ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.47 Nr kol. 1537

Jolanta BOHDZIEWICZ[1], Ewa SROKA[1], Małgorzata KOWALSKA[1]

MEMBRANY ENZYMATYCZNE W OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW KOKSOWNICZYCH

Streszczenie. Przeprowadzone badania miały na celu określenie możliwości biodegradacji fenolu i cyjanku przez zespół enzymów, wyizolowanych ze szczepów bakterii Pseudomonas sp., unieruchomionych na polisulfonowych membranach ultrafiltracyjnych modyfikowanych alkoholem metylowym i hydrochinonem. Uzyskany w bioreaktorze membranowym stopień biodegradacji tych związków zawartych w ściekach koksowniczych był na tyle wysoki, że można je było bezpośrednio odprowadzić do biologicznej oczyszczalni ścieków bez wstępnego podczyszczania chemicznego.

ENZYMATIC MEMBRANES IN THE TREATMENT OF COKE PLANT WASTEWATERS

Summary. The main objective of the carried out investigation studies was to determine the biodegradation possibility of phenol and cyanide by a group of enzymes isolated from the bacterial strain Pseudomonas sp., immobilized on polysulphone ultrafiltration membranes modified with methanol and hydroquinone. The biodegradation of these compounds, present in coke plant wastewaters, was of such a high level that they could be directly passed to the biological treatment plant without their chemical pretreatment

1. Wprowadzenie

Jednymi z najbardziej uciążliwych ścieków przemysłowych są wody odpadowe powstające w koksowniach w procesie koksowania i upłynniania węgla. Zawierają one w swoim składzie wiele toksycznych związków chemicznych, między innymi fenol i jego pochodne oraz pochodne azotu (amoniak, cyjanki, rodanki) [1].

[1] Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Akademicka 2a, 44-100 Gliwice, e-mail: jolaboh@polsl.gliwice.pl

Obecnie proces detoksykacji tych ścieków prowadzi się wielostopniowo. W pierwszym etapie oczyszczania usuwane są zanieczyszczenia mechaniczne, dalej następuje wstępne odfenolowanie i usunięcie amoniaku, a w końcowej fazie podczyszczone ścieki odprowadzane są do oczyszczalni biologicznej. Tam proces biodegradacji zawartych w nich ksenobiotyków przebiega bez zakłóceń, jeżeli ich stężenia nie przekraczają wartości dopuszczalnych, powyżej których rozwój mikroorganizmów osadu czynnego jest hamowany. Ponieważ jednak ścieki poddawane biologicznemu oczyszczaniu charakteryzują się najczęściej zbyt wysokimi stężeniami fenolu i cyjanku, podjęto badania mające na celu określenie możliwości ich wstępnego podczyszczania w reaktorze z membranami enzymatycznymi. Takie rozwiązanie pozwoliłoby w przyszłości zapobiec konieczności stosowania chemicznej destrukcji wspomnianych ksenobiotyków lub rozcieńczania koksowniczych wód odpadowych ściekami komunalnymi, przed ich skierowaniem do oczyszczalni biologicznej.

2. Część eksperymentalna

2.1. Aparatura

Charakterystykę membran polisulfonowych i katalitycznych wyznaczono w reaktorze, którym było urządzenie ultrafiltracyjne firmy NUCLEOPORE typ S-76-400, o pojemności 400 cm^3 i powierzchni membrany płaskiej 38,5 cm^2. Układ pracował w systemie przepływu jednokierunkowego.

Oczyszczanie ścieków koksowniczych realizowano w reaktorze firmy OSMONICS wyposażonym w membrany płytowo-ramowe o powierzchni 155 cm^2. Układ pracował w systemie przepływu krzyżowego.

2.2. Metodyka badań

2.2.1. Obiekt badań

Badania efektywności biodegradacji fenolu i cyjanków przeprowadzano na ściekach rzeczywistych z Zakładów Koksowniczych im. Powstańców Śląskich w Zdzieszowicach (pH=5,9, sucha masa: 6,4 mg/dm^3, stężenie fenolu: 374 mg/dm^3, stężenie cyjanku: 3,9 mg/dm^3).

2.2.2. Membrany enzymatyczne

W badaniach w formie nośników unieruchamianych enzymów zastosowano płaskie ultrafiltracyjne membrany z polisulfonu P-3500, produkowanego przez Union Carbide (USA).

