ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1966
Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 9 Nr kol. 159

JERZY CHMIELOWSKI, WACŁAW KUSZNIK

WSTĘPNE PRÓBY FERMENTACJI METANOWEJ NIEKTÓRYCH WÓD FENOLOWYCH

Badania przeprowadzone przez CHMIELOWSKIego, GROSSMANa [1] oraz CHMIELOWSKIego, GROSSMANa i WĘGRZYNOWSKĄ [2] wykazały, że populacje mieszane bakterii mezofilnej fermentacji metanowej można przystosować do beztlenowego rozkładu fenolu. Wyniki tych badań doświadczalnie potwierdziły przypuszczenia TARVINa i BUSWALLa [3], że biochemiczny rozkład fenolu następuje również w warunkach beztlenowych. Zaprzeczyły one natomiast rozpowszechnionemu poglądowi, że fermentacja metanowa nie przebiega w obecności wyraźnych stężeń fenolu [4].

Ostatnio CHMIELOWSKI, GROSSMAN i ŁABUŻEK [5] przeprowadzili systematyczne badania nad przystosowaniem drobnoustrojów fermentacji metanowej do rozkładu różnych fenoli jednowodorotlenowych, fenoli wielowodorotlenowych i pokrewnych związków aromatycznych jako jedynych węglowych substratów fermentacji. W badaniach tych użyto czystych preparatów związków fenolowych. Stwierdzono, że w procesie adaptowanej fermentacji metanowej beztlenowemu rozkładowi łatwo ulega fenol, p-krezol, rezorcyna, pirogallol, floroglucyna oraz pokrewne związki aromatyczne. Całkowitą odporność na działanie środowiska fermentacyjnego wykazał wśród fenoli jednowodorotlenowych orto- i meta-krezol oraz wszystkie badane ksylenole. Nie fermentowały fenole dwuwodorotlenowe: pirokatechina i hydrochinon. Oba naftole okazały się również niefermentujące. Fenol oraz niektóre inne fermentujące związki fenolowe należą do głównych składników zanieczyszczających fenolowe wody poprodukcyjne [6,7]. Ciekawe wydawało się więc stwierdzenie, czy proces fermentacji metanowej można przystosować do rozkładu fenoli zawartych w odpadowych wodach fenolowych.

Adaptacja środowiska fermentacji metanowej do rozkładu fenoli z wód odpadowych polegałaby na utworzeniu miesza-

nych populacji bakteryjnych zdolnych w warunkach beztlenowych do rozkładu fenoli fermentujących oraz do zgazowania pośrednich produktów degradacji struktury aromatycznej. Wytworzyć się musi jednocześnie odporność tych populacji mieszanych na działanie fenoli nierozkładalnych i towarzyszących im innych związków obciążających wody fenolowe. Związki te mogą utrudniać bezpośrednią adaptację środowiska fermentacyjnego do biochemicznego rozkładu fenoli. Wydawało się więc interesujące zbadanie możliwości adaptacji pośredniej. Polegałaby ona na aklimatyzacji środowiska do czystych substratów fenolowych, zaś dopiero następnie, po wytworzeniu aktywnie działających zespołów drobnoustrojów - na wtórnym przystosowaniu ich do zgazowania fenoli zawartych w wodach fenolowych.

Niniejsza praca stanowi próbę doświadczalnego stwierdzenia możliwości przystosowania środowiska fermentacji metanowej do rozkładu fenoli odpadowych wód fenolowych z syntezy fenolu i z chemicznej przeróbki węgla: wytlewania i koksowania węgla kamiennego. Stwierdzenie fermentacji tych wód mogłoby mieć znaczenie praktyczne i umożliwiałoby podjęcie prób opracowania technologicznych metod oczyszczania wód fenolowych drogą fermentacji metanowej.

Część doświadczalna

Metodyka badań

Osad fermentacyjny potrzebny do zapoczątkowania fermentacji metanowej fenoli był pobrany z wydzielonej komory fermentacyjnej osadów organicznych. Przed rozlaniem do komór osad cedzono przez sito o średnicy oczek około 3 mm, w celu oddzielenia zanieczyszczeń mechanicznych oraz zachowania jednorodności środowiska fermentacji. Fermentacji metanowej podlegały w pierwszej fazie doświadczenia chemicznie czyste preparaty fenolu, następnie zaś fenole z fenolowych wód odpadowych. Czysty substrat fenolowy dozowano w roztworach wodnych o stężeniu 50 g/l fenolu. Do prób fermentacyjnego rozkładu fenoli z wód poprodukcyjnych zastosowano trzy rodzaje wód fenolowych. Były to wody poprodukcyjne z syntezy fenolu oraz dwa rodzaje wód z chemicznej przeróbki węgla: wody generatorowe z czadnic oraz wody koksownicze.

Wody odpadowe z syntezy fenolu pochodziły z zakładów syntezy organicznej produkujących fenol metodą alkalicznej hydrolizy chlorobenzenu. Próby wód pobierano przed i po pulsacyjnej kolumnie ekstrakcyjnego odzysku fenolu.

Wody generatorowe pochodziły ze stacji czadnic węgla kamiennego wytwarzających gaz grzejny dla celów hutniczych. Próby wód pobierano po chłodnikach gazu czadnicowego. Surowe wody generatorowe podlegały wstępnemu odolejeniu oraz neutralizacji kwasem siarkowym do odczynu obojętnego.

Wody koksownicze pochodziły z procesu koksowania węgla kamiennego. Do badań zastosowano wody fenolowe po odpędzeniu amoniaku. Wody te podlegały neutralizacji kwasem siarkowym do pH około 7.

Zawartość fenoli w trzech rodzajach użytych fenolowych wód odpadowych podaje tablica I.

Badania nad fermentacją metanową fenoli z fenolowych wód odpadowych prowadzono metodą periodyczną w skali laboratoryjnej w szczelnie zamkniętych butlach szklannych, które służyły jako komory fermentacyjne. Pojemność komór wyznaczono przez cechowanie wodą. W przeprowadzonych próbach zastosowano komory o objętości około 3 litrów zawierające 1 litr masy fermentacyjnej. Po umieszczeniu osadów w komorach przepłukiwano je technicznym dwutlenkiem węgla w celu usunięcia powietrza i wytworzenia warunków beztlenowych, koniecznych w fermentacji metanowej. Komory fermentacyjne znajdowały się w termostacie utrzymującym temperaturę 32°C ± 1°, która stanowi optimum dla mezofilnej fermentacji metanowej.

