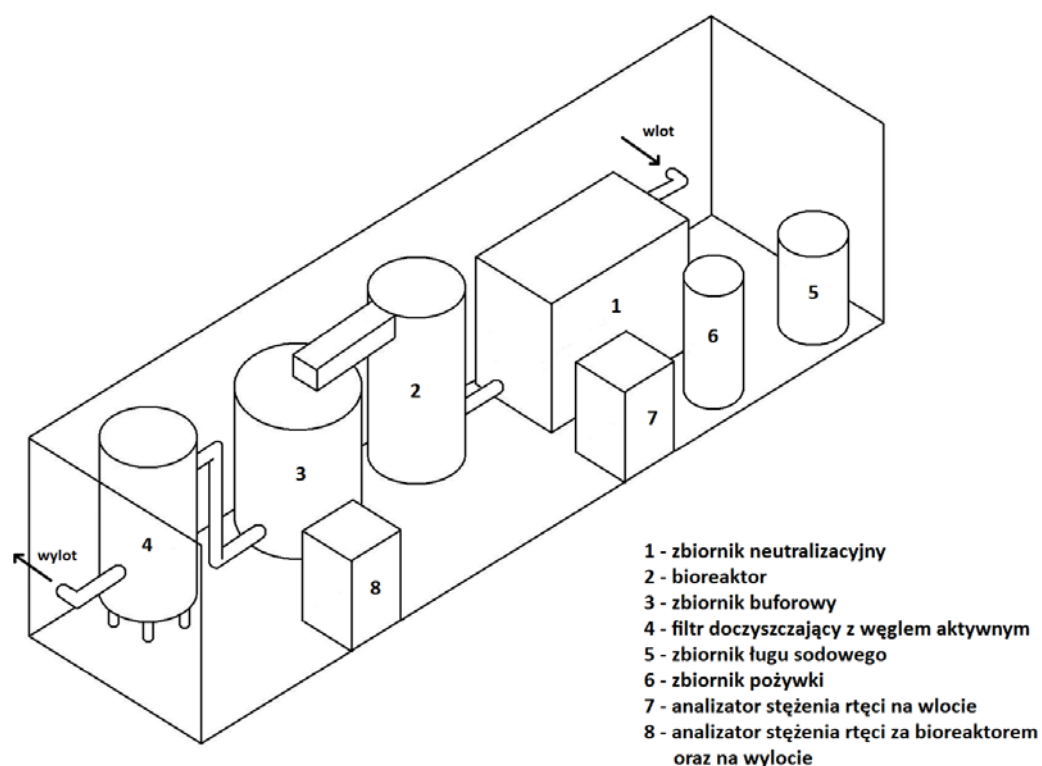
Ze względu na warunki położenia i pracy instalacji na terenie ZA w Tarnowie moduł biologiczny zbudowano w formie kompaktowej, w stalowym kontenerze, co umożliwiło jego przeniesienie w inne miejsce, w razie takiej konieczności, bez demontażu. Schemat ideowy

modułu biologicznego przedstawiono na Rys. 10, a rozmieszczenie poszczególnych elementów instalacji w kontenerze na Rys. 11.



Rys.10. Schemat ideowy modułu biologicznego oczyszczania ścieków z rtęci

Ścieki po wstępnej obróbce tłoczone są rurociągiem do modułu biologicznego. Na wlocie do kontenera od głównego rurociągu odprowadzony jest boczny, który doprowadza niewielki strumień ścieków do pierwszego punktu analizy ścieków. W tym miejscu odbywa się pomiar pH, stężenia wolnego chloru w fazie ciekłej (za pomocą czujnika chloru) oraz w sposób



Rys. 11. Rozmieszczenie elementów części biologicznej instalacji wewnątrz obudowy

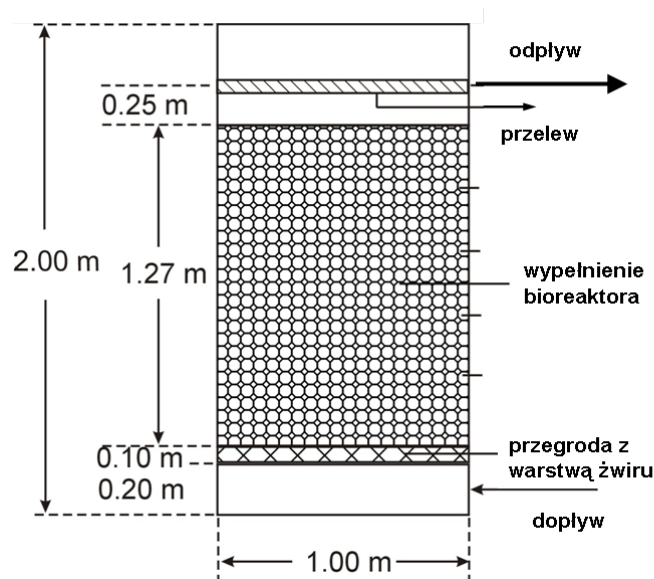
ciągły pobierana jest próbka ścieków do analizy stężenia rtęci. Stężenie rtęci mierzone jest *on-line* za pomocą przepływowego, przemysłowego analizatora rtęci PA-1 (Mercury Instru-



