

Otrzymywanie etanolu w bioreaktorze membranowym

Marek Gryta

Antoni Waldemar Morawski

Zakład Technologii Wody i Ochrony Atmosfery

Instytut Technologii Nieorganicznej

Politechnika Szczecińska

Szczecin

1. Wprowadzenie

Fermentacja należy do najstarszych procesów biotechnologicznych. Jej zalety i atrakcyjność sprawiają, że jest ona nadal ciągle badana i rozwijana. Jednym z głównych kierunków zastosowania procesów fermentacyjnych jest otrzymywanie etanolu z biosurowców. Tradycyjnie ich fermentację prowadzi się w reaktorach okresowych, otrzymując roztwór pofermentacyjny o stężeniu 7-12% etanolu. Produkty wytwarzane w procesie fermentacji są jednocześnie jej inhibitorami i stąd, wraz ze wzrostem stężenia etanolu w brzeczce zmniejsza się szybkość biokonwersji (1). Dla szczepów gorzelnicznych drożdży *Saccharomyces cerevisiae* znaczne ograniczenie ich wzrostu obserwuje się od stężenia 8% etanolu w brzeczce (2). Selektywne wydzielanie z fermentującego podłoża tworzących się metabolitów pozwala utrzymać dobre warunki przebiegu procesu fermentacji i zwiększyć produktywność bioreaktora. Najczęściej do wydzielania z brzeczki tworzącego się alkoholu stosuje się:

- fermentację próżniową, która umożliwia ciągle oddestylowywanie etanolu przez zastosowanie obniżonego ciśnienia i temperatury nieszkodliwej dla rozwoju drożdży (np. 35°C i 53,2 hPa) (1,3);
- fermentację połączoną z ekstrakcją, gdzie etanol jest usuwany z układu za pomocą selektywnego rozpuszczalnika (4-6);
- fermentację połączoną z separacją membranową, gdzie powstające toksyczne metabolity usuwane są z brzeczki dzięki selektywnemu wydzielaniu przez membranę (7-9).

Ze względu na wysoką selektywność, zalety ekonomiczne oraz zachowawczość względem substancji aktywnych, procesy separacji membranowej znajdują coraz szersze zastosowanie w technologiach biochemicznych. Połączenie

reaktora biologicznego z membranowym węzłem separacyjnym prowadzi do utworzenia bioreaktora membranowego. Prowadzenie w takim reaktorze procesu fermentacji pozwala na wydzielanie z fermentującej brzeczki tworzących się metabolitów przy jednoczesnym zatrzymaniu w przestrzeni reakcyjnej drożdży i substratów. O rodzaju wyodrębnionej z brzeczki frakcji decyduje rodzaj zastosowanej techniki membranowej. W przypadku użycia technik ciśnieniowych zasadniczą rolę odgrywa rozmiar porów zastosowanych membran. Tak też mikrofiltracja (MF) pozwala zatrzymać mikroorganizmy, ultrafiltracja (UF) umożliwia wyodrębnić makrocząsteczki, a nanofiltracja (NF) zatrzymuje cząsteczki (np. Ca^{2+}). Techniki te umożliwiają immobilizację enzymu w przestrzeni reaktora, jak również zwiększenie w nim stężenia biomasy (10).

Zastosowanie membran selektywnych umożliwia w procesie perwaporacji (PV) wydzielenie z brzeczki niskocząsteczkowych, wybranych składników, jak np. etanolu. Obecnie przeważają jednak koncepcje zastosowania tej techniki membranowej do usuwania wody ze stężonych roztworów alkoholu w celu jego odwodnienia (11).

Do wydzielania etanolu z brzeczki zastosować można również destylację membranową (MD) (12). W prezentowanej pracy badano otrzymywanie etanolu przez fermentację cukru w bioreaktorze połączonym z układem do destylacji membranowej.

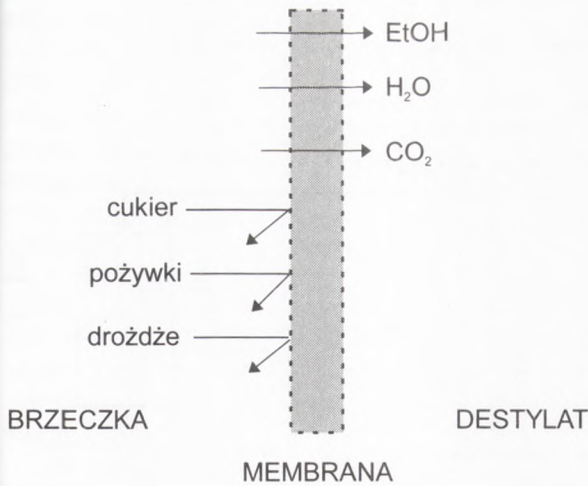
2. Destylacja membranowa

Destylacja membranowa jest operacją jednostkową, w której różnica prężności pary wynikająca z odmiennej temperatury i składu roztworów w warstwach przymembranowych, powoduje transport cząsteczek pary lotnych składników nadawy przez pory hydrofobowej, niezwilżonej membrany (13).