Składy roztworów błonotwórczych oraz warunki preparowania membran zestawiono w tabeli 1.

Aby na hydrofobowych membranach polisulfonowych unieruchomić enzym, należało poddać je wstępnej hydrofilizacji, modyfikując je wstępnie alkoholem metylowym, a następnie hydrochinonem.

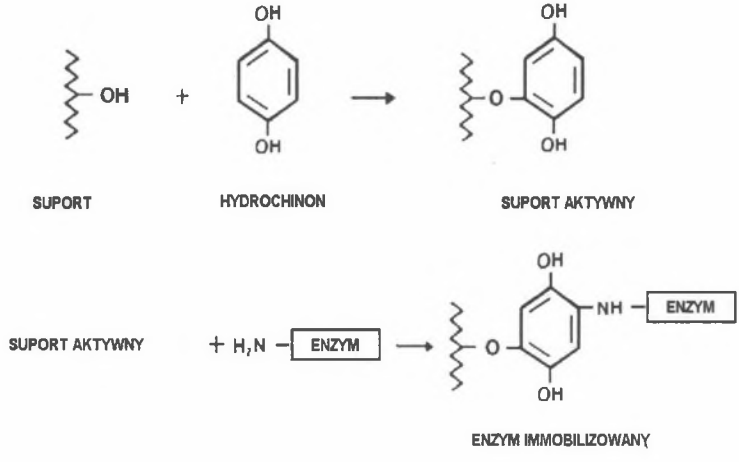
Proces hydrofilizacji obojętnych suportów polegał na ich wstępnym wysuszeniu, a następnie kondycjonowaniu w 50% roztworze metanolu [2]. Przez tak przygotowane membrany filtrowano w pierwszej fazie wodny roztwór hydrochinonu, a następnie buforowy roztwór białka aktywnego (bufor fosforanowy o pH=7).

Tabela 1

Skład roztworów błonotwórczych oraz warunki preparowania suportów polisulfonowych, na których immobilizowano enzymy

Symbol membrany	Stężenie polimeru w r-rze błonotwórczym [%] wag.	Rodzaj rozpuszczalnika	Warunki preparowania membran
PSf-8	8	DMF	Temp. r-ru błonotwórczego: 291–293 K Czas odparowania rozpuszczalnika: 5 s Czynnik żelujący: woda Czas żelowania: 600 s Temperatura żelowania: 277–280 K Grubość wylanego filmu: 0,2 mm
PSf-9	9		
PSf-12	12		

Schemat wytwarzania membran enzymatycznych przedstawiono poniżej.



Aktywność membran enzymatycznych określano filtrując przez nie w temperaturze 293K w czasie 10 minut modelowe ścieki fenolowo-cyjankowe o stężeniu 1 mmol fenolu/dm^3 i 1 mmol cyjanku/dm^3, wyznaczając stężenie rozłożonych w tym czasie ksenobiotyków.

Dla membran enzymatycznych, podobnie jak i dla obojętnych suportów polisulfonowych, wyznaczono objętościowy strumień permeatu (J_V) oraz określono stopień biodegradacji fenolu i cyjanków (B_d).

2.2.3. Biodegradacja fenolu i cyjanku w ściekach koksowniczych

Efektywność procesu oceniono na podstawie wielkości objętościowego strumienia permeatu i stopnia usunięcia ksenobiotyków. Zastosowano następujące parametry operacyjne ultrafiltracji, a mianowicie: ciśnienie transmembranowe wynosiło 0,15 MPa, natomiast liniowa prędkość przepływu filtrowanego medium nad powierzchnią membrany 1,25 m/s.

Stężenie fenolu i cyjanków w roztworach modelowych i ściekach oznaczano metodą kolorymetryczną. W przypadku fenolu wykorzystano barwną reakcję ze zdwuazowaną paranitroaniliną, natomiast dla cyjanku barwną reakcję chlorocyjanianu, który powstaje pod wpływem działania chloraminy T na cyjanek z pirydyną i kwasem barbiturowym [3]. Stężenie białka oznaczono kolorymetryczną metodą Bradforda, polegającą na barwnej reakcji białka z odczynnikiem Bio-Rad-Protein-Assy [3].