ments, Niemcy). Głównym celem pomiaru parametrów ścieków bezpośrednio na wlocie do modułu biologicznego jest zabezpieczenie bioreaktora przed awaryjnymi przekroczeniami ich dopuszczalnych wartości. Dopływ ścieków do kontenera zostaje automatycznie odcięty za pomocą odpowiedniego zaworu, gdy:

- pH wyjdzie poza zakres 2,5 - 3,5;
- stężenie chloru przekroczy  $1 \text{ mg/dm}^3$ ;
- stężenie rtęci przekroczy  $10 \text{ mg/dm}^3$ .

Jeżeli te wartości nie są przekroczone, strumień ścieków przepływa do zbiornika – neutralizatora. W zbiorniku-neutralizatorze, o pojemności ok.  $1,5 \text{ m}^3$ , odbywa się regulacja pH, od początkowej wartości ok.  $\text{pH}=3$ , do wymaganej na wlocie do bioreaktora wartości  $\text{pH}=7$ . Do rurociągu doprowadzającego ścieki z neutralizatora do bioreaktora dozowana jest także pożywka dla drobnoustrojów. Ścieki przepływają następnie przez układ pomiaru temperatury, potencjału redox i stężenia tlenu rozpuszczonego i dopływają do bioreaktora od dołu. Schemat złoza bioreaktora wraz z wymiarami przedstawiono na Rys 12.

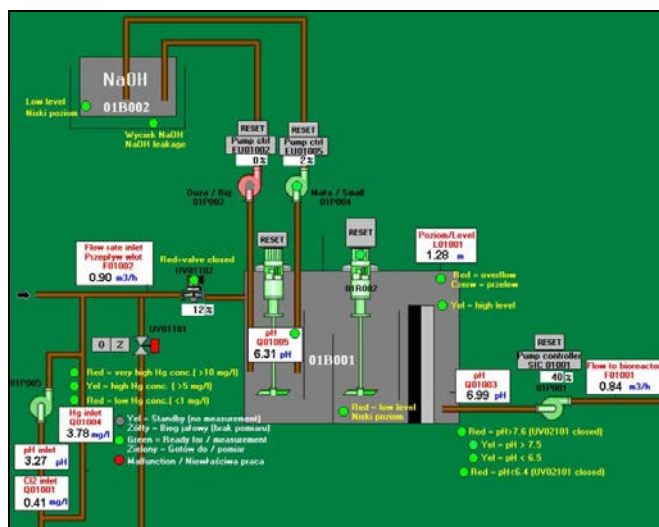


Rys. 12. Szczegółowy schemat struktury złoza bioreaktora

Objętość złoza w bioreaktorze wynosi ok.  $1 \text{ m}^3$ , tak więc przy założonym przepływie ścieków w granicach  $1 - 2 \text{ m}^3/\text{godz}$ , natężenie przepływu wyrażone w liczbie objętości złoza wymienianych w ciągu godziny (BV/h) może zmieniać się w granicach  $1 - 2 \text{ BV/h}$ . Natężenie przepływu nie powinno ulegać szybkim zmianom, ze względu na niebezpieczeństwo wypłukiwania ze złoza gromadzącej się tam rtęci metalicznej lub zrywania immobilizowanej na złożu biomasy. Ponadto każda zmiana natężenia przepływu pociąga za sobą konieczność dostosowania się drobnoustrojów do nowych warunków, co przejściowo obniża efektywność procesu bioredukcji rtęci. W celu wykazania zwiększonej efektywności procesu bioredukcji

rtęci w ściekach zintegrowanego z procesem sorpcji Hg(0) i Hg(II) na złożu adsorbenta wypełniającym bioreaktor w stosunku do prostej bioredukcji, przez 6 miesięcy bioreaktor wypełniony był złożem porowatego pumeksu, bez własności sorpcyjnych, a następnie pumeks zastąpiono odpowiednio dobranym węglem aktywnym. Wyniki badań prowadzonych w tych dwóch fazach pracy instalacji przedstawiono dalej.