W procesie MD stosowane są mikroporowate membrany wykonane z polimerów hydrofobowych jak polipropylen, politetrafluoroetylen, czy poli(flourek winylidenu) (14). Warunkiem podstawowym MD jest zachowanie fazy gazowej w porach membrany w trakcie procesu. Zwilżenie membrany powoduje nieselektywny przepływ objętościowy rozdzielonych membraną roztworów i destylacja membranowa ustaje.

Mechanizm rozdziału w MD wynika z równowagi para-ciecz ustalającej się po obydwóch stronach membrany, na granicy nadawa/membrana i membrana/destylat. Roztwór zasilający (nadawa) ma z reguły w MD wyższą temperaturę od roztworu przepływającego po drugiej stronie membrany (destylat). Powoduje to, że prężność parcjalna lotnych składników układu jest wyższa po stronie nadawy, co wywołuje ich dyfuzję przez gaz wypełniający pory membrany do destylatu (15).

W przypadku destylacji membranowej wodnych roztworów substancji nie-lotnych, jak sól czy cukier, jedynym lotnym składnikiem nadawy jest woda i tylko ona jest przenoszona w postaci pary przez membranę. Pozwala to uzyskać, niezależnie od stopnia zanieczyszczenia nadawy, wodę destylowaną o przewodnictwie właściwym poniżej $1 \mu\text{S}/\text{cm}$, pozbawioną bakterii i wirusów

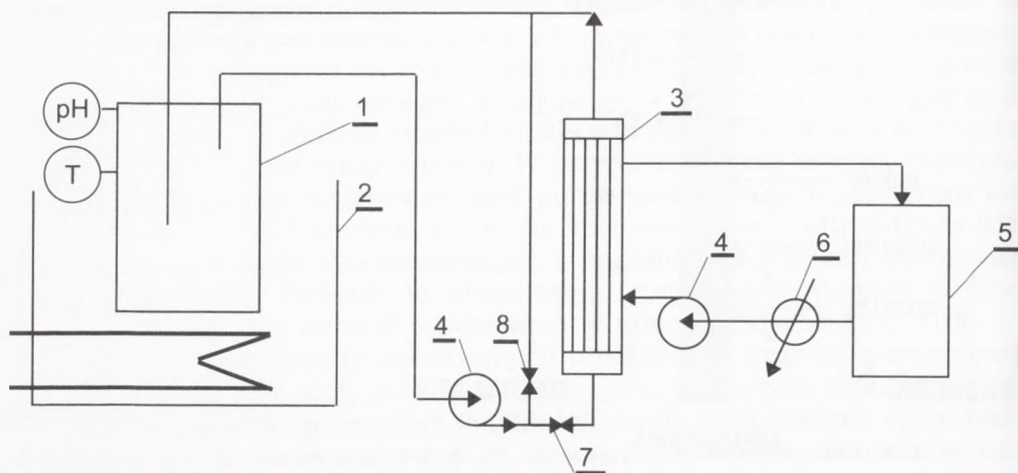


Rys. 1. Zasada rozdziału składników fermentującej brzeczki w procesie destylacji membranowej.

(16). Rozpuszczone w nadawie składniki nielotne obniżają, zgodnie z prawem Raulta, prężność pary nad roztworem. Powoduje to zmniejszenie różnicy prężności pary przez membranę i w efekcie obserwuje się zmniejszanie uzyskiwanego strumienia destylatu (wody) wraz ze wzrostem stężenia nadawy. Z tego względu w celu wyznaczenia maksymalnego strumienia destylatu w MD, możliwego do uzyskania w danych warunkach prowadzenia procesu, jako nadawę stosuje się wodę destylowaną.