Komory fermentacyjne były zamknięte zaworami gazowymi zastosowanymi w pracach wcześniejszych [8, 9]. Zawory te były zaopatrzone w membrany z mięsistej gumy w plastykowych uchwytach. Takie zawory gazowe umieszczone w korkach zamykających komory umożliwiły pomiary i likwidację ciśnienia gazu fermentacyjnego przy pomocy urządzeń zaopatrzonych w igły iniekcyjne. Umożliwiały one również strzykawkowe wprowadzanie roztworów substratów fenolu i fenolowych wód odpadowych. Pomiary ilości wytwarzanego gazu fermentacyjnego przeprowadzano metodą ciśnieniową opracowaną przez CHMIELOWSKIego [8, 9].

Analityczną charakterystykę środowisk fermentacyjnych stanowiły oznaczenia: fenoli lotnych, fenoli ogólnych, kwasów lotnych, alkaliczności, suchej pozostałości ogólnej, straty przy prażeniu oraz pH. Fenole lotne oznaczano meto-

Tablica I

Zawartość fenoli w niektórych wodach fenolowych

Rodzaj wód fenolowych	Fenole ogólne oznaczone bromometrycznie mg/l	Fenole lotne	
		oznaczone kolorymetrycznie mg/l	oznaczone bromometrycznie mg/l
Fenolowe wody z syntezy pobrane po ekstrakcyjnym odzysku fenolu (Seria A)	920	910	925
Fenolowe wody z syntezy pobrane przed ekstrakcyjnym odzyskaniem fenolu (Seria A i B)	17120	16940	17100
Fenolowe wody generatorowe (Seria C i D)	7750	2700	2720
Fenolowe wody generatorowe (Seria E)	5645	3570	3610
Fenolowe wody koksownicze (Seria F i G)	7270	4860	4875
Fenolowe wody koksownicze (Seria H)	5320	2450	2465

dą kolorymetryczną z p-nitroaniliną, fenole ogólne umowną metodą bromometryczną [10]. Pozostałe oznaczenia: kwasów lotnych, alkaliczności, suchej pozostałości ogólnej, straty przy prażeniu przeprowadzano zgodnie z rozpowszechnionymi zaleceniami STANDARD METHODS [11], natomiast pH oznaczano potencjometrycznie przy pomocy elektrody szklannej.

Przebieg doświadczeń

Program badań nad adaptacją pośrednią środowiska fermentacji metanowej do rozkładu fenoli zawartych w fenolowych wodach odpadowych obejmował obserwacje dwóch serii dla wód fenolowych z syntezy fenolu (Seria A i B). Każda z tych serii składała się z dwu lub trzech komór fermentacyjnych obciążanych fenolem oraz z komory kontrolnej z fermentacją szczątkową osadu fermentującego, który służył do zapoczątkowania fermentacji komór. Również w dwu seriach przeprowadzono obserwacje nad przystosowaniem fermentacji metanowej do rozkładu fenoli z fenolowych wód generatorowych (Seria C i D). Dwie inne serie badań były przeznaczone do badania fermentacji fenoli z fenolowych wód koksowniczych (Seria E i F). Adaptację bezpośrednią środowiska fermentacyjnego do rozkładu fenoli zawartych w fenolowych wodach generatorowych (Seria G) i wodach koksowniczych (Seria H) badano w jednej serii dla każdego rodzaju wód.

Środowisko fermentacji metanowej komór przeznaczonych do fermentacji wód fenolowych adaptowano początkowo do rozkładu czystego fenolu, stosując w odstępach 2 do 4-dniowych wzrastające dawki fenolu od 100 do 1000 mg/l [2]. Około 70 dnia doświadczenia po kilkakrotnym dozowaniu czystego fenolu w ilości 1000 mg/l rozpoczynano dozowania wód fenolowych.

Przystępując do badania fermentacji metanowej wód fenolowych z syntezy fenolu przeprowadzono doświadczenia wstępne (Seria A). W 66 dniu doświadczenia do komory fermentacyjnej wprowadzono 250 ml fenolowych wód odpadowych po ekstrakcyjnym odzysku syntetycznego fenolu o zawartości fenolu około 900 mg/l (tablica I). Dawka ta w komorze fermentacyjnej wywołała stężenie fenolu około 220 mg/l. Po stwierdzeniu zaniku wytwarzania gazu fermentacyjnego wskutek rozkładu fenolu z tych wód odpadowych w 80 dniu doświadczenia

przeprowadzono dalsze badania fermentacji metanowej "stężonych" wód fenolowych. Wprowadzano do komory fermentacyjnej dawkę 78 ml wód fenolowych z syntezy fenolu pobranych przed ekstrakcją fenolu. Te stężone wody fenolowe zawierały około 17.000 mg/l fenolu (Tablica I). Stwierdzono poprawne wytwarzanie gazu w komorach fermentujących te wody fenolowe.