W celu stałego utrzymania parametrów operacyjnych procesu w zakresie dopuszczalnym dla drobnoustrojów, moduł biologiczny wyposażony jest w układ automatycznej kontroli i sterowania, działający pod nadzorem programu komputerowego, specjalnie napisanego na potrzeby w systemie ASIX. Program sterujący umożliwia ciągły nadzór wszystkich ważnych parametrów procesu, a także zdalny podgląd i ewentualną zmianę granicznych wartości zadanych parametrów, a więc sterowanie instalacją za pośrednictwem sieci Internet. Ponadto, w sytuacjach awaryjnych, w przypadku przekroczenia granicznych wartości kontrolowanych parametrów, program sterujący odcina automatycznie bioreaktor od reszty instalacji, dzięki czemu drobnoustroje chronione są przed zabójczymi dla nich warunkami i po usunięciu przyczyny zakłócenia instalacja może natychmiast podjąć dalszą pracę. Widok fragmentu panelu kontrolnego programu sterującego pracą instalacji przedstawiono na Rys. 13.



Rys. 13. Fragment panelu sterowania w programie nadzorującym pracę instalacji

### ***Ocena efektywności działania instalacji z bioreaktorem zintegrowanym.***

Jak już wspomniano, w początkowym okresie eksploatacji instalacji bioreaktor wypełniony był złożem bez własności sorpcyjnych. Podsumowując ten etap badań pracy instalacji, możliwe było wyciągnięcie następujących wniosków:

- średnie stężenie rtęci na wlocie do bioreaktora w omawianym okresie wynosiło 3,51 mg/dm<sup>3</sup>, a na wylocie – 302 µg/dm<sup>3</sup>; średni stopień oczyszczania ścieków z rtęci wynosił 91,4%;

- decydujący wpływ na zmiany stężenia wylotowego Hg z bioreaktora miały wahania stężenia rtęci na wlocie;

- krótkotrwałe (w przeciągu 1-2 dni) skoki stężenia rtęci w ściekach dopływających do bioreaktora do wartości 8 mg/dm<sup>3</sup> powodowały przejściowy wzrost stężenia rtęci na wylocie do ok. 800 µg/dm<sup>3</sup>; jednoczesny wzrost stężenia tlenu w cieczy w obrębie bioreaktora świadczył o zmniejszeniu aktywności drobnoustrojów po takim szokowym zakłóceniu;

- po ustąpieniu zakłócenia w postaci wzrostu zawartości rtęci na wlocie drobnoustroje w ciągu 2-3 dni odzyskiwały zdolność skutecznej bioredukcji rtęci i układ wracał do równowagi, co świadczyło o dużej zdolności adaptacji drobnoustrojów do zmiennych warunków;

- natlenienie ścieków na etapie ich wstępnego przygotowania było wystarczające dla procesu biologicznego, a zdarzające się okresowo wahania stężenia tlenu w ściekach na wlocie do bioreaktora nie miały widocznego wpływu na efektywność bioremediacji;

- stężenie tlenu w strumieniu ścieków opuszczających bioreaktor spadało okresowo do zera, co świadczy o tym, że w bioreaktorze mogły występować strefy beztlenowe; nie miało to jednak wyraźnego wpływu na wylotowe stężenie rtęci;

- zmiany temperatury w zakresie 15-45<sup>0</sup>C nie miały znaczącego wpływu na proces bioredukcji rtęci.

Wykazano więc, iż zastosowana w pierwszym etapie badań technologia biologicznego oczyszczania ścieków z rtęci nawet w bioreaktorze z wypełnieniem pumeksowym umożliwia redukcję ładunku rtęci w stopniu zbliżonym do stosowanej wcześniej w ZAT metody hydrazynowej. Ze względu na swoje zalety, opisywana instalacja już od pierwszych tygodni pracy całkowicie zastąpiła istniejącą w ZAT instalację do chemicznej redukcji rtęci za pomocą hydrazyny i tym samym przejęła zadanie oczyszczania całego strumienia ścieków z Wydziału Produktów Chlorowych.

Dla ogólnej oceny efektu działania instalacji oczyszczającej ścieki z rtęci w drugim etapie badań, a więc z bioreaktorem zintegrowanym, dokonano bilansu ładunku rtęci wprowadzanego ze strumieniem ścieków do bioreaktora i opuszczającego bioreaktor wraz ze ściekami oczyszczonymi. Dane te zamieszczono w tabeli 4. Jak wynika z tabeli, w omawianym okresie całkowity ładunek rtęci doprowadzony do bioreaktora wyniósł 26564 g, z czego

96,3% zostało zatrzymane w złożu, a pozostała część opuściła bioreaktor. Średnie stężenie rtęci na wlocie do bioreaktora wynosiło  $3,18 \text{ mg/dm}^3$ , a na wylocie z bioreaktora  $121 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ .

Tabela 4. Bilans rtęci w ściekach dla instalacji zintegrowanej

| Miesiąc     | Ładunek rtęci na wlocie [g] | Ładunek rtęci na wylocie [g] | Stopień redukcji ładunku rtęci [%] |
|-------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| Styczeń     | 2449,14                     | 41,23                        | 98,3                               |
| Luty        | 1793,45                     | 10,97                        | 99,4                               |
| Marzec      | 2381,48                     | 50,73                        | 97,9                               |
| Kwiecień    | 2930,32                     | 99,26                        | 96,6                               |
| Maj         | 1543,20                     | 68,26                        | 95,6                               |
| Czerwiec    | 1987,30                     | 110,6                        | 94,4                               |
| Lipiec      | 2548,91                     | 124,51                       | 95,1                               |
| Sierpień    | 2834,34                     | 124,8801                     | 95,6                               |
| Wrzesień    | 2634,12                     | 117,3274                     | 95,5                               |
| Październik | 2678,32                     | 113,5675                     | 95,8                               |
| Listopad    | 2783,56                     | 110,2401                     | 96,0                               |
| RAZEM       | 26564,14                    | 971,58                       | 96,3                               |

Analiza uzyskanych wyników pozwoliła stwierdzić, iż przez zastosowanie w bioreaktorze węgla aktywnego w miejsce pumeksu uzyskano wyraźną poprawę skuteczności działania instalacji; przy zbliżonych wartościach stężenia rtęci w ściekach surowych stopień redukcji ładunku rtęci wzrósł z 91,4% do 96,3%, a średnie stężenie rtęci na wylocie z bioreaktora spadło więcej niż o połowę, z  $302 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  do  $121 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ , co należy uznać za wartość zadowalającą. Zgodnie z przepisami dotyczącymi ochrony środowiska w Polsce, zawartość rtęci w ściekach zrzucanych do środowiska nie powinna przekraczać  $100 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  (Ministerstwo Środowiska, 2004). W Zakładach w Tarnowie ścieki oczyszczone przez moduł biologiczny trafiały jeszcze do głównej zakładowej oczyszczalni ścieków, w której zachodził końcowy etap oczyszczania. Jednocześnie stwierdzono, iż w strumieniu ścieków opuszczających bioreaktor znajdują się komórki drobnoustrojów, na powierzchni których może występować zaadsorbowana rtęć. Można więc założyć, że zastosowanie prostego filtra piaskowego pozwoliłoby na zatrzymanie osadów zawierających rtęć związaną z biomasą, a w rezultacie na dalszy wzrost skuteczności omawianej metody.

***Porównanie biologicznej metody unieszkodliwiania rtęci z wcześniej stosowaną w ZAT technologią hydrazynową***

Istotny aspekt przeprowadzonego porównania stanowią koszty związane z wdrożeniem oraz eksploatacją obu instalacji, przedstawione w tabeli 5.

Tabela 5. Zestawienie kosztów inwestycyjnych oraz eksploatacyjnych porównywanych instalacji

|                                                    | Jednostka        | Instalacja hydrazyny | Instalacja bioredukcji rtęci |
|----------------------------------------------------|------------------|----------------------|------------------------------|
| <b>Koszt inwestycyjny</b>                          | <b>[PLN]</b>     | 1 150 000            | 480 000                      |
| <b>Koszt materiałów eksploatacyjnych</b>           |                  |                      |                              |
| <b>węgiel aktywny</b>                              | <b>[PLN/rok]</b> | 25 000               | -                            |
| <b>hydrazyna (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)</b>      |                  | 40 750               | -                            |
| <b>energia elektryczna</b>                         |                  | 11 003               | 19 902                       |
| <b>kwas siarkowy (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b> |                  | -                    | 367                          |
| <b>podchloryn sodu (NaOCl)</b>                     |                  | -                    | 7 776                        |
| <b>siarczyn sodowy (NaHSO<sub>3</sub>)</b>         |                  | -                    | 8 400                        |
| <b>ług sodowy (NaOH)</b>                           |                  | -                    | 720                          |
| <b>Pożywka</b>                                     |                  | -                    | 24 480                       |
| <b>Łączny koszt eksploatacyjny</b>                 |                  | 76 753               | 61 645                       |

Jak wynika z analizy powyższych danych, koszt inwestycyjny instalacji hydrazynowej, w stosunku do metody biologicznej, był ponad dwukrotnie wyższy. Niższe są także koszty eksploatacji instalacji do bioremediacji rtęci, o ok. 15 000 PLN rocznie. Jednak najważniejszą zaletą technologii bioredukcji rtęci, w porównaniu z instalacją hydrazynową, jest fakt, iż nie wymaga ona stosowania żadnych substancji toksycznych. Ponadto, nie występuje problem dużej ilości zanieczyszczonych rtęcią odpadów stałych (zużytego węgla aktywnego). Ze względu na charakter procesu, rtęć w bioreaktorze wydziela się w postaci mikrokropelek i jest mechanicznie zatrzymywana w złożu o dużej porowatości, głównie w jego dennej części. Dzięki temu całkowita pojemność złoża w odniesieniu do rtęci jest nieporównanie większa niż w przypadku czystej adsorpcji i konieczność wymiany złoża bioreaktora występuje znacznie rzadziej niż w przypadku technologii hydrazynowej. Po ponad rocznej eksploatacji zinte-