3. Wyniki badań i ich omówienie

3.1. Obojętne membrany polisulfonowe spełniające rolę nośnika biokatalizatora

Charakterystykę właściwości transportowych membran polisulfonowych zilustrowano na rys.1.

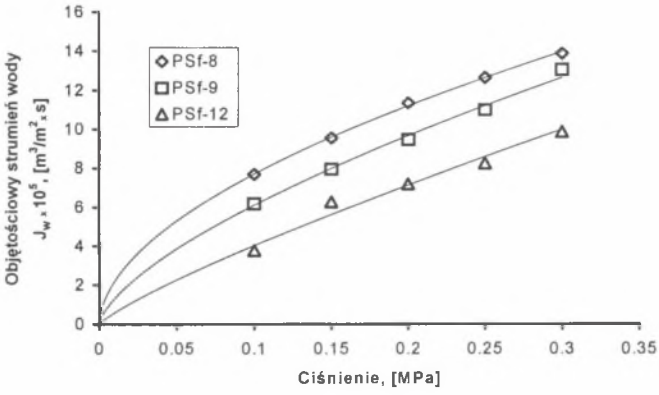
Stwierdzono, że w przypadku membrany najbardziej zwartej PSf-12 objętościowy strumień wody był ok. 40% niższy w porównaniu ze strumieniem uzyskanym dla membrany PSf-8 o najbardziej otwartej strukturze. Przy ciśnieniu transmembranowym 0,3 MPa objętościowe strumienie wody wynosiły odpowiednio $9{,}9\times10^{-5}$ $m^3/m^2\times s$, i $13{,}85\times10^{-5}$ $m^3/m^2\times s$.

Otrzymane zależności objętościowych strumieni wody od stosowanych ciśnień transmembranowych miały charakter funkcji potęgowych i przedstawiały się następująco:

PSf-8 $J_w = 2{,}67\times10^{-4}\times\Delta P^{0{,}5411}$ (wsp. korelacji - 0,9995)

PSf-9 $J_w = 2{,}81\times10^{-4}\times\Delta P^{0{,}6634}$ (wsp. korelacji - 0,9969)

PSf-12 $J_w = 2{,}69\times10^{-4}\times\Delta P^{0{,}8275}$ (wsp. korelacji - 0,9827)



Rys. 1. Zależność objętościowego strumienia wody od ciśnienia transmembranowego dla membran polisulfonowych o różnej zwartości struktury

Fig. 1. Dependence of volumetric water flux on transmembrane pressure for polysulphone membranes of different density

3.2. Modyfikacja membran polisulfonowych

3.2.1. Hydrofilizacja suportów polisulfonowych

Membrany polisulfonowe po wysuszeniu posiadały właściwości folii nieprzepuszczalnych, natomiast po ich modyfikacji alkoholem metylowym charakteryzowały się zdecydowanie niższym strumieniem wody w porównaniu z membranami o tej samej zawartości polimeru, ale niemodyfikowanymi.

Membranę PSf-8h (membrana hydrolizowana o zawartości 8% wag. polimeru) charakteryzował strumień wody niższy w porównaniu z PSf-8 o 16%, dla PSf-9h o 35%, a w przypadku membrany PSf-12h o 32%. Dla ciśnienia transmembranowego 0,3 MPa wydajności na wodę omawianych membran hydrofilizowanych wynosiły odpowiednio: $11{,}89\times10^{-5}$ $m^3/m^2\times s$, $9{,}60\times10^{-5}$ $m^3/m^2\times s$ i $7{,}45\times10^{-5}$ $m^3/m^2\times s$.

Zależności objętościowego strumienia wody od ciśnienia transmembranowego dla tych membran miały, podobnie jak dla membran niemodyfikowanych, charakter funkcji potęgowych.

3.2.2. Modyfikacja chemiczna hydrofilizowanych membran polisulfonowych

Membrany polisulfonowe hydrofilizowane 50% roztworem alkoholu metylowego poddawano następnie modyfikacji chemicznej wodnymi roztworami hydrochinonu o stężeniach: 2,5% wag., 5% wag. i 7,5% wag.

Proces modyfikacji polegał na filtrowaniu przez nie 100 cm^3 roztworu hydrochinonu pod ciśnieniem 0,05 MPa. Na tak przygotowanych suportach unieruchamiano białka aktywne.

