

Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA, Bartłomiej BAŃKA

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii
Instytut Inżynierii Środowiska
ul. J.H. Dąbrowskiego 73, 42-200 Częstochowa
e-mail: akwarciak@is.pcz.czyst.pl

Biofiltracja jako metoda unieszkodliwiania odorów powstających podczas kompostowania frakcji biodegradowalnej odpadów komunalnych i przemysłowych

W artykule zaprezentowano zagadnienia związane z emisją związków zapachowych podczas kompostowania bioodpadów. Ze względu na skład gazów i charakter emitowanych związków w procesie kompostowania, a także niskie koszty i łatwą eksploatację biofiltracja wydaje się jedną z korzystniejszych metod dezodoryzacji w obiektach gospodarki odpadami. Biofiltracja wpisuje się w trend rozwoju zrównoważonego w dziedzinie neutralizacji zapachów drogą biologiczną bez używania reagentów chemicznych. Proces biologiczny opiera się na zasadzie reakcji utleniania związków w obecności tlenu i mikroorganizmów, dzięki czemu powstają biomasa, woda oraz produkty mineralne. Dzięki temu procesowi można uzyskać dobre efekty usuwania typowych zanieczyszczeń emitowanych z kompostowni (siarkowodor, amoniaki i lotne związki organiczne). Skuteczność usuwania H_2S i amoniaku osiąga wartości bliskie 98%. W przypadku usuwania lotnych związków organicznych efektywność biofiltrów jest niższa i wynosi średnio 50%.

Słowa kluczowe: kompostowanie, odpady biodegradowalne, biofiltracja, odory, biofiltr

Wprowadzenie

Unieszkodliwianie odpadów organicznych w procesach takich jak kompostowanie czy fermentacja metanowa wiąże się z powstawaniem nieprzyjemnych zapachowo substancji. Stężenie odorów w gazie powstającym podczas kompostowania często przekracza $180,000 \text{ ou/m}^3$ [1]. Spośród szerokiej gamy odorogennych związków do najbardziej nieprzyjemnych należą amoniak (NH_3) oraz siarkowodor (H_2S). Emisja amoniaku podczas kompostowania organicznych frakcji odpadów komunalnych waha się od 18 do $150 \text{ g } NH_3/Mg$ odpadów [2, 3].

Brak w Polsce unormowań prawnych, standardów i metodyki oceny zapachowej jakości powietrza powoduje małą skuteczność decyzji administracyjnych nakazujących ograniczanie emisji odorów. Na ten fakt należy zwrócić uwagę szczególnie w przypadku projektowania nowych instalacji. Odpowiednie akty prawne w tym zakresie mają już takie państwa, jak: Wielka Brytania, Niemcy, Holandia, Czechy, Dania, Australia, USA, Kanada, Japonia, Korea Południowa oraz Nowa Zelandia [4].

Do dezodoryzacji powietrza stosuje się takie techniki, jak: spalanie, adsorpcja na węglu aktywnym, absorpcja z użyciem reaktywnych roztworów utleniających oraz metody biologiczne [5, 6].

Bezodpadowość i względnie niskie koszty jednostkowe biofiltracji, znacząco niższe niż w innych sposobach oczyszczania gazów odlotowych z zanieczyszczeń odorowych i toksycznych, stanowią o atrakcyjności wykorzystania tej metody. Substancje zapachowe często występują w gazach odlotowych w niskich stężeniach, jak również są to substancje zapachowe łatwo lub nawet bardzo łatwo ulegające biodegradacji. Dlatego też biofiltracja wydaje się korzystnym i bardzo skutecznym sposobem ich eliminacji. Biofiltracja jest jedną z najbardziej dynamicznie rozwijających się technik, zwłaszcza w dezodoryzacji gazów o temperaturach zbliżonych do temperatur otoczenia [5-7].

Istota biofiltracji polega na tlenowej degradacji zanieczyszczeń przez mikroorganizmy, znajdujące się w materiale filtracyjnym (biomasie) umieszczonym w biofiltrze. Główną funkcją biofiltra jest doprowadzenie do kontaktu mikroorganizmów z zanieczyszczeniami zawartymi w strumieniu powietrza w odpowiednich i ściśle określonych warunkach, takich jak: wilgotność, temperatura i pH. Warunki takie umożliwiają funkcjonowanie bakterii w tzw. „biofilmie”, który otacza cząsteczki tworzące materiał filtracyjny [5-7].

W artykule zaprezentowano biofiltrację jako efektywną metodę dezodoryzacji gazów powstających podczas kompostowania odpadów organicznych. Zwrócono uwagę na czynniki wpływające na skuteczność oczyszczania powstających w tym procesie gazów/odorów i parametry zapewniające sprawną pracę biofiltrów. Przedstawiono również kierunki badań laboratoryjnych w zakresie rozwoju technologii biologicznego oczyszczania gazów z substancji zapachowych.

1. Gospodarka odpadami w Polsce

W dniu 23 stycznia 2013 r. weszła w życie Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (DzU z 2013 r., poz. 21), która zastąpiła obowiązującą dotychczas w tym zakresie Ustawę z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (tekst jedn.: DzU z 2010 r., Nr 185, poz. 1243 ze zm.). Wprowadzona ustawa ma na celu wdrożenie do polskiego porządku prawnego regulacji unijnych, w tym w szczególności Dyrektywy 2008/98/WE, określając hierarchię postępowania z odpadami, która sprowadza się do pięciu działań:

- 1) zapobieganie powstawaniu,
- 2) przygotowywanie do ponownego użycia,
- 3) recykling,
- 4) inne metody odzysku, np. odzysk energii,
- 5) unieszkodliwianie.

Najważniejszym elementem zarządzania odpadami jest ograniczenie ich wytwarzania, a także odzysk substancji w nich zawartych, w tym substancji organicznej.

Jedną z metod umożliwiających recykling materii organicznej jest kompostowanie odpadów w połączeniu z ich selektywną zbiórką [8, 9].