growanej instalacji nie było konieczności wymiany złoża, a wzrost oporów przepływu przez bioreaktor był nieznaczny. Ponadto, istnieje możliwość ponownego zastosowania zregenerowanego węgla jako nośnika dla mikroorganizmów. W trakcie pracy instalacji do bioredukcji rtęci powstaje zatem mniej odpadów zanieczyszczonych tym pierwiastkiem. W związku z tym, metodę opartą o proces biotransformacji rtęci jonowej można uznać za bezpieczniejszą dla środowiska.

Podobna ocena pracy instalacji biologicznej wynika z pisma dyrekcji Zakładów Azotowych w Tarnowie, podsumowującego współpracę z Politechniką Łódzką w ramach realizowanego wspólnie projektu badawczo-rozwojowego (załącznik nr 7).

Podsumowanie działania instalacji zintegrowanej w okresie 1 roku (do czasu zakończenia grantu badawczo – rozwojowego) pozwoliło wyciągnąć następujące wnioski:

- instalacja z bioreaktorem o objętości 1 m<sup>3</sup> wypełnionym węglem aktywnym pracowała z dużą skutecznością, oczyszczając z rtęci, w sposób ciągły, cały strumień ścieków z Wydziału Produktów Chlorowych ZAT, w ilości ok. 40 m<sup>3</sup>/dobę, pozwalając przy tym osiągnąć większy stopień oczyszczania ścieków z rtęci niż w przypadku wypełnienia pumeksowego;
- dzięki integracji procesu sorpcji i bioredukcji w bioreaktorze uzyskano większą stabilność pracy złoża, tzn. mniejsze wahania stężenia końcowego rtęci przy skokach stężenia na wlocie;
- zastosowanie taniego w eksploatacji filtra piaskowego, zatrzymującego biomasę i niewielką ilość osadów wypływających z bioreaktora, pozwoliłoby na dalsze obniżenie stężenia rtęci w ściekach oczyszczonych, nawet do wartości poniżej 50 µg/dm<sup>3</sup>;
- w bioreaktorze wypełnionym węglem aktywnym częściej dochodziło do spadków stężenia tlenu w cieczy do zera (tzn. warunków limitacji tlenowej), co świadczyło o szybszym wzroście biomasy niż na złożu pumekсовym;
- szybkość dozowania pożywki miała duży wpływ na aktywność drobnoustrojów, czego efektem były zmiany stężenia rtęci na wylocie z bioreaktora oraz wahania stopnia natlenienia cieczy w bioreaktorze związane z szybkością dozowania pożywki;
- szybkość dozowania pożywki dla drobnoustrojów musi być starannie regulowana, aby nie dopuszczać do nadmiernego przyrostu biomasy w bioreaktorze;
- wahania temperatury w zakresie 15-45<sup>0</sup> C nie miały istotnego wpływu na przebieg procesu bioremedycji rtęci w bioreaktorze zintegrowanym;
- podczas długotrwałej pracy bioreaktora doszło do zmiany składu populacji drobnoustrojów w stosunku do inokulum; dominującą rolę przejęły szczepy lepiej przystosowane do

rzeczywistych warunków panujących w bioreaktorze, a niewystępujące w pierwotnym zaszczeple.

Opracowana i sprawdzona w ramach omawianych tu badań zintegrowana metoda bioremediacji rtęci może być stosowana nie tylko do oczyszczania ścieków pochodzących z przemysłu chloro-alkalicznego. Technologia ta może być wykorzystana we wszystkich przypadkach, gdzie początkowe stężenie rtęci w fazie ciekłej zawiera się w granicach 1-15 mg Hg/dm<sup>3</sup>, a końcowa jej zawartość nie powinna przekraczać 100 µg Hg/dm<sup>3</sup>, tj. poziomu dopuszczalnego dla ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych. Potencjalne możliwości praktycznego zastosowania obejmują m.in. oczyszczanie ścieków z płuczek gazów spalinowych w elektrowniach, oczyszczanie wód kopalnianych, szczególnie w zakładach stosujących metodę ługowania rtęcią (kopalnie metali szlachetnych), wód opadowych na obszarach silnie zanieczyszczonych rtęcią (np. tereny różnych zakładów stosujących rtęć w procesie produkcji), odcieków ze składowisk szlamów zawierających rtęć.