3.2.3. Wyznaczanie aktywności fenolowej i cyjankowej membran enzymatycznych

Proces immobilizacji enzymów prowadzano na membranach hydrofilizowanych alkoholem metylowym oraz zmodyfikowanych hydrochinonem. Filtrowano przez nie pod ciśnieniem 0,05 MPa buforowy roztwór biokatalizatora o stężeniu białka 40 mg/100 cm^3. Następnie membrany płukano buforem fosforanowym w celu usunięcia białka nie związanego w sposób trwały z suportem polimerowym. Aktywności enzymatyczne wytwarzanych membran zestawiono w tabeli 2.

Nie zaobserwowano znacznego wpływu stężenia hydrochinonu na aktywność enzymatyczną oraz wydajność membran enzymatycznych. Membrana PSf-9E(H) charakteryzowała się większym o 40% strumieniem permeatu w porównaniu z membraną PSf-12E(H). Objętościowe strumienie permeatów przy ciśnieniu filtracji wynoszącym 0,3 MPa kształtowały się odpowiednio na poziomie $7{,}38\times10^{-5}$ $m^3/m^2\times s$ i $5{,}25\times10^{-5}$ $m^3/m^2\times s$. Natomiast ich aktywności fenolowa i cyjankowa różniły się odpowiednio o 5,2%-5,6% oraz 10,1%-10,4%.

Ten fakt zadecydował, że w dalszych badaniach zastosowano membranę enzymatyczną PSf-9E(H) modyfikowaną 5% wag. roztworem hydrochinonu.

3.3. Określenie dynamiki procesu biodegradacji ksenobiotyków zawartych w ściekach rzeczywistych

Ostatnim etapem pracy było określenie dynamiki procesu rozkładu fenolu i cyjanków w rzeczywistych ściekach koksowniczych.

Podczas procesu ultrafiltracji zaobserwowano 20% spadek objętościowego strumienia permeatu. Po 9 godzinach prowadzenie filtracji ciśnieniowej jego wartość końcowa wynosiła $1{,}79\times10^{-5}$ $m^3/m^2\times s$.

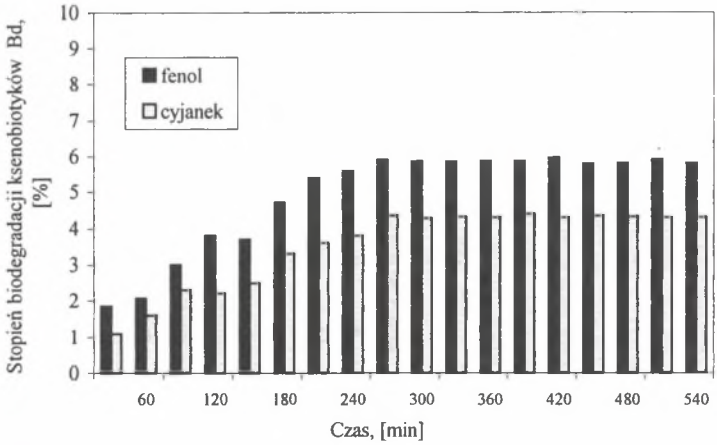
Zmianę stopni biodegradacji fenolu i cyjanku w czasie ilustruje rysunek 2. W początkowym etapie procesu wielkości stopni biodegradacji obu ksenobiotyków nieznacznie rosły, jednak po upływie 270 min przyjęły wartości stałe, co świadczy o tym, że membrana nie zmieniała aktywności katalitycznej.

Tabela 2

Aktywność fenolowa i cyjankowa polisulfonowych membran enzymatycznych modyfikowanych alkoholem metylowym i hydrochinonem

Symbol membrany	Stężenie roztworu hydrochinonu(H) [% wag.]	Ilość immobizowanego białka [mg]	Aktywność fenolowa [mmol fenolu/10 min/cm^2 pow. membrany] $\times 10^2$	Aktywność cyjankowa [mmol cyjanku/10 min/cm^2 pow. membrany] $\times 10^3$
PSf-8E(H)	2,5	20,1	3,95	1,14
PSf-8E(H)	5,0	22,4	4,43	1,27
PSf-8E(H)	7,5	22,3	4,43	1,26
PSf-9E(H)	2,5	22,4	4,53	1,32
PSf-9E(H)	5,0	26,3	5,19	1,44
PSf-9E(H)	7,5	26,7	5,21	1,49
PSf-12E(H)	5,0	28,3	5,46	1,59
PSf-12E(H)	7,5	28,6	5,52	1,64