W przypadku wodnych roztworów substancji lotnych będą one transportowane przez membranę razem z parą wodną. O składzie uzyskiwanego destylatu decydują w tym przypadku wartości współczynników lotności poszczególnych składników nadawy. Destylując w MD roztwór woda-etanol, przez membranę uzyska się przepływ zarówno etanolu jak i pary wodnej. Jednak w danej temperaturze lotność etanolu jest wyższa i dlatego uzyskiwany destylat wzbogacony będzie w etanol. Dla rozcieńczonych roztworów alkoholu (do 10%) możliwe jest uzyskanie destylatu o stężeniu etanolu 3-5 razy większym niż w nadawie. Dzięki temu zastosowanie bioreaktora połączonego z układem do destylacji membranowej pozwala obok usuwania szkodliwych metabolitów uzyskać wstępne zateżenie produktu.

W proponowanym rozwiązaniu ciepła fermentująca brzeczka przetłaczana jest przez moduły MD. Część uzyskanego destylatu jest schładzana i zawracana do modułów membranowych, gdzie pełni rolę kondensatora dyfundującej przez membranę pary. Zasadę przebiegającego rozdziału przedstawiono na rysunku 1. Lotne składniki brzeczki, jak woda, etanol i inne metabolity, odparowują na granicy brzeczka/membrana. Wytworzona para przepływa na drugą stronę membrany, gdzie kondensuje w strumieniu zimnego destylatu. Porowata membrana umożliwia również dyfuzję dwutlenku węgla z nasyconej nim brzeczki. Wszystkie składniki nielotne, jak cukier, pożywki i drożdże, zostają zatrzymane przez membranę i powracają do bioreaktora. Usuwanie toksycznych metabolitów powoduje, że dalsza fermentacja przebiega w ko-



Rys. 2. Schemat instalacji doświadczalnej. 1 — bioreaktor; 2 — termostat; 3 — moduł MD; 4 — pompa; 5 — zbiornik destylatu; 6 — chłodnica; 7,8 — zawory.

rzystnych warunkach. Wprowadzenie tlenu do recyrkulującego destylatu umożliwia jego dyfuzję poprzez membranę do brzeczki.

3. Materiały i metody

Badania doświadczalne fermentacji cukru z jednoczesnym wydzielaniem tworzących się lotnych produktów prowadzono w instalacji przedstawionej na rysunku 2. Bioreaktor stanowił umieszczony w termostacie zbiornik o pojemności $5,5 \text{ dm}^3$. Bioreaktor połączony był poprzez pompę z modulem do destylacji membranowej. W module zamontowano hydrofobowe polipropylenowe membrany kapilarne o średnicy $d_z/d_w = 2,6/1,8 \text{ mm}$. Porowatość całkowita membran wynosiła 73%, a średni rozmiar porów był równy $0,2 \mu\text{m}$. Nadawa (fermentująca brzeczka) przepływała wewnątrz membran. Sumaryczna wewnętrzna (robocza) powierzchnia membran była równa $0,05 \text{ m}^2$. Przestrzenią międzyrurkową modułu MD płynął destylat, schłodzony do 293°K (20°C). Przepływający przez membranę strumień permeatu (etanol + woda) wyznaczano przez pomiar przyrostu objętości destylatu. Strumień etanolu (w przeliczeniu na 100% alkohol), obliczano na podstawie pomiarów stężenia etanolu w destylacie.

W celu sterylizacji układ przed badaniami płukano 10% roztworem H_2SO_4 , a następnie wodą destylowaną. Fermentację etanolową cukru prowadzono w sposób okresowy. Roztwór fermentujący sporządzano wlewając 5 dm^3 roztworu sacharozy (produkt handlowy) rozpuszczonej w przegotowanej wodzie wodo-

ciągowej z dodatkiem $0,5 \text{ g/dm}^3$ mocznika. W badaniach zastosowano roztwory cukru o stężeniu 50, 100 i 150 g/dm^3 . Następnie do roztworu o temperaturze 303°K (30°C) wprowadzono liofilizowane handlowe gorzelnicze drożdże *Saccharomyces cerevisiae* rasy Bc16a w ilości 5 g/dm^3 . Rehydratację prowadzono przez 30 min, całość okresowo mieszając. Po okresie rehydratacji ustalano temperaturę fermentacji, którą prowadzono z okresowym przetłaczaniem brzezki poprzez moduł MD (zawory: 7 otwarty, a 8 zamknięty — rys. 2). Obieg destylatu instalacji MD w chwili startowej napełniano wodą destylowaną ($0,5 \text{ dm}^3$). Fermentacje przebiegały w temperaturach 303°K (30°C) i 309°K (36°C), znajdujących się w zalecanym dla użytych drożdży zakresie temperatur (17,18). Proces fermentacji okresowej prowadzono przez kilkadziesiąt godzin, przy czym układ do destylacji membranowej ze względów technicznych pracował 5-6 godzin na dobę. Dla czasu włączenia i wyłączenia układu MD wykonywano analizę zawartości cukru i alkoholu w brzezce i destylacie.