Podsumowując, za najważniejsze osiągnięcia w zakresie przemysłowego wdrożenia zintegrowanej technologii bioremediacji rtęci uważam:

- skuteczne powiększenie skali procesu na podstawie przeprowadzonych szerokich badań doświadczalnych;
- zaprojektowanie kompletnej instalacji przemysłowej dla konkretnego zakładu przemysłowego i doprowadzenie do jej zbudowania i uruchomienia;
- wdrożenie opracowanej przeze mnie zintegrowanej technologii bioredukcji rtęci w ściekach do praktyki przemysłowej przez całkowite zastąpienie w Zakładach Azotowych w Tarnowie dotychczasowej metody hydrazynowej opracowaną przeze mnie metodą bioremediacji ścieków;
- wykazanie przydatności oraz zwiększonej skuteczności technologii zintegrowanej, zarówno w stosunku do chemicznej metody hydrazynowej, jak i techniki „czystej” bioredukcji przez mikroorganizmy;
- osiągnięcie pozytywnego efektu ekonomicznego i – przede wszystkim – ekologicznego w wyniku działania zbudowanej instalacji;
- możliwość zastosowania opracowanej technologii w innych przypadkach skażenia wód toksyczną rtęcią, np. do oczyszczania ścieków z płuczek gazów spalinowych w elektrowniach, do oczyszczania wód kopalnianych, wód opadowych na obszarach poprzemysłowych silnie zanieczyszczonych rtęcią, odcieków ze składowisk odpadów zawierających rtęć.

### 2.3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

Bezpośrednio po ukończeniu studiów w Politechnice Łódzkiej, w roku 1980 podjąłem pracę w Instytucie Inżynierii Chemicznej, później przekształconym w Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, w Katedrze Inżynierii Bioprocessowej, kierowanej wówczas przez doc. dr Henryka Michalskiego. Początkowo pracowałem na etacie technicznym – starszego chemika, a od roku 1988 na etacie asystenta w tej samej Katedrze.

Od początku pracy zawodowej moja działalność naukowa skupiała się w obszarze inżynierii bioprocessowej, a szczególnie bioreaktorowej. Przy wyborze tematyki badań główną myślą przewodnią była zawsze możliwość praktycznego zastosowania wyników i ich przydatność aplikacyjna dla polskiego przemysłu. Dlatego moje główne zainteresowania naukowe dotyczyły początkowo optymalizacji aparatury biotechnologicznej (w tym bioreaktorów niekonwencjonalnych) i możliwości ich zastosowania w różnych bioprocessach, a następnie doskonalenia wybranych technologii przemysłowych z udziałem drobnoustrojów. Od początku pracy w Katedrze brałem udział w pracach naukowo-badawczych realizowanych wówczas w Katedrze Inżynierii Bioprocessowej, a następnie kontynuowałem samodzielne badania naukowe. Ze względu na ogromne praktyczne znaczenie przemysłowej technologii produkcji kwasu cytrynowego, zapotrzebowanie przemysłu na modyfikację tej technologii w kierunku obniżenia jej kosztów oraz wieloletnie badania dotyczące biosyntezy kwasu cytrynowego prowadzone w Katedrze Inżynierii Bioprocessowej, przez kilka lat moja działalność była ukierunkowana na zastosowanie energooszczędnych bioreaktorów *air-lift* do tego właśnie procesu. Wyniki tych badań zostały opublikowane w wielu publikacjach naukowych oraz przedstawione m.in. na X Europejskim Kongresie Biotechnologii w Madrycie.

Kolejnym osiągnięciem w badaniach eksperymentalnych i aparaturowych było zaprojektowanie i uruchomienie bioreaktora wieżowego z cyrkulacją zewnętrzną, w skali pilotowej, o pojemności 250 dm<sup>3</sup>. Pozwoliło to na prowadzenie badań w warunkach bardziej zbliżonych do rzeczywistych warunków przemysłowych. Początkowo bioreaktor ten pracował w układzie „klasycznym”, tzn. *air-lift*, a więc z naturalnym obiegiem cieczy, a następnie, po zebraniu doświadczeń podczas hodowli *A. niger*, zastosowałem w tym bioreaktorze specjalną pompę własnej konstrukcji, o otwartym wirniku, wspomagającą obieg cieczy, dzięki czemu szybkość cyrkulacji i czas mieszania fazy ciekłej w bioreaktorze wieżowym stały się niezależne od intensywności napowietrzania. Dzięki temu pomysłowi bioreaktor wieżowy mógł służyć do prowadzenia procesów, w których dochodzi do znacznego wzrostu lepkości płynu hodowlanego, bez istotnego zmniejszenia intensywności mieszania i napowietrzania.