Polska z 12 mln ton wytwarzanych odpadów rocznie jest szóstym największym wytwórcą odpadów w Unii Europejskiej. Paradoksalnie, Polska wytwarza jeden z najniższych poziomów odpadów na mieszkańca, tj. 314 kg, podczas gdy średnia w UE wynosi 492 kg. Dysproporcja ta może wynikać z różnic w poziomie rozwoju gospodarczego oraz faktu, że jedynie 80% Polaków jest objętych systemem zorganizowanego odbioru odpadów (dane na rok 2010) [10, 11].

Według obowiązującej w Polsce ustawy o odpadach, do kategorii odpadów komunalnych zalicza się odpady stałe i ciekłe, powstające w gospodarstwach domowych, w obiektach użyteczności publicznej i obsługi ludności, w tym nieczystości gromadzone w zbiornikach bezodpływowych, porzucone wraki samochodów oraz odpady uliczne.

W składzie odpadów komunalnych wyróżnia się trzy podstawowe frakcje:

- 1) ulegającą biodegradacji, jak odpady kuchenne, papier i tektura, odpady zielone,
- 2) palną, jak opakowania, tworzywa sztuczne, odpady tekstylne,
- 3) obojętną, jak odpady mineralne, szkło i metale [8, 12-14].

Całkowita roczna produkcja bioodpadów i odpadów biodegradowalnych w UE sięga od 118 do 138 Mt, z których około 88 Mt wywodzi się z odpadów komunalnych, zaś od 30 do 50 Mt ze źródeł przemysłowych, takich jak przetwórstwo spożywcze. W UE bioodpady i odpady biodegradowalne stanowią zwykle od 30 do 40% komunalnych odpadów stałych [10, 11, 15].

Właściwe podejście, jak też przepisy prawne wymagają kierowania coraz większej ilości odpadów do procesów ich biologicznego przetwarzania, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia ilości odpadów trafiających na składowiska [16].

W 1995 roku ilość odpadów trafiająca do recyklingu lub kompostowania w krajach Unii Europejskiej wynosiła łącznie dla obu procesów zaledwie 18%, a już w 2012 roku wzrosła do 40% (15% - kompostowanie, 25% - recykling). Według danych Resource Recovery Forum (RRF) z roku 2012, odsetek odpadów składowanych w Polsce wśród krajów UE był największy, a poddanych recyklingowi (18%) i kompostowaniu (8%) - jeden z najniższych [17, 18].

Odpady przeznaczone do biologicznego przetwarzania powinny spełniać określone wymagania pod względem składu chemicznego i właściwości fizycznych. Muszą one być zasobne w substancję organiczną, zawierać poszczególne frakcje w odpowiednich proporcjach, właściwe musi być ich uwodnienie i pH. Za wartość graniczną udziału substancji organicznej w odpadach, umożliwiającą poddanie ich biologicznemu przetwarzaniu, przyjmuje się straty podczas prażenia powyżej 30%. Decydującą cechą o przydatności odpadu do przerobu metodą biologiczną jest jego struktura. W procesie kompostowania wykorzystuje się odpady o mocnej strukturze, tworzące dobrze natlenione środowisko o wystarczającej ilości wody (50÷60%) [17, 19, 20].

Jeśli poszczególne rodzaje odpadów spełniają tylko niektóre z tych wymagań, możliwe jest mieszanie ze sobą różnych odpadów dla uzyskania optymalnego składu przetwarzanej mieszanki oraz otrzymania materiału o odpowiedniej jakości.

Biodopady i odpady biodegradowalne, w tym i te wydzielone z odpadów komunalnych, najczęściej poddaje się odzyskowi na drodze kompostowania, jak też rozprowadzeniu na polach jako nawóz lub ulepszacz gleby, a w mniejszym stopniu przetwarzane są w procesie fermentacji metanowej na biogaz [16].

2. Kompostowanie jako źródło emisji odorów

Kompostowanie to tlenowa degradacja odpadów, której produktem jest kompost. W wielu częściach Europy metoda ta ma długą historię. Początkowo używana była na małą skalę w ogródkach i na farmach. W ciągu ostatnich dwudziestu lat zainteresowanie kompostem jako sposobem na radzenie sobie z odpadami znacznie odżyło, w szczególności tyczy się to problemu redukcji odpadów trafiających na składowiska i związanej z tym emisji CH_4 .

W trakcie tego procesu następuje podwyższenie temperatury materiału kompostowego, co wywołane jest działalnością metaboliczną mikroorganizmów. Efektem procesu jest stabilny sanitarnie, bogaty w biogeny i substancje humusowe produkt - kompost, który jest przyjazny dla środowiska naturalnego i może być używany m.in. jako składnik podłoża hodowlanych, nawóz organiczny lub jako ulepszacz gleby [21].

Na jakość otrzymanego kompostu wpływ mają warunki prowadzenia procesu oraz skład kompostowanego materiału. Zmieszane odpady komunalne przeznaczone do kompostowania są obciążone zanieczyszczeniami mineralnymi i organicznymi, przez co jakość kompostu zostaje znacznie obniżona. Jakość kompostu może zostać poprawiona poprzez zastosowanie współkompostowania odpadów komunalnych np. z osadami ściekowymi [22-24]. Należy jednak zwrócić uwagę na skład chemiczny mieszaniny wsadowej (zawartość zanieczyszczeń i metali ciężkich) oraz ilość materiału strukturalnego [24, 25].

Zarówno jakość kompostu, jak też możliwości jego nawozowego wykorzystania są w Polsce regulowane przez Ustawę o nawozach i nawożeniu z dnia 10 lipca 2007 r. (DzU z 2007 r., Nr 147, poz. 1033) i jej nowelizację z 2010 r. oraz Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 21 grudnia 2009 r. w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (DzU z 2008 r., Nr 119, poz. 765) [26].