W celach porównawczych każdą fermentację wspomagana przez destylację membranową powtórzono z odłączonym układem MD (zawory: 7 zamknięty, a 8 otwarty — rys. 2). Układ recyrkulacyjny włączano na 5-6 godzin w ciągu doby, podobnie jak w przypadku fermentacji z dołączonym układem MD.

W celu określenia wpływu stężenia cukru na wielkość uzyskiwanego strumienia permeatu (wody) w MD wykonano serię pomiarów dla temperatury nadawy 303°K (30°C), 308°K (35°C) i 313°K (40°C), przy stałej temperaturze destylatu równej 293°K (20°C). Jako nadawę zastosowano roztwory cukru o stężeniu 50, 100 i 150 g/dm^3 i wodę destylowaną (dla wyznaczenia maksymalnego strumienia).

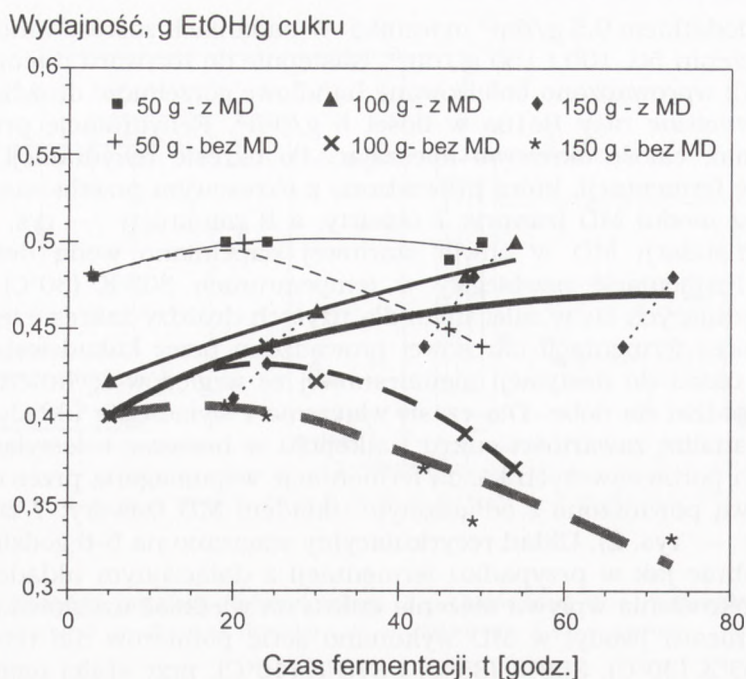
Analizę zawartości cukru w fermentującej brzezce prowadzono za pomocą refraktometru Abbego. Pobraną do analizy próbkę odwirowywano w celu usunięcia komórek drożdży, a następnie filtrowano przez filtr membranowy MILLEX-HV firmy MILLIPORE, o średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$. Przefiltrowaną próbkę (10 ml) umieszczano w suszarce próżniowej i odparowywano w celu usunięcia etanolu w temperaturze 343°K (70°C) pod ciśnieniem $0,03 \text{ MPa}$. Odparowywanie prowadzone przez 30 minut pozwalało uzyskać około 50% redukcję objętości próbki. Ubytek objętości uzupełniano wodą destylowaną i mierzono refrakcję roztworu. Zawartość cukru odczytywano z krzywej wzorcowej.

Stężenie etanolu w brzezce i destylacie oznaczano za pomocą chromatografu gazowego GC-14 A firmy Shimadzu z detektorem FID na kolumnie kapilarnej DB-WAX o średnicy $0,53 \text{ mm}$ i długości 30 m.

Do pomiaru wartości pH brzezki zastosowano mikrokomputerowy pH-metr CI-316 firmy Elmetron.