Ważnym aspektem badań nad praktycznym zastosowaniem bioreaktorów wieżowych *air-lift* było modelowanie matematyczne procesu wnikania tlenu w tych aparatach. Moim pomysłem było zaproponowanie prostego dwustrefowego modelu bioreaktora cyrkulacyjnego, a więc wyróżnienie dwóch stref – napowietrzanej i powrotnej – różniących się warunkami hydrodynamicznymi i wartościami charakteryzujących je parametrów. Kolejne warianty modelu weryfikowano doświadczalnie w bioreaktorach *air-lift* z cyrkulacją wewnętrzną i zewnętrzną, w warunkach modelowych oraz podczas hodowli drobnoustrojów tlenowych.

Wyniki kilkuletnich badań bioreaktorów cyrkulacyjnych pozwoliły mi na przygotowanie rozprawy doktorskiej pt. „Techniczne aspekty hodowli drobnoustrojów aerobowych w bioreaktorze wieżowym typu *air-lift*”.

W latach 1994 – 2000 brałem udział, jako główny wykonawca, w dwóch projektach badawczych finansowanych przez ówczesny KBN, związanych z tą tematyką, a realizowanych w Katedrze Inżynierii Bioprocusowej PŁ. Tematem tych projektów było:

- „Doskonalenie procesu otrzymywania produktów biosyntezy w celu zminimalizowania odpadów”, oraz
- „Oddziaływanie ciśnienia na morfologię grzybni *A. niger* i biosyntezę kwasu cytrynowego”.

Jednocześnie w roku 1995, po nagłej śmierci kierownika Katedry, doc. Michalskiego, zostałem kierownikiem grantu aparaturowego, realizowanego we współpracy z Zakładem Produkcji Aparatury dla Przemysłu Mleczarskiego w Pleszewie. Tematem tego grantu było „Modelowanie i doskonalenie urządzeń mieszająco – napowietrzających w fermentorach”.

W latach 2000-2002 byłem kierownikiem grantu KBN „Wydzielanie kwasów organicznych z płynów pofermentacyjnych metodą wymiany jonowej”. Po zakończeniu i rozliczeniu projektu został on oceniony przez KBN jako wyróżniający się, a skrócony opis wyników opublikowano w czasopiśmie Przegląd Eureka, wydawanym przez KBN.

Korzystając z doświadczeń zebranych w czasie realizacji poprzednich projektów, zaproponowałem następnie dalsze udoskonalenie technologii wytwarzania kwasu cytrynowego przez integrację procesu głębokiej biosyntezy w bioreaktorze z procesem wyodrębniania produktu w czasie hodowli – metodą wymiany jonowej. Realizując ten cel zaprojektowałem prototypowe urządzenie filtrujące, wykorzystujące przepływowy filtr rotacyjny typu „Spinfilter”. Badania w tym zakresie kontynuowałem jako wykonawca projektu zamawianego KBN pt. „Bioprocusy zintegrowane z separacją produktów wraz z ich oczyszczaniem metodami niekonwencjonalnymi”. Projekt ten zakończył się zgłoszeniem patentowym dotyczącym technologii zintegrowanej. Niestety, gospodarczy upadek w tym czasie polskich wytwórni kwasu cy-

trynowego i w efekcie brak zainteresowania polskiego przemysłu dalszym doskonaleniem technologii jego produkcji odebrał sens kontynuowaniu tej tematyki badań, w związku z czym zmieniłem swoje zainteresowania w kierunku zastosowania metod biotechnologicznych w ochronie środowiska.

W latach 2002-2003 włączyłem się do współpracy między Katedrą Inżynierii Bioprosowej PŁ, a grupą prof. Deckwera z Niemieckiego Centrum Rozwoju Biotechnologii, GBF, w Braunschweig. Współpraca dotyczyła wykorzystania specyficznych drobnoustrojów odpornych na działanie rtęci do oczyszczania ścieków przemysłowych z toksycznych związków tego metalu. W latach 2003-2006 realizowałem prace badawcze w tym zakresie jako kierownik grantu KBN pt. „Usuwanie rtęci ze ścieków przemysłowych metodą biosorpcji i biotransformacji”, a jednocześnie byłem wykonawcą w grantie europejskim SSA „Worldwide remediation of mercury hazards through biotechnology”, prowadzonego przez dr Irene Wagner-Doebler z HZI (Niemcy).

Pozytywne rezultaty badań laboratoryjnych zintegrowanego procesu bioremediacji rtęci umożliwiły podjęcie starań o zastosowanie tej technologii w przemyśle. W latach 2007 – 2010 pełniłem funkcję kierownika projektu badawczo-rozwojowego pt. „Zintegrowana technologia biologicznego unieszkodliwiania rtęci w ściekach przemysłowych”. W toku realizacji tego projektu zaprojektowano i uruchomiono instalację do bioremediacji rtęci, w skali przemysłowej, w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach. Instalacja ta całkowicie zastąpiła stosowaną wcześniej w ZAT szkodliwą dla środowiska technologię hydrazynową. Dotychczas zebrane doświadczenia wskazują, że zintegrowana metoda bioremediacji jest tańsza, mniej pracochłonna, a przede wszystkim zdecydowanie mniej szkodliwa dla środowiska niż stosowana wcześniej w przemyśle metoda chemicznej redukcji rtęci za pomocą hydrazyny. Technologia ta została także zgłoszona do biura IPPC w Sewilli jako propozycja Najlepszej Dostępnej Techniki (BAT) dla oczyszczania ścieków z zakładów chloro-alkali.