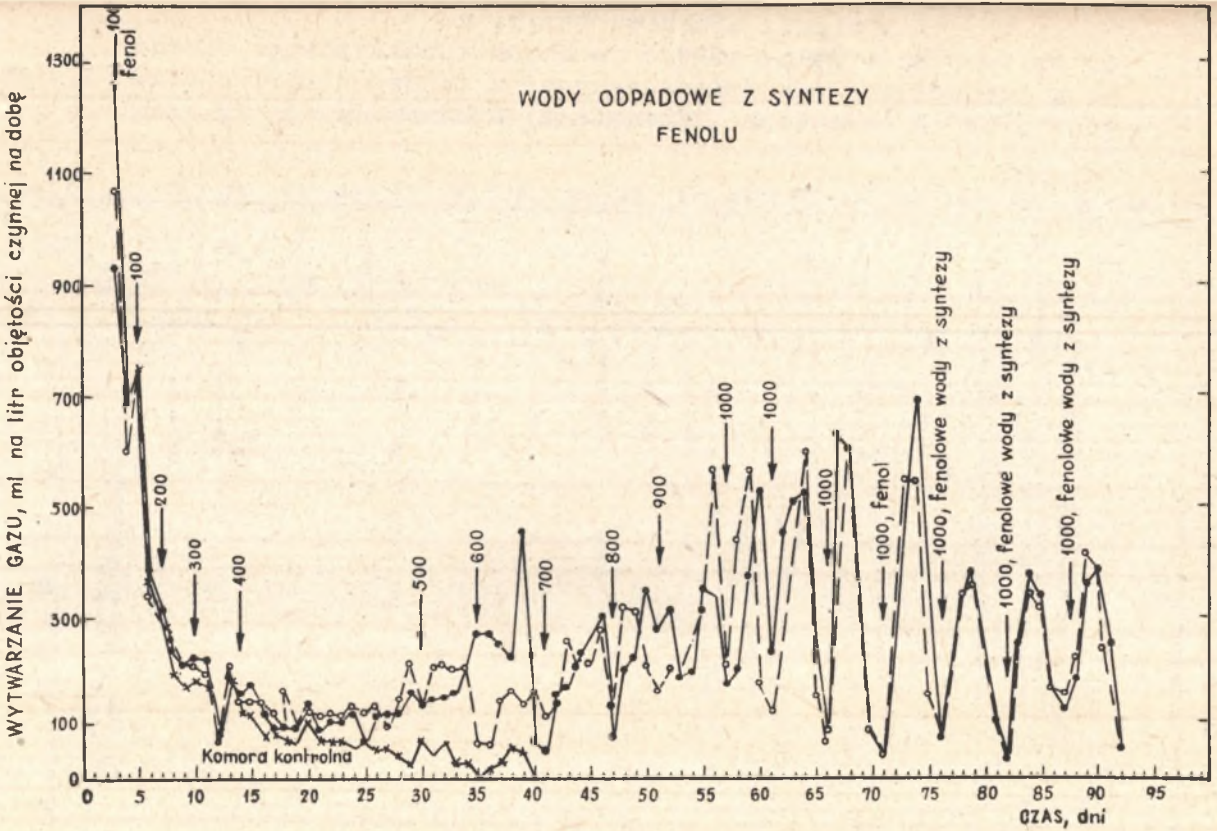
Drugą serię doświadczeń (Seria B) z wodami poprodukcyjnymi z syntezy fenolu przeprowadzono w trzech komorach fermentacyjnych. W 76 dniu doświadczenia po czterokrotnym dozowaniu czystego fenolu w ilości 1000 mg/l wprowadzono do komór 65 ml stężonych wód fenolowych z syntezy fenolu pobranych przed ekstrakcyjnym odzyskiem tego związku (Tablica I). Dawkę tę, która wywołała w środowisku stężenie około 1000 mg/l fenolu zastosowano wielokrotnie i stwierdzono całkowity rozkład wprowadzanego fenolu w gaz fermentacyjny. Wyniki tej serii doświadczeń (Seria B) nad fermentacją metanową wód z syntezy fenolu ilustruje rys. 1.

Badania nad możliwością wywołania pośredniego przystosowania środowiska fermentacji metanowej do fermentacji fenolowych wód generatorowych przeprowadzono w dwóch seriach.

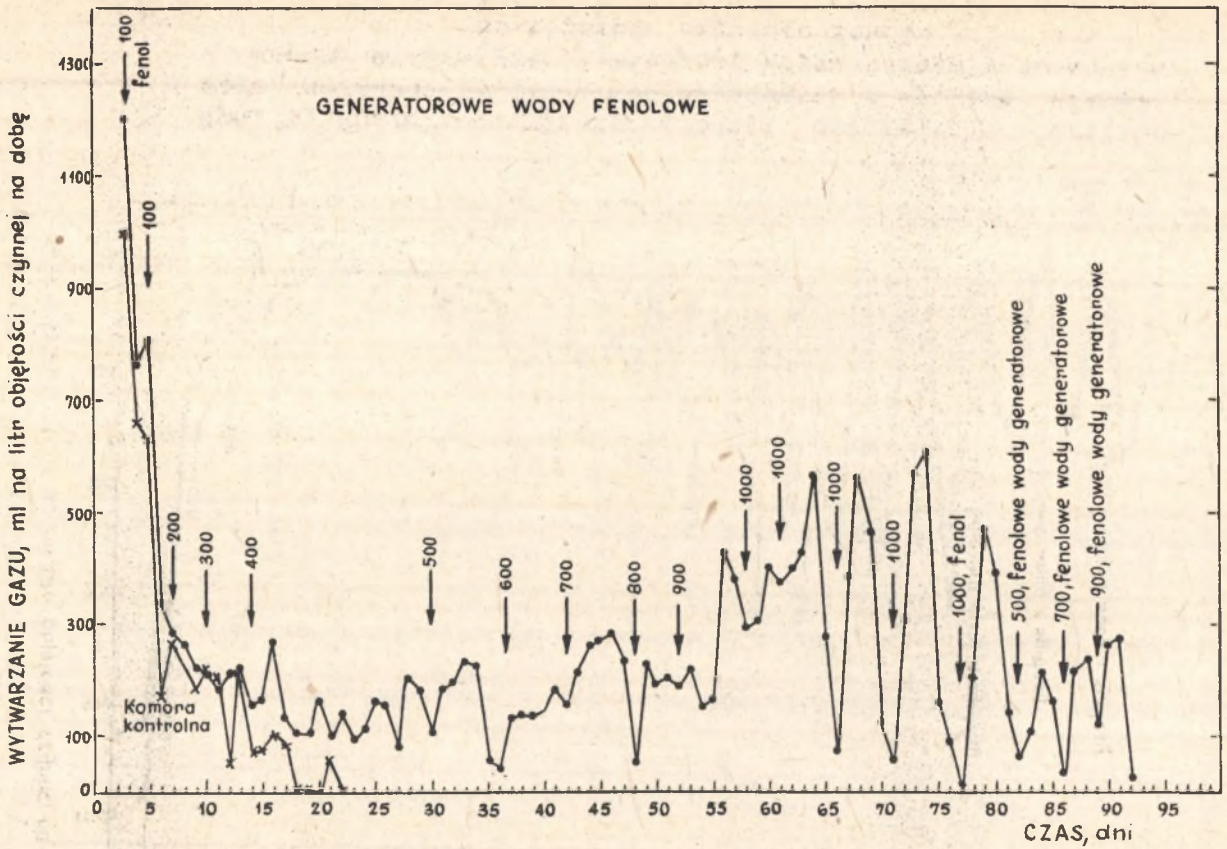
Pierwszą serię doświadczeń (Seria C) z fermentacją metanową fenolowych wód generatorowych przeprowadzono po pięciokrotnym obciążeniu komór dawką 1000 mg/l czystego fenolu. Do aklimatyzowanych komór dozowano 65 ml generatorowych wód fenolowych o zawartości fenoli ogólnych około 7750 mg/l (w tym 4860 mg/l fenoli lotnych) (Tablica I). Dawka 65 ml tych wód fenolowych dała w środowisku stężenie fenoli ogólnych około 500 mg/l (300 mg/l fenoli lotnych). Następnie w odstępach 3 do 4-dniowych wprowadzano rosnące dawki wód fenolowych dochodząc do dawki 120 ml. Porcja ta odpowiadała stężeniu fenoli ogólnych w środowisku około 900 mg/l (540 mg/l fenoli lotnych). Przebieg fermentacji fenolowych wód generatorowych przykładowo podaje rys. 2.