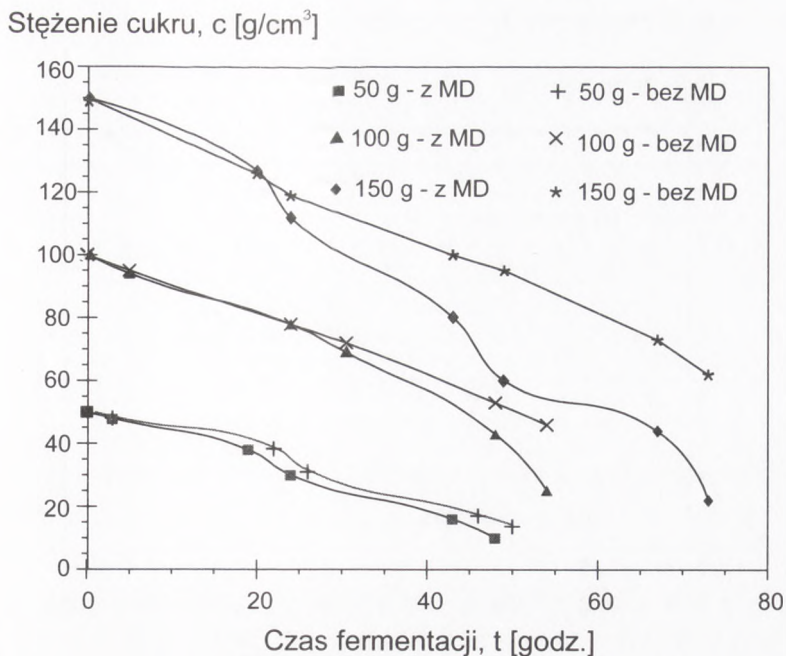
4. Wyniki i dyskusja

Porównując wyniki przebiegu prowadzonych fermentacji wskazuje się, że fermentacje wspomagane procesem destylacji membranowej przebiegały szybciej i z większą wydajnością. Na rysunku 3 przedstawiono zmiany wydajności w trakcie trwania procesu fermentacji w zależności od warunków



Rys. 3. Zmiany wydajności procesu fermentacji prowadzonej w układzie z MD (linie ciągłe) i bez MD (linie przerywane) dla brzeczek o różnym stężeniu początkowym cukru (g/dm³). Grubość linii: cienka-50 g cukru/dm³, średnia-100 g cukru/dm³ i gruba-150 g cukru/dm³. Temperatura fermentacji 309°K.

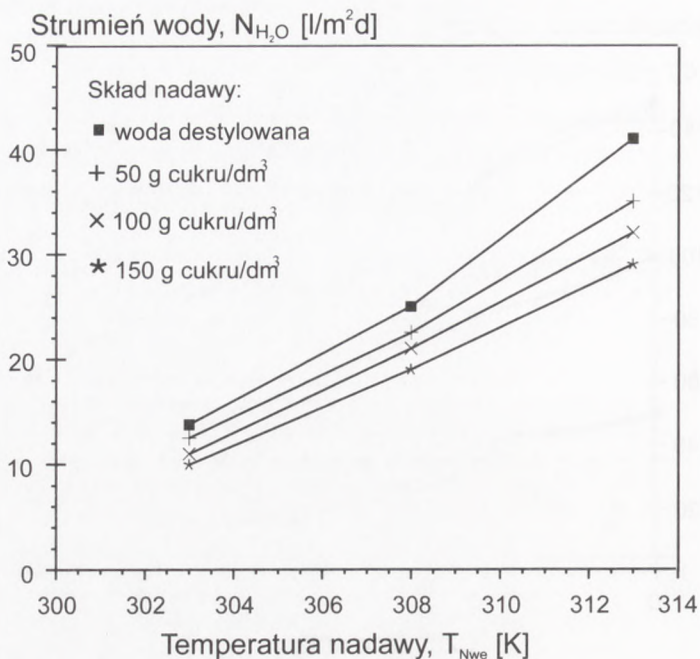
jej prowadzenia. Na podstawie tendencji zmian wydajności wskazuje się, że w czasie pierwszych kilku godzin wydajność procesu fermentacji wzrasta aż do osiągnięcia pewnego maksimum, którego wartość jest uzależniona od stężenia cukru w brzeczce: od około 0,4 EtOH/g cukru dla roztworu 150 g cukru/dm³ do około 0,5 g EtOH/g cukru dla roztworu 50 g cukru/dm³. W dalszym okresie w przypadku fermentacji bez wydzielania jej lotnych produktów zaobserwowano ciągły spadek wydajności procesu (linie przerywane). Odmiennie natomiast zachowywały się fermentacje wspomagane procesem destylacji membranowej (linie ciągłe). Wydajność tych procesów wykazywała ciągłą tendencję wzrostową, dążąc do teoretycznej wartości 0,53 g EtOH/g cukru. Obliczone wartości wydajności w poszczególnych przedziałach czasu wyraźnie zależały od stanu pracy układu MD (włączony-wyłączony). Układ MD po raz pierwszy włączano (na 5-6 godzin) po około 20 godzinach fermentacji. Spowodowało to wyraźny wzrost wydajności procesu (linia punktowa). Wydajność procesu wzrastała również w kolejnych okresach pracy układu MD, około 45 i 67 godzin fermentacji. Najwyższą wydajność bliską 0,51 g EtOH/g cukru uzyskano dla roztworu 50 g cukru/dm³, a najniższą około 0,47 EtOH/g cukru dla roztworu 150 g cukru/dm³. W okresach z wyłączo-