W trakcie biologicznego przetwarzania odpadów, jakim jest kompostowanie, powstają substancje uciążliwe zapachowo, zwane potocznie odorami. Emitowane są między innymi lotne kwasy tłuszczowe, aminy, węglowodory aromatyczne i alifatyczne, siarczki organiczne i nieorganiczne, terpeny, amoniak i siarkowodór. Zastosowana technologia kompostowania oraz skład mieszaniny wsadowej oprócz

wpływu na jakość kompostu rzutują również na skład i ilość produkowanych gazów [1].

Na podstawie zmian temperatury i kwasowości kompostowanego złoża wyróżnia się cztery fazy tego procesu, tj. mezofilną (wstępnego kompostowania), termofilną (intensywnego kompostowania), ochładzania (kompostowania właściwego) oraz dojrzewania (kompostowania wtórnego). To właśnie w trakcie przechodzenia z jednej fazy do drugiej dochodzi do zmian składu i ilości emitowanych gazów. Ilość emitowanych gazów zależy m.in. od stopnia hermetyzacji i automatyzacji procesu, jak również od składu kompostowanego surowca [27, 28].

Wiele substancji gazowych i ciekłych powstających podczas kompostowania ze względu na silny i bardzo często nieprzyjemny zapach zaliczane jest do grupy związków aktywnych zapachowo, tzw. odorantów [27]. Odory powstające i emitowane podczas kompostowania można podzielić ze względu na źródło pochodzenia na:

- odory jako związki zawarte w odpadach,
- odoranty biogenne, do których zaliczamy związki powstające podczas pierwszej fazy kompostowania i procesów gnilnych (amoniak, H_2S , skatol czy merkaptany), substancje specyficzne dla procesu kompostowania (m.in. aldehydy, geosmina czy limonem), jak również substancje przejściowe powstałe w procesie przemian beztlenowo-tlenowych (m.in. kwasy organiczne),
- odoranty abiogenne, czyli odory powstające w procesie pirolizy i samoutleniania [6, 28, 27].

Wskaźnik C/N kompostu determinuje ulatnianie się azotu z masy kompostowej w postaci amoniaku. Gdy wartość wskaźnika C/N jest wyższa od wartości 20:1, dochodzi do zmniejszenia jego emisji. Wyższy stosunek C:N zmniejsza uwalnianie się amoniaku, a niższy wskaźnik C/N przyspiesza jego emisję. Uwalnianie amoniaku podczas kompostowania rozpoczyna się, gdy temperatura prowadzenia procesu wzrasta powyżej $45^{\circ}C$. Jego najwyższe stężenie odnotowuje się w pierwszych 2-3 tygodniach prowadzenia procesu [1, 29-31].

Emisje H_2S czy merkaptanów można łatwo ograniczyć poprzez odpowiednie prowadzenie procesu, m.in. poprzez napowietrzanie czy przerzucanie pryzm. W przypadku kwasów organicznych czy aldehydów nie ma możliwości zapobiegania ich powstawaniu [28].

Powstawanie związków zapachowych występuje na wszystkich etapach technologicznych unieszkodliwiania odpadów, czyli od momentu przyjęcia dostawy i przygotowania surowca przez właściwy proces kompostowania aż po składowanie [27, 28].

Jako pierwsze uwalniane są odory z biomasy kierowanej do kompostowania, a unoszący się zapach jest charakterystyczny dla odpadów komunalnych. W pierwszej fazie kompostowania emitowane są odory gnilne oraz odory będące efektem przemian tlenowo-beztlenowych [27]. W fazie termofilnej, w której następuje szybki rozkład materii organicznej, dochodzi do powstawania substancji silnie pachnących. Stwierdzono, że szczególnie intensywny zapach gazów odlotowych

podczas kompostowania pojawia się, gdy temperatura procesu przekracza 60°C. Dodatkowo w tej temperaturze dochodzi również do zahamowania procesu na skutek obumierania mikroorganizmów termofilnych (bez wytworzenia form przetrwalnikowych). W niższych temperaturach swoją aktywność rozpoczynają również mikroorganizmy mezofilne, które w temperaturze bliskiej 60°C występują jedynie w formie zarodnikowej. Trzeba pamiętać że istotny wpływ na rodzaj zapachu gazów powstających podczas kompostowania ma również pH. Przy pH mniejszym lub równym 7 pojawia się typowy zapach kompostowania. Niewielka korekta i podniesienie wartości pH powyżej 7 przyczynia się do ograniczania uciążliwości zapachowych [27, 28].

W tabeli 1 przedstawiono substancje zapachowe identyfikowane w poszczególnych fazach kompostowania.

Tabela 1. Substancje zapachowe identyfikowane w poszczególnych fazach kompostowania [28]

Table 1. Odorants identified in the different phases of composting

| Faza kompostowania | Charakterystyczne substancje zapachowe | Stężenie zapachowe ou_g/m^3 |
|-----------------------|---|---|
| Kompostowanie wstępne | aldehydy, alkohole, estry kwasów karboksylowych, ketony, siarczki, terpentyny | 6000÷25000 |
| Faza termofilna | ketony, terpeny, amoniak, związki siarkoorganiczne | 1000÷9000 |
| Schładzanie | siarczki, amoniak, terpeny | 150÷3000 |

Wielu autorów w swoich pracach donosi o prawie 500 substancjach powstających podczas procesu kompostowania i w tym o około 100 substancjach aktywnych zapachowo [20].

Wpływ na emisję odorów podczas tlenowej stabilizacji odpadów ma również sposób prowadzenia procesu. Technologie kompostowania można podzielić m.in. ze względu na:

- intensywność procesu kompostowania (statyczne, dynamiczne i quasi-dynamiczne),
- warunki jego prowadzenia (naturalne, sztuczne czy z użyciem bioreaktorów),
- typ systemu (niereaktorowe otwarte i reaktorowe zamknięte).

Wyróżnia się kompostowanie komorowe i kontenerowe, rzędowe, tunelowe, kompostowanie w bębnach obrotowych, wieżowe, jak również kompostowanie w pryzmach napowietrzanych i nienapowietrzanych [28].