Poza głównym nurtem prac, realizowanych osobiście lub pod moim kierunkiem, w węższym zakresie uczestniczyłem także w innych pracach badawczych prowadzonych w Katedrze Inżynierii Bioprosowej PŁ. Między innymi w latach 2003-2006 brałem udział, jako wykonawca odpowiedzialny za stronę aparaturową i eksperymentalną, w projekcie „Strategia prowadzenia biosyntezy lakazy w bioreaktorach różnych typów”, oraz współpracowałem z prof. Lilianą Krzystek w badaniach dotyczących zagadnień związanych z bilansowaniem, wydajnością i stechiometrią procesów metabolicznych, na przykładzie biosyntezy kwasu cytrynowego i mlekowego.

W latach 2010 – 2016, ze względu na poważne kłopoty zdrowotne, moja działalność naukowa, a szczególnie aktywność we własnych pracach eksperymentalnych i poszukiwaniu nowych tematów badawczych, znacząco zmalała. Jednak w roku 2015 skierowałem swoje zainteresowania w stronę poszukiwania metod rozwiązania problemu detoksykacji gleby oraz materiałów budowlanych (porozbiórkowych), pochodzących z terenów zakładów chemicznych, stosujących w technologiach produkcyjnych rtęć w różnej postaci. Ze względu na dyrektywę Komisji Europejskiej, nakazującą zamknięcie takich zakładów na terenie UE i zaniechanie wykorzystywania rtęci w przemyśle, pojawił się problem utylizacji budynków i rekultywacji skażonych terenów pozostałych po takich instalacjach. Moim pomysłem było zastosowanie tzw. grzyba białej zgnilizny drewna, *Phanerochaete chrysosporium*, o bardzo ciekawych właściwościach, do unieszkodliwiania (bioługowania) rtęci ze skażonych materiałów stałych. W tym czasie rozpocząłem więc badania rozpoznawcze w tym kierunku, finansowane z funduszy „Badań własnych” i „Badań statutowych” PŁ. Efektem tych wstępnych badań było kilka studenckich prac dyplomowych, wystąpienia na XII i XIII Konferencji „Postępy Inżynierii Bioreaktorowej” oraz publikacja w czasopiśmie *Acta Scientiarum Polonorum* (2018); dalsze badania są obecnie w toku, a kolejna, obszerniejsza publikacja podsumowująca te badania - w przygotowaniu.

W latach 2014-2017 brałem udział jako wykonawca w grantie NCN pt. ”Integracja procesów otrzymywania i oczyszczania lakaz grzybowych”. Od 2017 roku biorę także udział w pracach badawczych z zakresu hodowli i wykorzystania glonów jednokomórkowych (sinic termofilnych) do otrzymywania cennych metabolitów, np. fikocyjaniny. W roku 2018 brałem udział w przygotowaniu wniosku do NCN o grant badawczy z tej tematyki oraz grant aplikacyjny w ramach współpracy polsko-chińskiej. Zgodnie z tymi projektami mam być odpowiedzialny za opracowanie technologii wyodrębniania produktu z zawiesiny hodowlanej i jego oczyszczania (tzw. *downstream processing*).

Wyniki prac badawczych publikowałem w czasopismach zagranicznych i krajowych oraz prezentowałem w formie wygłaszanych referatów lub wystąpień w formie komunikatów lub posterów na konferencjach krajowych oraz międzynarodowych, zgodnie z wykazem dorobku naukowego zamieszczonym w załączniku 3. Jestem autorem lub współautorem łącznie 95 publikacji, z których 24 pozycje stanowią publikacje umieszczone w bazach Web of Science i/lub Scopus. Łączny *Impact Factor* (IF) tych publikacji (wg *Journal Citation Reports ISI Web of Knowledge*) wynosi 20.003. Łączna suma punktów publikacji w czasopismach zagranicznych i krajowych, znajdujących się na liście czasopism punktowanych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, wynosi 436.

Ponadto jestem autorem łącznie 10 recenzji w następujących czasopismach krajowych i zagranicznych:

- Chemical & Process Engineering (Inżynieria Chemiczna i Procesowa),
- Chemical Papers,
- Journal of Hazardous Materials,
- Inżynieria i Aparatura Chemiczna,
- Acta Scientiarum Polonorum – Biotechnologia.

  
.....  
Podpis habilitanta