W drugiej serii badań nad fermentacją beztlenową wód generatorowych (Seria D) zastosowano postępowanie zbliżone do przebiegu doświadczeń w poprzedniej serii C. Wyniki tych obserwacji były podobne do podanych na rys. 2.

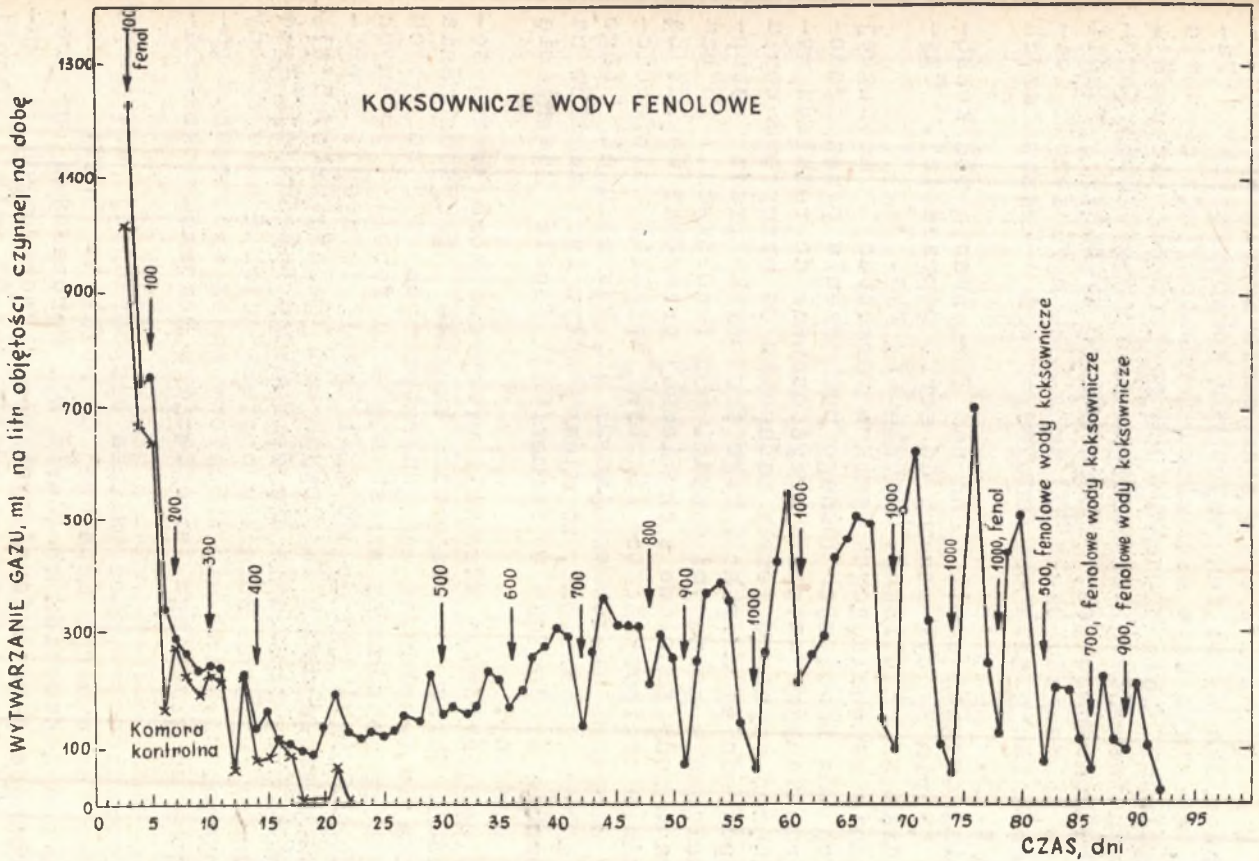
Próby beztlenowego rozkładu fenoli zawartych w fenolowych wodach koksowniczych przez fermentację metanową środowiska przystosowanego na drodze adaptacji pośredniej - przeprowadzono w dwóch seriach.



Rys. 1. Przystosowanie fermentacji metanowej do beztlenowego rozkładu fenolu z wód odpadowych z syntezy fenolu. W okresie aklimatyzacji wstępnej przystosowanie środowiska do rozkładu czystego fenolu



Rys. 2. Przystosowanie fermentacji metanowej do beztlenowego rozkładu fenoli z generatorowych wód fenolowych. W okresie aklimatyzacji wstępnej przystosowanie środowiska do rozkładu czystego fenolu



Rys. 3. Przystosowanie fermentacji metanowej do beztlenowego rozkładu fenoli z koksowniczych wód fenolowych. W okresie aklimatyzacji wstępnej przystosowanie środowiska do rozkładu czystego fenolu

W pierwszej serii tych badań (Seria E) po uzyskaniu adaptacji i należytego stopnia zgazowania fenolu wprowadzono do środowiska 69 ml fenolowych wód koksowniczych (Tablica I). Wywołało to w środowisku fermentacyjnym stężenie fenoli ogólnych około 500 mg/l (180 mg/l fenoli lotnych). Po 7 dniach fermentacji wprowadzono do komory 120 ml fenolowych wód koksowniczych, co odpowiadało stężeniu fenoli ogólnych w środowisku około 900 mg/l (320 mg/l fenoli lotnych). Fermentację metanową fenolowych wód koksowniczych podaje rys. 3.

Przebieg drugiej serii badań nad fermentacją wód koksowniczych (Seria F) był podobny do serii poprzedniej. Uzyskane wyniki w przybliżeniu odpowiadały rys. 3.

Uzyskanie zadowalających wyników fermentacji metanowej odpadowych wód fenolowych różnego pochodzenia przez środowisko fermentacyjne wstępnie przystosowane do rozkładu wysokich stężeń czystego fenolu zachęciło do przeprowadzenia prób bezpośredniej adaptacji tego środowiska przez stopniowe obciążanie rosnącymi dawkami wód fenolowych. Do badań wybrano wody fenolowe z chemicznej przeróbki węgla. Są one poważnie zanieczyszczone licznymi związkami niefenólowymi lub fenolami niefermentującymi [6, 7]. Wskutek tego można się było spodziewać, że ujemny wpływ tych związków na aklimatyzację środowiska do fermentacji fenoli ujawni się w sposób wyraźny.