W każdych kolejnych 30 min filtracji stopień biodegradacji fenolu wynosił około 5,8%, natomiast cyjanku 4,3%. Po 9 godzinach ultrafiltracji biodegradacji uległo 88,0% fenolu i 62,6% cyjanków. Końcowe stężenia ksenobiotyków w oczyszczonych ściekach wynosiły: fenolu - 42,4 mg/dm^3 i cyjanku - 1,40 mg/dm^3, co pozwalało na odprowadzenie ścieków do biologicznej oczyszczalni.



Rys. 2. Zależność stopnia biodegradacji fenolu i cyjanku w ściekach koksowniczych od czasu prowadzenia procesu ultrafiltracji

Fig. 2. Dependence of biodegradation level of phenol and cyanide in coke wastewaters on the duration of ultrafiltration process

4. Podsumowanie

Otrzymane wyniki wskazują na możliwość skutecznego podczyszczania ścieków koksowniczych w bioreaktorze membranowym przed ich odprowadzeniem na oczyszczalnię biologiczną. Zastosowanie w reaktorze modyfikowanej membrany polisulfonowej pozwoliło na 88% biodegradację fenolu (47,0 mg/dm^3) i 63% usunięcie cyjanku (1,1 mg/dm^3). Najefektywniejszą z przebadanych membran enzymatycznych okazała się membrana o 9% wag. zawartości polimeru zmodyfikowana wstępnie 50% obj. roztworem alkoholu metylowego, a następnie 5% wag. roztworem hydrochinonu. Nie zmieniała ona aktywności katalitycznej w procesie ultrafiltracji ścieków koksowniczych.

Literatura

1. Meinck F., Stoff H.: Ścieki przemysłowe, Arkady, Warszawa 1975.
2. Poźniak G., Sokołowski A., Bryjak M.: Hydrofilizacja membran polisulfonowych, Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska", Szczyrk 1999.
3. Kowalska M., Bodzek M., Bohdziewicz J.: Biodegradation of phenols and cyanides using membranes with immobilized microorganisms, Process Biochemistry, 1998, 332, 189-197.

Abstract

Investigation studies were carried out, aiming to elaborate a pretreatment method of coke wastewaters at the place of their generation, before passing them to a biological treatment plant. The most arduous effluents present in these wastewaters are phenol and cyanide, which due to their high concentrations, hamper the development of microorganisms of the activated sludge.

The biodegradation of the mentioned xenobiotics was attempted in a bioreactor equipped with a catalytic membrane. An immobilization method was worked out, on flat hydrophobic polysulphole membranes, of a group of enzymes isolated from the bacterial strain Pseudomonas sp., which decomposes phenol and cyanide.

The produced polymeric supports differed in their structures since they contained 8% by weight, 9% by weight and 12% by weight of polysulphone in the film-forming solution (Table 1).

In order to chemically immobilize the biocatalyst on the surface of hydrophobic polysulphone membranes, they were subjected to initial hydrophilization , modifying them first with the solution of methanol (50% by volume) and then with the solutions of hydroquinone of different concentrations (2.5% by weight – 7% by weight) (Table 2). The most advantageous from among the prepared membranes turned out to be the enzymatic membrane with 9% by weight content of polysulphone, modified with 50% by volume solution of methanol and 5% by weight solution of hydrochinon. That membrane was applied in the ultrafiltration process of biodegradation of phenol and cyanide present in coke wastewaters from the Coking Plant in Zdzieszowice.

The process was carried out under the pressure of 0.15MPa and with linear velocity of the wastewater under the surface of the membrane 1.25 m/s. After 9 hours of ultrafiltration, the volumetric permeate flux dropped by 20% and stabilized at the level 1.8x10-5 m^3/xs. Over that time period, 88% of phenol and 63% of cyanide was biodegraded, and the final concentration of these compounds in the pretreated wastewaters was respectively 47.0 mg/dm^3 and 1.1 mg/dm^3. In the course of the operation of the membrane bioreactor the catalytic activity of the membrane after 270 minutes did not change.

The treatment level of coke wastewaters in the discussed system made it possible to pass them directly to the biological treatment plant without chemical pretreatment and without diluting them with municipal wastewaters.