W przypadku gdy proces kompostowania prowadzony jest w pryzmach bez napowietrzania, mamy do czynienia z dużą uciążliwością zapachową z uwagi na bezpośrednie odprowadzanie gazów do atmosfery. Duże kompostownie pryzmowe z napowietrzaniem, reaktory kontenerowe czy komorowe bardzo często pracują jako instalacje pozwalające na łatwe ujmowanie gazów odlotowych i dalsze ich unieszkodliwianie [28].

3. Biofiltracja

Jednym ze sposobów ograniczania uciążliwości zapachowej zakładów kompostowania odpadów jest ujmowanie gazów procesowych i ich oczyszczanie. Dotyczy to zarówno gazów z procesu kompostowania, jak i zanieczyszczonego powietrza, pochodzącego z etapu obróbki wstępnej odpadów oraz innych operacji jednostkowych związanych z emisją nieprzyjemnych zapachów.

Prowadząc proces biologicznego oczyszczania, należy spełnić następujące warunki:

- odoranty, które mają być usunięte, muszą być biodegradowalne,
- powinny być rozpuszczalne w wodzie lub tłuszczach (lipidach znajdujących się w błonie komórkowej bakterii),
- nie mogą być toksyczne dla mikroorganizmów biofiltra (gaz powinien być wolny od związków metali ciężkich oraz oparów kwasów) [32].

Biofiltracja, w przeciwieństwie do innych fizykochemicznych metod dezodoryzacji, jest metodą tanią, przyjazną środowisku oraz efektywną. W tabeli 2 zestawiono wady i zalety biofiltracji w porównaniu do konwencjonalnych metod fizykochemicznych.

Tabela 2. Wady i zalety biofiltracji w porównaniu do fizykochemicznych procesów dezodoryzacji gazów [33, 34]

Table 2. Biofiltration advantages and disadvantages compared to the physical and chemical processes gas deodorization [33,34]

| Zalety | Wady |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • niższe koszty inwestycyjne • niższe koszty eksploatacyjne (przy stężeniu zanieczyszczeń na poziomie od 1 do 5 g/m³; koszty znacznie wzrastają, gdy ich stężenie jest powyżej 50 g/m³) • efektywność usuwania odorów, związków toksycznych i LZO powyżej 90%, gdy ich stężenie w oczyszczanym gazie jest poniżej 1000 ppm • możliwość stosowania różnych materiałów filtracyjnych i szczepów mikroorganizmów (w zależności od rodzaju zanieczyszczenia) • możliwość ponownego zagospodarowania zużytego materiału filtracyjnego • elastyczna zmiana parametrów pracy biofiltra w zależności od rodzaju zanieczyszczenia | <ul style="list-style-type: none"> • system nie jest przystosowany do usuwania związków o niskiej adsorpcji i niskim stopniu biodegradowalności (głównie chlorowanych LZO) • niektóre odoranty mogą być toksyczne dla populacji mikroorganizmów biofiltra • biofiltry wymagają długiego okresu aklimatyzacji drobnoustrojów do biodegradacji LZO (tygodnie lub nawet miesiące) |

Biologiczne oczyszczanie gazów może być realizowane za pomocą:

- biofiltrów (filtrów biologicznych),
- biopłuczek (płuczek biologicznych/bioskruberów),
- złóż biologicznych.

Obok tych trzech najpopularniejszych metod dezodoryzacji powietrza stosuje się również, ale bardzo rzadko, m.in. filtry membranowe, bioreaktory z dwiema fazami ciekłymi czy bioreaktory obrotowe [35-37].

Biologiczne oczyszczanie gazów opiera się na dwóch głównych procesach, którymi są absorpcja zanieczyszczeń w wodzie i biologiczny rozkład pochłoniętych zanieczyszczeń. Oba procesy przebiegają równocześnie, a efektem ich wspólnego oddziaływania jest to, że na wskutek absorpcji gazy zostają oczyszczone, a w wyniku biologicznego rozkładu zanieczyszczeń zachodzi regeneracja sorbentu. W momencie kontaktu zanieczyszczeń zawartych w gazie z pierwszą warstwą złoża pokrytego wilgotnym biofilmem rozpoczyna się ich sorbowanie, wchłanianie i rozkładanie przez mikroorganizmy. Proces ten postępuje w głąb złoża i kiedy gazy docierają do jego końca, większość zanieczyszczeń jest już zdegradowana [36, 38].

Można wymienić tu trzy podstawowe mechanizmy odpowiedzialne za ten transfer i późniejszą biodegradację związków organicznych w biofiltrze:

- 1) strumień gazu → adsorpcja organicznego medium → desorpcja/rozpuszczenie w fazie wodnej → biodegradacja,
- 2) strumień gazu → bezpośrednia adsorpcja w biofiltrze → biodegradacja,
- 3) strumień gazu → rozpuszczanie w wodnej fazie → biodegradacja [34].

Oczyszczane gazy nie mogą nieść ze sobą substancji inhibitujących (m.in. metali ciężkich czy toksyn) oraz ich temperatura musi mieścić się w zakresie tolerowanym przez mikroorganizmy zasiedlające błonę wypełnienia biofiltra [36, 38].

Największe sukcesy w biofiltracji zanotowano ze związkami o niskiej wadze cząsteczkowej i dobrze rozpuszczalnymi w wodzie. Zaliczają się do nich alkohole, aldehydy i ketony [39].

Przyczyną jednak coraz bardziej powszechnego stosowania tej technologii do oczyszczania gazów, obok jej niskich kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych oraz bezodpadowości, jest możliwość usuwania z gazów również związków słabo rozpuszczalnych lub praktycznie nierozpuszczalnych w wodzie (m.in. benzenu, toluenu czy ksylenu). Takie związki chemiczne mogą bowiem wnikać do komórki bakterii na zasadzie ich selektywnej rozpuszczalności w błonie cytoplazmatycznej [35-38].

Rozkład związków organicznych na biofiltrach zachodzi z udziałem heterotroficznych mikroorganizmów tlenowych do CO_2 i H_2O . Bakterie autotroficzne są w stanie usuwać z gazów związki nieorganiczne, np. siarkowodór i amoniak. Powstające jednak przy aktywności tych bakterii produkty (H_2SO_4 i HNO_3) zakwaszają środowisko procesu. Tym samym obecność domieszek nieorganicznych jest czynnikiem limitującym i może być niekiedy przeszkodą w prowadzeniu procesu biologicznego oczyszczania. Zasadniczo, nie zaleca się stosowania metody biologicznego oczyszczania gazów na biofiltrach, jeśli koncentracja zanieczyszczeń jest większa niż 1000 ppm [36-40]. W tabeli 3 zestawiono podatność zanieczyszczeń organicznych na usuwanie ich w procesie biofiltracji.

Tabela 3. Podatność organicznych zanieczyszczeń powietrza na proces biofiltracji [36]

Table 3. The susceptibility of organic air pollutants in biofiltration process [36]

| Węglowodory alifatyczne | | Węglowodory aromatyczne | |
|-------------------------|-----|---|-----|
| Metan | (+) | Benzen | + |
| Pentan | (+) | Toluen | ++ |
| Heksan | + | Ksylen | ++ |
| Acetylen | ? | Styren | + |
| Cykloheksan | (+) | | |
| Połączenia siarkowe | | Połączenia azotowe | |
| Tioetery | + | Aminy | ++ |
| Siarczek dwumetylu | + | Amidy | + |
| Tiocyjaniany | + | Pirydyna | + |
| Izotiocyjaniany | ? | Izotiocyjaniany | ? |
| Tiofen | + | Nitropochodne | (+) |
| Merkaptany | + | Nitryle | + |
| Merkaptan metylowy | + | Acetonitryl | + |
| Dwusiarczek węgla | + | Izonitryle | + |
| Połączenia tlenowe | | | |
| Alkohole | ++ | Ketony | + |
| Metanol | ++ | Aceton | + |
| Butanol | ++ | Kwasy organiczne | ++ |
| Etery | (+) | Estry | + |
| Czterohydrofuran | ++ | Octan etylu | + |
| Eter etylowy | (+) | Merkaptan metylu | ? |
| Dioksan | (+) | Fenole | + |
| Aldehydy | ++ | | |
| Chloropochodne | | Legenda: ++ bardzo łatwy rozkład, + łatwy rozkład, (+) słaby rozkład, - rozkład nie zachodzi, brak pewnych danych | |
| Dwuchlorometan | (+) | | |
| Trójchlorometan | ? | | |
| Chlorofenole | + | | |

4. Konstrukcja biofiltra

Głównym elementem biofiltra jest warstwa materiału filtracyjnego, zasiedlonego przez mikroorganizmy zdolne do biologicznego rozkładu zanieczyszczeń. Podczas powolnego przedmuchiwania gazów za pomocą wentylatora przez warstwę materiału filtracyjnego zanieczyszczenia są sorbowane, a następnie pochłaniane przez mikroorganizmy. W razie potrzeby w urządzeniu do kondycjonowania odpyla się, schładza i nawilża gazy.

Podczas pracy biofiltra wewnątrz jego wypełnienia rozwijają się liczne mikroorganizmy naturalnie występujące w glebie i wodzie. Są wśród nich zarówno organizmy autotroficzne, jak też heterotroficzne. Najczęściej spotykanymi, aktywnymi

dla związków organicznych bakteriami są: *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Acinetobacter*, *Amykolata*, *Arhobacter*, *Mycoplana*, *Xanthobacter* oraz *Bacillus*. W rozkładzie H_2S i NH_3 główną rolę odgrywają autotroficzne bakterie siarkowe, takie jak: *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thiophysa*, *Thiobacillus*, oraz bakterie nityfikacyjne, np.: *Nitrosomonas*, *Nitrobacter*. Niektóre bakterie charakteryzują się tym, że mogą wykorzystywać wiele związków jako źródło pokarmu (np. *Pseudomonas*), inne z kolei są ściśle wyspecjalizowane. Dlatego ważny jest dobór szczepu bakterii do występującego zanieczyszczenia oraz zapewnienie mu dogodnych warunków wzrostu i rozwoju [41-45]. W przypadku występowania związków chemicznych stworzonych przez człowieka materiał filtracyjny musi być uzupełniony dodatkowo w wyspecjalizowane mikroorganizmy (sztuczne zaszczepianie biofiltra) [39].

Jedną z zalet biofiltrów jest ich stosunkowo prosta i tania eksploatacja. Wymaga ona jednak przestrzegania pewnych reguł, dotyczących przede wszystkim kontroli wilgotności, odczynu, temperatury, prędkości przepływu gazu przez złożę, struktury wypełnienia czy stężenia substancji szkodliwych.

Jako wypełnienia biofiltracyjne stanowiące podłoże dla rozwoju mikroorganizmów stosuje się materiały naturalnego pochodzenia, takie jak: kompost, torf, kora, zrębki drzewne, słoma, mech, wrzos. Dobry materiał filtracyjny powinien posiadać odpowiednią strukturę i porowatość. Wypełnienie jako materia organiczna z czasem ulega przemianom i rozkładowi, jednak trwałość złóż filtracyjnych wynosi kilka lat [37, 41].

Biofiltry działają najefektywniej przy wilgotności złoża w zakresie 20÷80%. Obecność wilgoci w warstwie biofiltra sprzyja procesowi utleniania mikrobiologicznego, jest podstawowym warunkiem zapewniającym optymalną aktywność mikroorganizmów i w dużym stopniu decyduje o sprawności oczyszczania gazu. Gdy wypełnienie biofiltra stanowi kompost z odpadów komunalnych, wilgotność powinna znajdować się w przedziale od 20 do 40%. Taki zakres wilgotności jest wystarczający ze względu na właściwy przebieg biofiltracji, a jednocześnie umożliwia utrzymanie niskich oporów przepływu, mierzonych spadkiem ciśnienia na biofiltrze [41].