Rys. 4. Zmiany stężenia cukru w brzeczce o różnym jego stężeniu początkowym (g/dm^3) fermentujących w układzie z/bez MD. Temperatura fermentacji 309°K .

nym układem MD wydajność konwersji cukru do etanolu stabilizowała się, wykazując niewielkie zmiany wzrostu lub spadku.

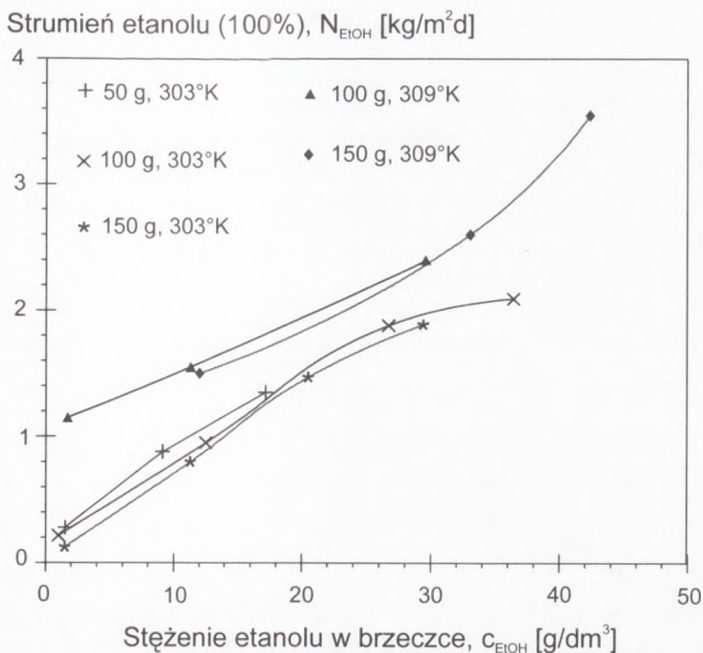
Prowadzenie fermentacji w bioreaktorze membranowym, w porównaniu z klasycznym reaktorem zbiornikowym, pozwoliło nie tylko na zwiększenie wydajności procesu, ale również na uzyskanie większej szybkości przemiany cukru do etanolu. Zmiany stężenia cukru w brzeczce w czasie fermentacji przedstawiono na rysunku 4. W przypadku fermentacji prowadzonej w sposób klasyczny nachylenie krzywych zmian stężenia cukru jest praktycznie stałe. Dla procesu prowadzonego w bioreaktorze membranowym w czasie pracy układu MD zaobserwowano znaczne zwiększenie szybkości ubytku cukru w brzeczce. Dzięki temu możliwe jest skrócenie czasu fermentacji w porównaniu z klasyczną fermentacją okresową. W procesie destylacji membranowej przez membranę z brzeczki przenoszone są nie tylko lotne produkty fermentacji, ale również znaczne ilości wody. Dla prowadzonych badań stanowiły one 5-10% początkowej objętości brzeczki. Powoduje to jej ciągłe zateżnienie i stąd rzeczywiste ubytki cukru są jeszcze większe od wynikających z danych przedstawionych na rysunku 4. Zateżnienie brzeczki pomimo ciągłego ubytku cukru pozwala na utrzymanie jego korzystnego podwyższonego stężenia do końca fermentacji. Wielkość strumienia wody przenieszonego przez membrany w użytym zestawie doświadczalnym MD uzyskane podczas zate-



Rys. 5. Zmiany strumienia permeatu (wody) w zależności od stężenia cukru w nadawie i jej temperatury. Temperatura destylatu 293°K.