Próbę bezpośredniej adaptacji przeprowadzono w dwu seriach badań. Seria G obejmowała badanie przystosowania środowiska do fenolowych wód generatorowych w rosnących dawkach, które powodowały wzrost stężenia fenoli ogólnych od 100 do 500 mg/l (65 do 310 mg/l fenoli lotnych). Te progresywnie rosnące dawki fenolowych wód generatorowych nie spowodowały przystosowania się środowiska fermentacji do beztlenowego rozkładu związków obciążających fenolowe wody generatorowe. Pojawiał się stopniowy zanik wytwarzania gazu zbliżony do przebiegu fermentacji w komorach kontrolnych.

Przeprowadzono również badania bezpośredniej adaptacji środowiska fermentacji metanowej do rozkładu fenoli z fenolowych wód koksowniczych (Seria H). Wprowadzano progresywnie rosnące porcje fenolowych wód koksowniczych w zakresie stężeń fenoli ogólnych od 100 do 400 mg/l (fenoli lotnych od 60 do 240 mg/l). Takie stopniowe obciążanie nie aklimatyzowanego środowiska fermentacyjnego rosnącymi daw-

Tablica II

Wytwarzanie gazu fermentacyjnego w beztlenowym rozkładzie fenoli z niektórych odpadowych wód fenolowych stwierdzone doświadczalnie i obliczone stechiometrycznie z równania BUSWELLA

Dozowany substrat fenolowy	Symbol komory	Jednostkowa dawka fenoli x) mg/l	Ilość gazu fermentacyjnego		
			doświadczalna ml/l	stechiometryczna ml/l	% ilości stechiometrycznej
Fenol	1	1000	1196	1430	83,6
Fenolowe		250	276	358	77,1
wody z		1000	1182	1430	82,6
syntezy		1000	1209	1430	83,8
Fenol	I	1000	1362	1430	91,5
Fenolowe		1000	1288	1430	90,0
wody z		1000	1272	1430	88,3
syntezy		1000	1248	1430	87,1
Fenol	II	1000	1359	1430	91,3
Fenolowe		1000	1268	1430	88,6
wody z		1000	1301	1430	91,0
syntezy		1000	1252	1430	87,4
Fenol	4	1000	1375	1430	95,6
Fenolowe		500	531	715	74,2
wody gene-		700	578	1001	57,7
ratorowe		900	555	1287	43,1
Fenol	5	1000	1306	1402	93,1
Fenolowe		700	929	1001	92,9
wody gene-		500	413	715	57,8
ratorowe		700	844	1001	84,4
		900	641	1287	50,0
Fenol	6	1000	1353	1430	94,6
Fenolowe		500	574	715	80,3
wody koksowniczo		700	421	1001	42,1
		900	333	1287	26,6
Fenol	7	1000	1297	1402	92,5
Fenolowe		700	975	1001	97,5
wody koksowniczo		500	517	715	72,3
		700	417	1001	41,7
		900	661	1287	51,5

Uwaga: x) Obliczenie stechiometryczne ilości gazu fermentacyjnego z rozkładu fenoli z wód fenolowych oparto na umownym przeliczeniu stężenia fenoli ogólnych na czysty fenol.

kami wód koksowniczych spowodowało stopniowo zupełne zahamowanie fermentacji.

Interesujące było w jakim stopniu fenol w okresie adaptowania środowiska oraz fenole zawarte w badanych odpadowych wodach fenolowych ulegają przemianie w gaz fermentacyjny. Dla wyjaśnienia tego zagadnienia w tablicy II zestawiono doświadczalnie stwierdzone wielkości wytworzenia gazu ze znanych porcji fenoli doprowadzonych do środowiska fermentacyjnego. W tablicy tej podano również ilości gazu fermentacyjnego stechiometrycznie obliczone z równania BUSWELLa [12, 13] dla dozowanych porcji fenoli. W obliczeniach tych fenole ogólne lub fenole lotne wód fenolowych przeliczono w sposób umowny na czysty fenol dla ułatwienia obliczeń stechiometrycznych.

Ważne było również stwierdzenie zmian jakim podlegają środowiska fermentacyjne podczas procesu przystosowania się do biochemicznego rozkładu fenoli i po obciążeniu wodami fenolowymi. Charakterystykę analityczną badanych środowisk fermentacyjnych wykonano po zakończeniu prób fermentacyjnych i zlikwidowaniu badań biochemicznych. Wyniki tych oznaczeń końcowych w porównaniu z analizą wstępną osadu przefermentowanego, który służył do zapoczątkowania fermentacji różnych komór, podaje tablica III.

Omówienie wyników

Proces przystosowania się fermentacji metanowej do rozkładu fenoli polega na utworzeniu swoistych mieszanych populacji drobnoustrojów [1, 2, 5]. Pod wpływem wzrastających stężeń dozowanych fenoli tworzy się wzbogacona kultura bakterii saprofitycznych, które selekcyjnie lub przez adaptację nabyły zdolność rozszczepienia struktury aromatycznej. Narasta również populacja bakterii metanowych, odpornych na wysokie stężenia fenoli. W tych warunkach substraty fenolowe mogą ulegać rozkładowi i całkowitemu zgazowaniu.

W próbach przystosowania środowiska fermentacji metanowej do beztlenowej degradacji fenoli z niektórych fenolowych wód odpadowych należało spodziewać się pewnych wpływów hamujących wzrost populacji bakteryjnych. Można było przewidzieć występowanie dwu takich czynników: działania fenoli niepodlegających fermentacji oraz hamującego wpływu innych związków towarzyszących fenolom. Należało więc

Tablica III

Charakterystyka środowiska fermentacji metanowej z prób przystosowania do beztlenowego rozkładu fenoli z niektórych wód fenolowych

Dozowany substrat fenolowy i zakres stężeń mg/l	Symbol komory	Fenole ogólne mg/l	Fenole lotne mg/l	Kwasy lotne mg/l CH_3COOH	Alkaliczność mg/l $CaCO_3$	Sucha pozostałość %	Strata przy prażeniu %	pH
Fenol od 100 do 1000. Fenolowe wody z syntezy 250, 1000	1	72	54	292	3180	3,41	46,41	8,3
Fenol od 100 do 1000. Fenolowe wody z syntezy, 1000	I	58	42	274	3080	3,74	48,25	8,4
Fenol od 100 do 1000 Fenolowe wody z syntezy, 1000	II	67	41	281	3110	3,28	47,63	8,4
Fenol od 100 do 1000 Fenolowe wody generatorowe, 500, 700, 900	4	1073	459	307	2960	3,45	49,21	8,3
Fenol od 100 do 1000 Fenolowe wody generatorowe, 500, 700, 900	5	894	402	361	3100	3,72	47,28	8,4
Fenol od 100 do 1000 Fenolowe wody koksownicze, 500, 700, 900	6	1148	636	347	2820	3,71	46,74	8,3
Fenol od 100 do 1000 Fenolowe wody koksownicze 500, 700, 900	7	749	387	379	2950	3,64	48,33	8,4
Nieobciążone komory kontrolne - analiza wstępna środowiska przed adaptacją	1 do 8	0	0	1430	2280	5,95	57,34	7,6
	I do III oraz 9 do 14	0	0	1320	2170	5,83	51,40	7,5
Nieobciążone komory kontrolne - końcowa analiza kontrolna	3	0	0	124	3960	2,94	48,31	8,4
	III	0	0	116	3920	3,05	47,23	8,4

przeprowadzić próby uzyskania mieszanych populacji drobnoustrojów fermentacji metanowej zdolnych do rozkładu fenoli fermentujących jako jedynego substratu węglowego, tolerujących obecność fenoli niefermentujących oraz odpornych na działanie innych zanieczyszczeń towarzyszących fenolom w fenolowych wodach odpadowych.

Wydawało się prawdopodobne, że żądaną aklimatyzację środowiska fermentacyjnego będzie można osiągnąć stopniowo. W pierwszym etapie należało przystosować to środowisko do beztlenowej degradacji fenoli jako jedynego substratu fermentacji. Można to było osiągnąć przez dozowanie progresywnie wzrastających dawek czystych substratów fenolowych [2, 5]. Uaktywnioną w ten sposób populację drobnoustrojów przystosowanych do rozkładu czystych substratów fenolowych należało uodpornić na szkodliwe działanie zarówno fenoli niefermentujących jak i zanieczyszczeń towarzyszących. Ten drugi stopień aklimatyzacji należało osiągnąć przez dozowanie rosnących porcji wód fenolowych. W przeprowadzonych badaniach zastosowano tę metodę adaptacji pośredniej.

W doświadczeniach tych jako środowisko zaszczepiające fermentację metanową zastosowano osad technicznie przefermentowany z wydzielonych komór fermentacyjnych. Osad ten zawierał spory ładunek nierozłożonych substancji organicznych. Z tego powodu w pierwszych 2 do 4 dniach fermentacji dawał się zauważyć wzrost ilości wytwarzanego gazu, pochodzącego z rozkładu tych resztkowych substancji organicznych (rys. 1, 2, 3). Gdy wytwarzanie gazu zaczynało spadać wskutek wyczerpywania się substratów organicznych, przeprowadzono aklimatyzację środowiska fermentacyjnego do rozkładu czystych substratów fenolowych metodą opracowaną przez CHMIELOWSKIego, GROSSMANa i WĘGRZYNOWSKA [2]. Adaptację taką uzyskano przez wprowadzanie w odstępach 3 do 4-dniowych progresywnie rosnących dawek czystych związków fenolowych.

W początkowym okresie adaptacji można było spodziewać się występowania małej ilości drobnoustrojów przystosowanych do rozkładu związków fenolowych. Szybkość wzrostu tych bakterii jest zwykle mała [9]. Po wprowadzeniu sumarycznej porcji 1000 mg/l substratów fenolowych należało przerywać dozowanie fenoli na okres 10 do 16 dni (rys. 1, 2 i 3), aby cała ilość doprowadzanego substratu mogła przefermentować. Po uzyskaniu przemiany wprowadzonych związków fenolowych w

gaz fermentacyjny, można było ponownie dozować wzrastające dawki fenoli. Dochodziły one do porcji wywołującej w środowisku stężenie około 1000 mg/l fenolu (rys. 1, 2 i 3).

Osiągnięcie należytej aklimatyzacji środowiska fermentacyjnego do rozkładu czystych substratów fenolowych wyrażało się zdolnością prawie całkowitego zgazowania wprowadzanych porcji związków fenolowych (Tablica II). W tym stadium można było przystępować do wtórnej adaptacji układu do fenoli wód odpadowych.

Można było przewidzieć, że wody fenolowe z syntezy fenolu będą szczególnie łatwo podlegały adaptowanej fermentacji metanowej. Wody te powstają w procesie alkalicznej hydrolizy chlorobenzenu. Głównym produktem tej hydrolizy jest fenol oraz eter dwufenylowy, który powstaje w ilości 8 do 9%. W masie poreakcyjnej występują również niewielkie ilości orto- i para-fenylofenoli. Po zakwaszeniu środowiska przeprowadza się regenerację fenolu drogą destylacji lub ekstrakcji. W omawianym przypadku regenerację fenolu prowadzono metodą ekstrakcji eterem dwufenylowym. Fenolowe wody poprodukcyjne z tego procesu zawierają tylko niewielkie ilości zanieczyszczeń, które mogłyby utrudniać fermentację fenolu - głównego składnika organicznego tych wód.

Badania nad fermentacją fenolu z wód fenolowych z syntezy rozpoczęto w pierwszej serii (Seria A) od wód odpadowych po ekstrakcyjnym odzysku fenolu (Tablica I). Wprowadzona porcja 260 ml/l wywoła w środowisku fermentacyjnym stężenie około 220 mg/l fenolu. Porcja ta ulegała zgazowaniu w około 80% w ciągu trzech dni (Tablica II). Już te badania wstępne wykazały, że fenol wód fenolowych z syntezy może służyć jako substrat fermentacji. Jednak wody odpadowe po ekstrakcyjnym odzysku fenolu zawierają zbyt mało fenolu dla sprawnego przebiegu procesu fermentacji. Szybkość fermentacji należycie zaadaptowanego środowiska wynosiła około 300 mg fenolu na litr objętości czynnej masy fermentacyjnej na dobę (rys. 1, 2, 3). W przypadku wód fenolowych po ekstrakcyjnym odzysku fenolu, które zawierają poniżej 1000 mg/l fenolu (Tablica I) w celu utrzymania należytej wydajności procesu należałoby do komór wprowadzać 450 do 500 ml tych wód na 1 litr masy fermentacyjnej na dobę. Wywoływałoby to stężenie około 300 mg/l fenolu w środowisku. Ponieważ czas generacji bakterii metanowej wynosi około 7 dni [9], środowisko fermentacyjne można bez zaburzeń i nadmiernego rozcieńczenia mikrobiologicznego zwięk-

szać tylko o około 10% objętości masy fermentacyjnej na dobę. Szybkość wzrostu bakterii metanowych narzuca tu graniczne, maksymalne rozcieńczenie substratu. Codzienne wprowadzanie 45 do 50% objętości cieczy pozbawionej bakterii musiałoby doprowadzić do rozcieńczania kultury bakteryjnej i zahamowania procesu fermentacyjnego. Ogranicza to zastosowanie fermentacji metanowej do biochemicznego unieszkodliwiania wód fenolowych o stężeniu fenoli mniejszym od kilku tysięcy mg/l.