Najbardziej optymalny zakres pH to około 6÷7,5. W związku z tym, że kompost z odpadów komunalnych ma charakter lekko zasadowy (pH 7÷8) oraz właściwości buforowe w stosunku do wahań odczynu gazów i produktów biodegradacji występujących w nich zanieczyszczeń, zwykle nie ma konieczności regulacji jego odczynu w trakcie oczyszczania gazów w wypełnionych nim biofiltrach. Wpływa to korzystnie na koszty eksploatacyjne.

Graniczna temperatura warstwy wypełnienia, powyżej której jej aktywność biologiczna zwykle spada, to 50÷65°C. Temperaturę złoża można obniżyć m.in. poprzez wstępne schładzanie gazów czy też wstrzykiwanie wody do warstwy wypełnienia. Zbyt niskie temperatury również obniżają aktywność mikroorganizmów, jednak zwykle temperatura gazów i działalność mikroorganizmów ogrzewają materiał wypełniający do temperatury pozwalającej na prowadzenie właściwej eksploatacji (również w okresach zimnych). Ważne jest, aby temperatura gazów poddawanych na biofiltr nie przekraczała 60°C.

5. Biologiczne usuwanie amoniaku i lotnych związków organicznych

Pierwsze urządzenie do dezodoryzacji gazów odlotowych w skali przemysłowej zostało uruchomione w kompostowni już w latach 60. (Genewa). Zastosowano biofiltrację powietrza przez warstwę spulchnionej gleby (która zastąpiona została później kompostem lub torfem). W połowie lat 80. tylko w Niemczech, w uciążliwych zakładach, np. oczyszczalniach ścieków, fermach hodowlanych, kompostowniach, przetwórnictwie odpadów zwierzęcych, pracowało już ponad sto instalacji. Powierzchnia większych biofiltrów osiągała 1000 m² [45].

Pomimo że ten sposób oczyszczania powietrza w wielu zakładach gospodarki odpadami przynosi wymierne efekty do dnia dzisiejszego, trwają badania nad intensyfikacją procesu i modernizacją stosowanych biofiltrów.

Według danych literaturowych, biofiltracja jako metoda dezodoryzacji gazów emitowanych z kompostowni odpadów pozwala na osiągnięcie dobrych skuteczności oczyszczania (powyżej 99%). Jednak, jak podają liczne badania, nawet tak wysoka sprawność procesu nie powoduje całkowitej eliminacji nieprzyjemnych zapachów [28]. Problem ten dotyczy szczególnie zakładów, gdzie prowadzone jest kompostowanie lub współkompostowanie odpadów z przemysłu spożywczego [36, 38].

W badaniach prowadzonych przez Honga i Parka [46] podjęto próbę wykorzystania biofiltracji do usuwania amoniaku powstającego podczas kompostowania odpadów mleczarskich. W badaniach wykorzystano biofiltry różniące się rodzajem wypełnienia (kompost, łuski ryżowe, włókna kokosowe), ale pracujące w tych samych warunkach temperaturowych (15÷20°C). Stwierdzono, że maksymalna emisja amoniaku została osiągnięta w 6 dniu kompostowania i wynosiła 190 ppm. Przeprowadzone badania wykazały, że wszystkie biofiltry wykorzystane w badaniu niemal w 100% neutralizowały amoniak powstający podczas kompostowania.

Podobne wyniki osiągnęli Pagans i inni [2], którzy podjęli się przebadania efektywności biofiltracji podczas oczyszczania gazów powstających podczas kompostowania produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego. Filtr biologiczny działał w warunkach mezofilnych (od 15 do 26°C). W badanej mieszance kompostowej stosunek C/N był wysoki, czego wynikiem był niższy stopień emisji NH₃. Największe jego stężenia zanotowano w pierwszych dwóch dobach prowadzenia procesu, co miało związek ze wzrostem temperatury. Co ważne, przy wzroście pH powyżej 7 i temperatury powyżej 40°C rozpuszczalność NH₃ spada nawet o 30%, natomiast zwiększa się jego ilość w gazie produkowanym podczas kompostowania. Badania te wykazały, że w początkowych dniach prowadzenia eksperymentu stopień usunięcia amoniaku był bardzo wysoki (ponad 90%), jednak pod koniec jego prowadzenia znacząco spadła (do 30÷40%). Mogło być to spowodowane „nasyceciem” wypełnienia biofiltra, przez co ograniczone zostały możliwości adsorpcji i absorpcji zanieczyszczeń, lub zahamowaniem aktywności mikrobiologicznej wywołanej stężeniem NH₃ > 2000 mg/m³ [36, 45].

Biofiltry również sprawdzają się w przypadku usuwania niskich stężeń lotnych związków organicznych (LZO), ale ich wadą jest czas wymagany do ich rozłożenia oraz sprawność rozkładu i kontrola procesu. Niektóre LZO są łatwo rozkładane przez mikroorganizmy w filtrach, ale większe części takich związków jak styren, wymagają dłuższego czasu przebywania, by mogły one ulec rozkładowi, co oznacza konieczność stosowania większych systemów z większą powierzchnią. Sprawność waha się w przedziale od 40 do 70% dla biofiltrów z długim okresem przebywania.

W tabeli 4 przedstawiono skuteczność usuwania wybranych związków zapachowych.

Tabela 4. Skuteczność usuwania wybranych związków zapachowych metodą biofiltracji [28]

Table 4. The removal efficiency of selected aromatic compounds by biofiltration method [28]

| Zanieczyszczenie | Skuteczność usuwania, % | Stężenie |
|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Siarkowódór | 99,99,9 | 0,03÷3690 mg/m ³ |
| Amoniak | 96,4÷98,3 | 1,4÷580 mg/m ³ |
| LZO | 40÷70 | 0,14÷40 ppm |
| Aldehydy | 75 | - |
| Alkohole | 90 | - |
| Węglowodory aromatyczne | 40÷80 | - |
| Odory | 95÷99 | - |

Podsumowanie

Uciążliwość odorów występujących w powietrzu, traktowanych jako zanieczyszczenia, spowodowało, że organy ustawodawcze, szczególnie w krajach wysokorozwiniętych, podjęły problem regulacji dopuszczalnych wielkości emisji zanieczyszczeń zapachowych, tworząc stosowne unormowania. Problem ochrony zapachowej jakości powietrza w Polsce został podjęty przez Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, ale pomimo wykonania wówczas stosownych opracowań teoretycznych i badań prace zostały jednak przerwane [47]. Do dnia dzisiejszego w Polsce nie wypracowano jeszcze stosownych przepisów. Jednak rosnąca w polskim społeczeństwie świadomość prawa do życia w warunkach wolnych od wszelkich uciążliwości (w tym dyskomfortu powodowanego odorami) coraz częściej wymusza na eksploatatorach obiektów emitujących niebezpieczne i szkodliwe zapachy działania zmierzające do ich eliminacji lub ograniczenia ich uciążliwości.

Biofiltracja jest „naturalną” metodą unieszkodliwiania substancji uciążliwych zapachowo. Charakteryzuje się ona niezwykle prostotą. Jest także bardzo skuteczna, tania oraz przyjazna środowisku.

Materiał filtracyjny stanowią naturalne komponenty, a podczas trwania procesu nie powstają żadne pośrednie zanieczyszczenia. Zużyty materiał filtracyjny może

posłużyć np. jako nawóz w ogrodnictwie [39]. Dla odpowiednio dobranych parametrów prowadzenia procesu biofiltracji, m.in. stężenie zanieczyszczeń w oczyszczanym gazie, prędkość przepływu gazów, rodzaj wypełnienia, temperatura, skraca się czas adaptacji złoża oraz szybciej osiąga się wymagany stopień oczyszczania, zwykle wyznaczany na poziomie z przedziału 40÷98%.

Biologiczne metody oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych (w tym złożonych), takie jak biofiltracja, są efektywne i konkurencyjne w odniesieniu do adsorpcji, absorpcji czy też spalania termicznego i katalitycznego. Ten rodzaj procesu usuwania zanieczyszczeń nie wymaga stosowania znacznych ilości problematycznych substancji dodatkowych, a ilości powstałych odpadów są niewielkie. Procesy biologicznej degradacji nie „przesuwają” problemu zanieczyszczenia w inne środowisko, co jest charakterystyczne dla wielu klasycznych metod usuwania zanieczyszczeń.

Podziękowania

Pracę zrealizowano w ramach badań BS/PB-401-301/11.

Literatura

- [1] Chen J., Tong-Bin Ch., Gao Mei L., Guo-Di Z., Hong-Tao L., Son-Lin G., Lu C., Reducing H₂S production by O₂ feedback control during large-scale sewage sludge composting, *Waste Management* 2011, 31, 65-70.
- [2] Pagans E., Font X., Sánchez A., Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases, *Chemical Engineering Journal* 2005, 113, 105-110.
- [3] Pagans E., Font X., Sánchez A., Coupling composting and biofiltration for ammonia and volatile organic compound removal, *Biosystem Engineering* 2007, 97, 491-500.
- [4] Kapusta K., Ochrona zapachowej jakości powietrza. Doświadczenia światowe w świetle potrzeby unormowań prawnych w Polsce, *Prace Naukowe GIG* 2007, 4, 31-50.
- [5] Kita U., Sówka I., Nych A., Skrętowicz M., Analiza trendów i rozwiązań w zakresie dezodoryzacji gazów metodą biofiltracji, *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*, Tom 3, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013, 277-284.
- [6] Sówka I., Zwoździak P., Zwoździak A., Zwoździak J., Problemy uciążliwości zapachowej wybranych obiektów gospodarki komunalnej, *Ekotoksykologia w Ochronie Środowiska* 2008, 409-414.
- [7] Chmiel K., Jarzębski A., Palica M., Biofiltracja lotnych związków organicznych, *Przemysł Chemiczny* 2005, 84/6, 442-445.
- [8] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, *DzU z 2013 r.*, poz. 21.
- [9] Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy.
- [10] EUROSTAT 2012, Bazy danych <http://www.epp.eurostat.ec.europa.eu>
- [11] GUS, Ochrona Środowiska, Informacje i opracowania statystyczne, GUS, Warszawa 2011.
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów, *DzU* 2001, Nr 112, poz. 1206.
- [13] Rosik-Dulewska C., Podstawy gospodarki odpadami, *Wyd. Nauk. PWN*, Warszawa 2007.

- [14] Żygadło M., Gospodarka odpadami komunalnymi, Skrypt Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2002.
- [15] http://www.pigo.org.pl/sites/files_2014/JRC87124_PL_2.pdf
- [16] Czekala W., Witaszek K., Carmona Rodriguez P.C., Grzelak M., Instalacje do przemysłowego kompostowania bioodpadów: wady i zalety, Technika Rolnicza, Ogrodnicza, Leśna 2013, 2, 23-24.
- [17] Kucharczak K., Stępień W., Gworek B., Kompostowanie odpadów komunalnych jako metoda odzysku substancji organicznej, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych 2010, 42, 240-254.
- [18] Resource Recovery Forum, RRF. 2009, <http://www.residua.com>
- [19] Baran S., Turski R., Wybrane zagadnienia z utylizacji i unieszkodliwiania odpadów, Wydawnictwo AR, Lublin 1999.
- [20] Jędrzak A., Haziak K., Określenie wymagań dla kompostowania i innych metod Biologicznego przetwarzania odpadów, Pracownie Badawczo-Projektowe EKOSYSTEM, Zielona Góra 2005.
- [21] Sołowiej P., Konceptualizacja zastosowania pryzmy kompostu jako niskotemperaturowego źródła ciepła w produkcji warzyw, Inżynieria Rolnicza 2007, 6(94).
- [22] Bień J., Gałwa-Widera M., Kamizela T., Okwiet T., Współkompostowanie osadów ściekowych z przemysłu celulozowo-papierniczego, Gospodarka odpadami komunalnymi, T. 6, Monografia pod red. K. Szymańskiego, Wydawnictwo FENIKS 2010, 133-141.
- [23] Bień J., Milczarek M., Neczaj E., Worwąg M., Okwiet T., Kowalczyk M., Composting process as an alternative method for the disposal of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste, Civil and Environmental Engineering Reports 2011, 6, 127-136.
- [24] Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M., Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013, Engineering and Protection of Environment 2011, 14, 4, 375-384.
- [25] Malińska K., Laboratoryjne wyznaczanie porowatości powietrznej materiałów przeznaczonych do kompostowania, Engineering and Protection of Environment 2012, 15, 2, 155-167.
- [26] Siemiątkowski G., Kompostowanie i mechaniczno-biologiczne przetwarzanie odpadów, Opole 2011.
- [27] Wieczorek A., Wpływ emisji lotnych związków organicznych na zapach gazów odlotowych z kompostowni odpadów, Ochrona Środowiska 1998, 1(68), 33-35.
- [28] Sówka I., Miller U., Sobczyński P., Emisja odorów z procesów kompostowania odpadów komunalnych, Przemysł Chemiczny 2014, 1, 93(15), 1000-1003.
- [29] Pagans E., Font X., Sánchez A., Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases, Chemical Engineering Journal 2005, 113, 105-110.
- [30] Pagans E., Font X., Sánchez A., Ammonia emissions from the composting of different organic wastes, Dependency on process temperature, Chemosphere 2006, 62, 1534-1542.
- [31] Sykorova P., Juchelkova D., Kucerova M., Raclavsky K., Wpływ zawartości azotu na właściwości kompostu wykorzystywanego do produkcji energii, Inżynieria Mineralna 2012, 69-79.
- [32] Wierzbińska M., Biofiltracja przemysłowych gazów odlotowych przy użyciu naturalnych złóż włóknistych, II Kongres inżynierii środowiska, Lublin 2009, T. 1, 263-271.
- [33] Soccol C.R., Woiciechowski A.L., Vandenberhe L.P.S., Kaskantis G.N., Soccol V.T., Biofiltration: An emerging technology, Indian Journal of Biotechnology 2003, 2, 396-410.
- [34] Adler F.S., Biofiltration - a primer, CEP April 2001, www.iche.org/cep/
- [35] Działek M., Wieczorek A., Badania sprawności oczyszczania strumienia powietrza zanieczyszczonego o-ksylenem w kolumnie ze złożem syntetycznym, Inżynieria i Aparatura Chemiczna 2013, 52, 6, 531-532.
- [36] Szklarczyk M., Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1991.
- [37] Szykowska M., Zwoździak J., Współczesna problematyka odorów, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2010.

- [38] Szklarczyk M., Czernomazowicz M., Biologiczne oczyszczanie gazów - stan obecny i perspektywy rozwoju, *Biotechnologia* 1997, 108-116.
- [39] <http://www.laminopol.com.pl/biofiltry>
- [40] Rutkowski J., Biologiczne metody unieszkodliwiania gazów przemysłowych, *Ochrona Środowiska* 1996, 4(63), 41-44.
- [41] Lecińska K., Ograniczanie uciążliwości zapachowej w kompostowaniu odpadów, *Przegląd Komunalny* 2005, 11, 170.
- [42] Durka K., Gutarowska B., Pielech-Przybylska K., Borowski S., Iżynec Z., Paluszak Z., Hermann J., Ocena efektywności usuwania związków odorowych z kompostu przez aktywne bakterie, *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* 2010, 10, 3(31), 71-83.
- [43] Cai Z., Sorial G.A., Treatment of dynamic VOC mixture in a trickling-bed air biofilter integrated with cyclic adsorption/desorption beds, *Chemical Engineering Journal* 2009, 151, 105-112.
- [44] Easter C., Quigley C., Burrowes P., Witherspoon J., Apgar D., Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems, *Chemical Engineering Journal* 2005, 113, 93-104.
- [45] Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wyszynski B., *Odory*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.
- [46] Hong J.H., Park K.J., Compost biofiltration of ammonia gas from bin composting, *Bioresource Technology* 2005, 96, 741-745.
- [47] Maklas Z., Galwas-Zakrzewska M., Złowne gazy w środowisku pracy, *Bezpieczeństwo Pracy* 2005, 9, 12-16.

Neutralization of Odors Generated during Composting of Biodegradable Fraction of Municipal and Industrial Waste by Biofiltration

The paper presents the issues associated with the emission of aroma compounds during composting of biowaste. Biological methods for purification of air from volatile organic compounds such as biofiltration are effective and competitive in relation to the adsorption or absorption of thermal and catalytic combustion. This type of decontamination procedure does not require any substantial additional amounts of problematic substances and the quantities of waste generated is small. Due to the composition and nature of the gases emitted in the process of composting of the compounds, as well as low cost and easy operation of the biofiltration this method appears to be one of the more preferred ones in case of deodorization of waste management facilities. The essence of the biofilter is based on the degradation of contaminants by aerobic microorganisms contained in the filter material (biomass) disposed in the biofilter. Biological waste gas treatment is based on two main processes, which are the absorption of pollutants in water and biological decomposition of pollutants absorbed. Both processes take place at the same time and the effect of their common impact assessments is that the gases are purified by absorbing in the biological decomposition of pollutants sorbent regeneration. The purified gases might not involve inhibiting substances (including heavy metals or toxins), and their temperature must be within the range tolerated by the microorganisms colonizing the membrane biofilter filling. Decomposition of organic compounds using biofilters is carried out to CO₂ and H₂O with the participation of aerobic heterotrophic microorganisms. Autotrophic bacteria are capable of removing inorganic compounds from gases such as hydrogen sulfide and ammonia. Through this process you can get good results removing common pollutants emitted from the composting plant (hydrogen sulfide; ammonia and volatile organic compounds). The removal efficiency can reach 99% and 98% for hydrogen sulfide and ammonia respectively. In the case of the removal of volatile organic compounds biofilter efficiency is lower and amounts to an average of 50%.

Keywords: composting, biodegradable waste, biofiltration, odor, biofilter