zania czystych roztworów cukru przedstawiono na rysunku 5. Uzyskiwany strumień permeatu (wody) wyraźnie rośnie wraz ze wzrostem temperatury nadawy, co jest wynikiem wzrostu prężności pary wodnej wraz z temperaturą. Wzrost stężenia cukru w nadawie spowodował obniżenie uzyskiwanego strumienia permeatu, co można wytłumaczyć tym, że prężność pary nad roztworem obniża się ze wzrostem stężenia substancji w nim rozpuszczonych. W przypadku badanego procesu fermentacji ograniczenie strumienia wydzielanej ze stężonych brzeczek wody można uznać za zjawisko korzystne. Niekorzystne byłoby ograniczenie wydzielania inhibitujących produktów fermentacji. Na rysunku 6 przedstawiono wyniki na podstawie których wskazuje się, że wpływ stężenia cukru w brzeczce na wielkość uzyskiwanego w MD strumienia etanolu (w przeliczeniu na alkohol 100%) jest zauważalny, ale nie jest tak istotny jak w przypadku strumienia wody. Przepływający przez membrany strumień etanolu zależy natomiast zasadniczo od temperatury brzeczki i rośnie wraz ze wzrostem stężenia etanolu w brzeczce.

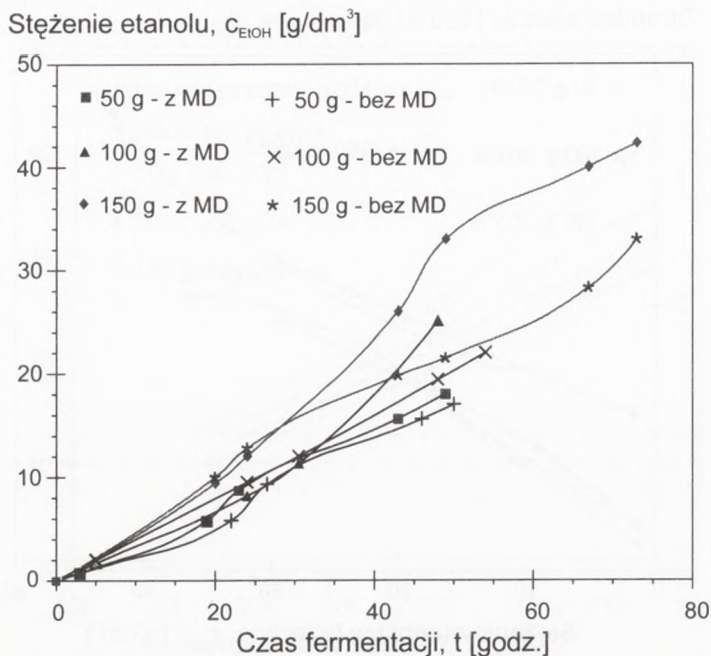
Wraz z upływem czasu fermentacji coraz większe ilości cukru zostają przetworzone na alkohol i jego stężenie w brzeczce wzrasta. Rosnące stężenie etanolu powoduje niekorzystne oddziaływanie na komórki drożdży i proces fermentacji ulega zahamowaniu. Większa wydajność i szybkość konwersji cukru do etanolu w fermentatorze membranowym mogłaby przyspieszyć wy-



Rys. 6. Zmiany strumienia etanolu przepływającego przez membranę w zależności od temperatury i stężenia etanolu w brzeczce różniących się stężeniem początkowym cukru (g/dm^3).

stąpienie zjawiska inhibicji. Uzyskane w badanych brzeczce stężenie etanolu nie miało jednak decydującego wpływu na przebieg ich fermentacji, gdyż wskutek usuwania alkoholu nie osiągnięto poziomu stężeń niekorzystnych dla aktywności drożdży (1). Porównując stężenia etanolu w prowadzonych fermentacjach (rys. 7) wskazuje się, że stężenie etanolu utrzymywało się na stosunkowo niskim poziomie, niższym niżby to wynikało z ilości zużytego cukru (rys. 4). Przyczyną tego była niska wydajność konwersji cukru do etanolu w fermentacji prowadzonej klasycznie, a w przypadku fermentatora membranowego wydzielanie etanolu w układzie MD.

Początkowa wartość pH fermentujących brzeczek wynosiła około sześciu i obniżała się systematycznie w trakcie trwania fermentacji. Po dobie trwania fermentacji odczyn brzeczki oscylował w granicach $\text{pH} = 4$ i podczas następnej godziny jej trwania obniżał się już nieznacznie, do końcowej wartości $\text{pH} = 3,8$. Niskie wartości pH mogą świadczyć o występowaniu zakażenia bakteryjnego w badanych układach, które wpływa na zmniejszanie się wydajności konwersji cukru do etanolu. Pomimo podobnego czasowego rozkładu zmian wartości pH w brzeczce fermentujących z i bez wspomaganie procesem MD, w tym ostatnim przypadku uzyskano zdecydowanie wyższe wartości wydajności przemiany cukru do etanolu.