Dalsze badania nad fermentacją fenolu z wód z syntezy fenolu przeprowadzono z wodami pobranymi przed ekstrakcyjnym odzyskiem fenolu. Zawierały one znacznie wyższe stężenia tego związku wynoszące około 17000 mg/l (Tablica I). Kilkakrotnie wprowadzane porcje tych wód fenolowych dawały stężenie fenolu 1000 mg/l w środowisku. Porcje te ulegały zgazowaniu w ciągu 3 do 4 dni. Towarzyszyła temu przemiana w gaz fermentacyjny około 90% dawkowanego substratu (rys. 1, tablica II). Analiza środowiska fermentacyjnego wykonana po tych próbach fermentacyjnych wykazała tylko obecność fenolu w stężeniu kilkudziesięciu mg/l. Potwierdziło to niemal całkowitą beztlenową degradację tego związku i wskazało na możliwość biochemicznego oczyszczenia tych wód fenolowych metodą fermentacji metanowej.

Ciekawe wydawały się próby fermentacji metanowej wód fenolowych z chemicznej przeróbki węgla: wód pogazowych z czadnic oraz wód z procesu koksowania węgla. W przypadku tych wód należało się liczyć ze szczególnie złożonym składem fenoli, zasad aromatycznych, kwasów organicznych i związków nieorganicznych [6, 7]. Wśród fenoli należało spodziewać się obecności fermentującego fenolu i p-krezolu, ale również wielu innych fenoli niefermentujących lub nawet hamujących fermentację metanową [5]. Oprócz cyjanków [4] niezdefiniowany w większości przypadków był wpływ związków towarzyszących fenolom w tych wodach - na proces fermentacji beztlenowej. Wskutek różnych stosunków fenoli jedno i wielowodorotlenowych w generatorowych i koksowniczych wodach fenolowych można było spodziewać się pewnych różnic w fermentacyjnych własnościach tych wód.

Obserwacje nad możliwością aklimatyzacji środowiska fermentacji metanowej do rozkładu fenoli z fenolowych wód generatorowych przeprowadzono w dwu seriach, które dały zbliżone wyniki. W jednej serii tych badań (Seria C) do środowiska przystosowanego do rozkładu czystego fenolu wpro-

wadzano progresywnie rosnące dawki fenolowych wód generatorowych wywołujące w środowisku stężenie fenoli ogólnych od 500 do 900 mg/l (rys. 2). Wprowadzone dawki fenoli ulegały zgazowaniu w ciągu 3 do 4 dni, przy czym uzyskiwano ilości gazu wynoszące średnio 65% ilości obliczonej stechiometrycznie (Tablica II). Analiza środowiska fermentującego przeprowadzona po zakończeniu doświadczenia wykazała pozostałość kilkuset miligramów na litr fenoli ogólnych z sumarycznej porcji wprowadzonych fenoli 2100 mg/l (Tablica III).

Badania nad beztlenową degradacją fenoli z fenolowych wód koksowniczych przeprowadzano również w kilku seriach. W jednej z serii doświadczeń (Seria E) środowisko było przystosowane do rozkładu czystego fenolu. Wprowadzane porcje związków fenolowych z wód koksowniczych ulegały zgazowaniu w około 50% w czasie 3 do 4 dni fermentacji (rys. 3, tablica II). Końcowa analiza pozostałości pofermentacyjnej wykazała obecność około 50% wprowadzonych związków fenolowych i innych połączeń oznaczanych bromometrycznie (Tablica III).

Rozkład fenoli niektórych fenolowych wód poprodukcyjnych drogą fermentacji metanowej, wstępnie adaptowanej do rozkładu czystego fenolu zachęcił do przeprowadzenia prób nad możliwością bezpośredniego przystosowania drobnoustrojów fermentacji metanowej do rozkładu fenoli z fenolowych wód z chemicznej przeróbki węgla. W serii badań fenolowych wód generatorowych (Seria G) oraz fenolowych wód koksowniczych (Seria H) - dozowano progresywnie rosnące dawki tych wód bez aklimatyzacji wstępnej. Wywoływało to w środowisku fermentacyjnym stężenie 100 do 500 mg/l fenoli ogólnych. Nie stwierdzono jednak wyraźnej fermentacji w komorach w ten sposób obciążanych fenolowymi wodami odpadowymi. Uzyskiwane ilości gazu były mniejsze lub współmierne z ilościami gazu wykazywanymi przez komory kontrolne.

Z przeprowadzonych badań wynika, że nie udało się uzyskać bezpośredniego przystosowania środowiska fermentacji metanowej do rozkładu fenoli zawartych w fenolowych wodach z chemicznej przeróbki węgla. Można było natomiast uzyskać taką adaptację środowiska fermentacji metanowej do biochemicznego rozkładu fenoli z wód fenolowych drogą pośrednią. Polega ona na wstępnym przystosowaniu środowiska do degradacji czystych substratów fenolowych, a następnie do fenoli z fenolowych wód poprodukcyjnych.

W niniejszej pracy najlepsze efekty dała fermentacja metanowa fenoli wód poprodukcyjnych z syntezy fenolu. Wody te zawierały wyłącznie fermentujący fenol - inne zaś zanieczyszczenia występowały w małych stężeniach i nie wpływały w sposób ujemny na przebieg fermentacji (rys. 1).

We wszystkich seriach doświadczeń z odpadowymi wodami fenolowymi lepsze efekty degradacji obserwowano dla pierwszych porcji dozowanych wód (rys. 1, 2, 3). Objawiał się przemianą większej części wprowadzanych substratów fenolowych w gaz fermentacyjny. Można to było tłumaczyć w doświadczeniach prowadzonych w sposób periodyczny nagromadzaniem się w środowisku fermentacyjnym fenoli niefermentujących oraz innych zanieczyszczeń towarzyszących. Związki te działały niekorzystnie na drobnoustroje fermentacji metanowej i hamowały proces degradacyjny.

Dalsze badania nad fermentacją metanową odpadowych wód fenolowych powinny pójść w kierunku zbadania warunków fermentacji ciągłej. W tych warunkach można spodziewać się wytworzenia określonej równowagi dynamicznej w środowisku pomiędzy wprowadzanymi w sposób ciągły porcjami fenoli fermentujących i stężeniem fenoli niefermentujących oraz zanieczyszczeń towarzyszących. W warunkach fermentacji ciągłej można spodziewać się lepszej przemiany fenoli w gaz fermentacyjny - lepszego biochemicznego oczyszczenia tych wód. Badania nad fermentacją w warunkach ciągłych będą mogły wykazać rzeczywistą przydatność biochemicznego oczyszczania wód fenolowych metodą fermentacji metanowej w praktyce technologicznej. Można jednak stwierdzić, że wyniki tych badań wstępnych potwierdziły wcześniejsze przypuszczenia CHMIELOWSKIego, GROSSMANa i ŁABUŻEK [5], że fermentacja metanowa może służyć jako metoda biochemicznego oczyszczania niektórych fenolowych wód poprodukcyjnych po należytym wpracowaniu i adaptacji.

STRESZCZENIE

Badano możliwość przystosowania fermentacji metanowej do beztlenowej degradacji fenoli z odpadowych wód fenolowych. Badaniu poddano fenolowe wody poprodukcyjne z syntezy fenolu oraz odpadowe wody fenolowe z procesów chemicznej przeróbki węgla: pogazowe wody generatorowe i koksownicze.

W próbach prowadzonych metodą periodyczną stwierdzono, że w środowisku fermentacyjnym wstępnie przystosowanym do rozkładu czystego fenolu można wywołać degradację i zgazowanie fenoli odpadowych wód fenolowych. Przemianie w gaz fermentacyjny ulegało około 90% fenoli występujących w wodach odpadowych z syntezy fenolu. Pogazowe wody z chemicznej przeróbki węgla ulegały uwolnieniu od 50% fenoli w procesie adaptowanej fermentacji metanowej.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają przewidywać, że fermentacja metanowa mogłaby służyć jako proces biochemicznego oczyszczania niektórych wód fenolowych, które zawierają fenole fermentujące. Celowe jednak wydaje się zbadanie procesu fermentacyjnego w warunkach metody ciągłej.

Politechnika Śląska
Katedra Technologii Wody i Ścieków

LITERATURA

[1] CHMIELOWSKI J., GROSSMAN A.: "Degradation du phénol et des substances phénoliques par la fermentation methanique" - XXXV Międzynarodowy Kongres Chemii Przemysłowej, Warszawa 1964 - Chemie et Industrie 92, (z. 3 bis) 145 (1964).

[2] CHMIELOWSKI J., GROSSMAN A. i WĘGRZYNOWSKA J.: "Rozkład fenolu w fermentacji metanowej" - Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej - Inżynieria Sanitarna 6, 31 (1964).

[3] TARVIN D. i BUSWELL A.M.: "The Methane Fermentation of Organic Acids and Carbohydrates" - J. Amer. Chem. Soc. 56, 1751 (1934).

[4] NOACK W. i JENDREYKO H.: "Einfluss von Kalciumcyanid im Frischschlam auf die Schlamfaulung" - Technisch--Wissenschaftliche Mitteilungen 2, 59 (1960).

[5] CHMIELOWSKI J., GROSSMAN A. i ŁABUŻEK S.: "Biochemiczny rozkład niektórych fenoli w fermentacji metanowej" - Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej - Inżynieria Sanitarna 8, 97 (1964).

[6] BLACKBURN W.H., BARKER L. i CATCHEPOLE J.R.: "An Investigation into the Composition of Ammoniacal Liquor" - The Gas Council, Research Communication GC 17 29 (1954).

[7] BIERNACKI K.: "Ścieki fenolowe" - Budownictwo i Architektura, Warszawa (1957).

[8] CHMIELOWSKI J., SIMPSON J.R. i ISAAC P.C.G.: "Use of Gas Chromatography in Sludge Digestion" - Sew. Ind. Wastes 31, 1237 (1959).

[9] CHMIELOWSKI J.: "Kinetyka i mechanizm fermentacji metanowej - Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej - Chemia nr 17, Gliwice (1963).

[10] ŁURIE J.J., RYBNIKOWA A.J.: "Chimiczieskij analiz proizwodstwiennych stocznych wod" - Goschimzdat, Moskwa (1958).

[11] STANDARD METHODS for the Examination of Water, Sevage and Industrial Wastes, wyd. 10, Amer. Publ. Health Assn. New York (1955).

[12] BUSWELL A.M., HATFIELD W.D.: "Anaerobic Fermentations" Ilionis State Water Survey Bull. No 32 (1939).

[13] BUSWELL A.M.: "Fermentations in Waste Treatments "w" Industrial Fermentations" t. II, Chemical Pub., New York (1954).

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МЕТАНОВОГО БРОЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Р е з ю м е

Была исследована возможность акклиматизации метанового брожения для анаэробной деградации фенолов из фенольных сточных вод. Исследованию подвергались фенольные сточные воды из синтезиса фенола и фенольные сточные воды из процессов химической переработки угля: воды из коксохимических заводов и производства генераторного газа.

На основании исследований, проведенных периодическим методом, констатировано, что в среде брожения предварительно акклиматизованной для деградации чистого фенола можно вызвать деградацию и газификацию фенолов фенольных сточных вод. Превращению в ферментационный газ подвергалось около 90% фенолов, выступающих в сточных водах из синтеза фенола. Сточные воды из химической переработки угля освобождались от 50% фенола в процессе адаптированного метанового брожения.

Результаты проведенных исследований позволяют предполагать, что метановое брожение могло бы служить в качестве биохимического процесса очистки некоторых фенольных сточных вод, содержащих фенолы, разлагающиеся в анаэробном брожении. Целесообразным, однако, кажется исследование этого процесса брожения в условиях непрерывного метода.

Силезский политехнический институт
Кафедра технологии воды и сточных вод

PRELIMINARY TRIALS ON THE METHANE FERMENTATION OF SOME PHENOLIC WASTE WATERS

S u m m a r y

The acclimation of the methane fermentation process to the anaerobic degradation of phenols of the phenolic waste waters has been investigated. These trials concerned with the waste waters from the phenol synthesis process and from the chemical utilization of coal: aquenous effluent from the coke - oven industry and the spent liquor from gas works.

The studies were carried out in batch conditions. It was found that the fermentation envirenment primarily acclimated to the degradation of pure phenol, was able to decomposition and gasification of some phenols of the phenolic waste waters. About 90 per cent of phenolics occurring in waste waters from the process of phenol synthesis were converted to the fermentation gas. In this acclimated methane fermentation about 50 per cent of phenolics of the waste waters from coal carbonization were decomposed.

The results of the performed investigations showed that the methane fermentation could serve as the suitable biochemical purification process of some phenolic waste waters which contain the fermenting phenols. Is seems necessary, however, to investigate this fermentation process in continuous conditions.

Silesian Technical University
Laboratory of Water and Waste Waters Technology