Rys. 7. Zmiany stężenia etanolu w brzeczках o różnym stężeniu początkowym cukru (g/dm³) fermentujących w układzie z/bez MD. Temperatura fermentacji 309°K.

Zastosowanie fermentatora membranowego pozwala na odprowadzanie z brzeczki nie tylko etanolu, ale również innych ubocznych produktów fermentacji. Nadawały one uzyskiwanemu w układzie MD destylatowi zapach charakterystyczny dla nierektyfikowanego etanolu. Przez membranę przenoszone były również znaczne ilości dwutlenku węgla. Usuwanie z brzeczki tych substancji, które podobnie jak etanol są inhibitorami fermentacji, było zapewne przyczyną obserwowanych zalet prowadzenia fermentacji w reaktorze membranowym.

5. Wnioski

Destylację membranową można z powodzeniem zastosować do wydzielania lotnych składników z fermentujących brzeczek. W czasie kilku miesięcy pracy modułu MD nie zaobserwowano negatywnego wpływu rozdzielanych brzeczek na zamontowane w nim hydrofobowe polipropylenowe membrany.

Prowadzenie fermentacji w bioreaktorze membranowym poprzez selektywne usuwanie powstających produktów fermentacji pozwala na znaczne przyspieszenie jej przebiegu oraz zwiększenie jej wydajności. Uzyskana w badaniach wydajność konwersji sacharozy do etanolu wynosiła 0,47 – 0,51 g EtOH/g

cukru dla fermentacji z układem MD i 0,35 – 0,45 g EtOH/g cukru dla fermentacji prowadzonej bez usuwania jej produktów.

Zastosowanie bioreaktora membranowego pozwala na przeprowadzenie fermentacji stężonych roztworów cukrów, co jest utrudnione ze względu na znaczny wzrost stężenia etanolu w reaktorach klasycznych.

Literatura

1. Maiorella B. L., Blanch H. W., Wilke C. R., (1984), *Biotechnol. Bioeng.*, 26, 1003-1025.
2. Grajek W., Walkowiak-Tomczak D., (1993), *Biotechnologia*, 3(22), 157-165.
3. Janiszyn Z., Dziuba E., Sobkowicz G., (1989), *Przem. Ferm. i Owoc.-Warz.*, 1, 8-12.
4. Gyamerach M., Glover J., (1996), *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 66, 145-152.
5. Kollerup F., Daugulis A. J., (1986), *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 589-606.
6. Minier M., Goma G., (1982), *Biotechnol. Bioeng.*, 24, 1565-1579.
7. Gudernatsch W., Kimmerle K., Stroh N., Chmiel H., (1988), *J. Membr. Sci.*, 36, 331-342.
8. Nakao S., Saitoh F., Asakura T., Toda K., Kimura S., (1987), *J. Membr. Sci.*, 30, 273-287.
9. Bandini S., Gostoli C., (1992), *J. Membr. Sci.*, 70, 119-127.
10. Noworyta A., Bryjak J., (1993), *Biotechnologia*, 3(22), 4-15.
11. *Pervaporation membrane separation processes*, (1991), Ed. Huang R. Y. M., Elsevier, Amsterdam.
12. Gostoli C., Sarti G. C., (1989), *J. Membr. Sci.*, 41, 211-224.
13. Gryta M., Tomaszewska M., Morawski A. W., (1997), *Sep. Pur. Technol.*, 11, 93-101.
14. Tomaszewska M., (1996), *Desalination*, 104, 1-11.
15. Gryta M., Tomaszewska M., Morawski A. W., (1996), *Inż. Chem. Proc.*, 17(1), 159-173.
16. Tamura M., (1991), *Desalination*, 80, 105-112.
17. Wolska M., (1985), *Przem. Ferm. i Owoc.-Warz.*, 7, 7-9.
18. Górny S., Solarek L., (1987), *Przem. Ferm. i Owoc.-Warz.*, 11-12, 13-15.

Ethanol production in membrane bioreactor

Summary

A membrane bioreactor for alcohol fermentation is presented in this paper. Membrane distillation process was used for the removal of ethanol. The ethanol fluxes through the polypropylene membrane were approximately 2-3.5 kg EtOH/m²d. The yield of ethanol equals 0.45-0.51 g EtOH/g sugar was obtained.

Key words:

fermentation, ethanol production, membrane bioreactor, membrane distillation.

Adres do korespondencji

Marek Gryta, Instytut Technologii Nieorganicznej, Politechnika Szczecińska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin.