

ANALIZA PRZEMIAN MATERII ORGANICZNEJ PODCZAS BEZTLENOWEGO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW Z PRODUKCJI TŁUSZCZY JADALNYCH

Lucyna Przywara¹

¹ Akademia Techniczno-Humanistyczna, ul. Willowa 2, 43-300 Bielsko-Biała, e-mail: l.prywara@ath.bielsko.pl

STRESZCZENIE

W artykule analizowano przemiany materii organicznej podczas beztlenowego oczyszczania ścieków z produkcji olejów i tłuszczów pochodzenia roślinnego. W artykule opisano charakterystykę zanieczyszczeń organicznych, uwzględniając ich podział na związki biodegradowalne oraz nie podatne na biologiczny rozkład. W celu dokonania oznaczeń fizykochemicznych zostały pobrane próbki ścieków nieoczyszczonych (przemysłowych) oraz ścieków oczyszczonych. Metodyka oznaczeń frakcji ChZT została opracowana na podstawie wytycznych ATV-131. Efektem beztlenowego oczyszczania ścieków tłuszczowych było obniżenie udziału substancji biodegradowalnych z 64,1% do 44,2% i wzrost udziału związków niebiodegradowalnych z 35,9% do 55,8%.

Słowa kluczowe: ścieki z produkcji tłuszczów jadalnych, frakcje ChZT, substancje organiczne biodegradowalne.

ANALYSIS OF ORGANIC MATTER TRANSFORMATIONS DURING WASTEWATER ANAEROBIC TREATMENT FROM PRODUCTION OF EDIBLE FATS

ABSTRACT

In this paper, transformations of organic matter during anaerobic treatment of wastewater from the production of edible fats were analyzed. The paper describes a method for characterization of organic pollutants, taking into account their division into biodegradable compounds and not susceptible to biological degradation. In order to make physicochemical determinations, the following types of wastewater samples were collected: non-treated and treated. Methodology for COD fractions determination was developed on the basis of the guidelines ATV-131. The effect of anaerobic treatment of wastewater from production of edible fats was to decrease the proportion of biodegradable compounds from 64.1% to 44.2% and increase the proportion of non-biodegradable compounds from 35.9% to 55.8%.

Keywords: edible fats and oils wastewater, COD fractions, organic biodegradable matter.

WSTĘP

Efektywność procesów oczyszczania ścieków zależy od specyfiki ścieków dopływających do oczyszczalni. Projektowanie technologicznych układów oczyszczania ścieków, w większości przypadków odnosi się do wartości stężeń substancji organicznej, podatnej na rozkład biologiczny, wyrażonej wskaźnikiem: Biochemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (BZT_5). Oprócz BZT_5 do parametrów charakteryzujących substancje organiczne zawartych w ściekach powszechnie zaliczane są wskaźniki: Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (ChZT) i Ogólny Węgiel Organiczny (OWO). W ostatnich latach, jednym z najbardziej znaczących

osiągnięć w technologii ścieków jest frakcjonowanie ChZT. Znajomość frakcji ChZT pozwala dodatkowo ocenić ilość zanieczyszczeń nie biodegradowalnych, które zmniejszają efektywność biologicznego oczyszczania ścieków [13]. Zanieczyszczenia organiczne występujące w ściekach dzielą się na cztery frakcje ChZT: frakcję związków rozpuszczonych, łatwo biodegradowalnych – S_s , frakcję związków rozpuszczonych, nie ulegających biologicznemu rozkładowi – S_p , frakcję związków w zawiesinie biologicznie wolno rozkładalnych – X_s i frakcję związków w zawiesinie biologicznie nierozkładalnych (inertnych) – X_i . Udział poszczególnych frakcji jest charakterystyczny dla danego rodzaju ścieków.

Związki organiczne stanowią jeden z ważniejszych wskaźników zanieczyszczeń ścieków tłuszczowych. Do oczyszczania tego typu ścieków stosowane są procesy biologiczne [3] prowadzone w warunkach tlenowych [8, 9, 10,] lub beztlenowych [2, 7]. Największe zastosowanie mają jednak układy dwustopniowe beztlenowe lub beztlenowo – tlenowe [11, 12]. Zatem istnieje potrzeba oceny w jakim stopniu związki organiczne zawarte w ściekach z produkcji olejów jadalnych i margaryny ulegają przemianom podczas procesów biochemicznych. Tym bardziej, że w literaturze dotychczas szeroko opisane jest jedynie zagadnienie dotyczące przemian związków organicznych podczas oczyszczania ścieków z przemysłu mleczarskiego [4, 18, 19, 20].

Celem pracy było wyznaczenie frakcji ChZT i ich zmian w ściekach tłuszczowych podczas beztlenowego procesu oczyszczania. Podstawę oczyszczania stanowiła technologia procesu fermentacji beztlenowej prowadzona w warunkach psychrofilowych.

W pracy dokonano analizy wyników badań jakościowych ścieków surowych i oczyszczonych.

METODYKA BADAŃ

Do procesu oczyszczania, a jednocześnie analizy i oceny zmian składu ścieków w warunkach beztlenowych wykorzystano reaktor (filtr beztlenowy) ze stałym wypełnieniem w postaci pierścieni Białeckiego, w którym zachodził proces fermentacji metanowej. Złoże biologiczne wykonane było z rury PCV o średnicy wewnętrznej 0,07 m i wysokości 0,7 m. Objętość złoża wynosiła 2,7 dm³. Czas zatrzymania ścieków w złożu beztlenowym wynosił 48 h.

Celem pracy było określenie podatności ścieków z produkcji tłuszczu roślinnych na biodegradację, poprzez wyznaczenie frakcji ChZT oraz ich udziałów w całkowitym ChZT ścieków oczyszczanych i oczyszczonych. Dokonano 10 poborów próbek ścieków i oznaczono w nich odczyn, temperaturę, potencjał oksydacyjno - redukcyjny, BZT₅, ChZT zgodnie z obowiązującymi normami [5]. Wartości frakcji ChZT: S_s, S_p, X_s oraz X₁ wyznaczano na podstawie wytycznych ATV-A 131 [21]. Metodyka wyznaczania frakcji polega na oznaczaniu ChZT_{Cr} i BZT₅ w próbkach sączonych i niesączonych ścieków surowych i oczyszczonych.

Ze względu na dużą ilość substancji organicznych w ściekach tłuszczowych i związaną z tym możliwą dużą intensywnością procesów biologicznych prowadzących do powstawania różnych produktów metabolizmu w formie rozpuszczonej i nierozpuszczonej zastosowanie wyżej wymienionej metody do wyznaczania frakcji używanych dla ścieków miejskim może być nieuzasadnione. Jednak na podstawie danych literaturowych prezentowanych głównie dla ścieków mleczarskich [5, 18, 19, 20] zdecydowano na wykorzystanie poniższej metody wyznaczania frakcji ChZT [20].

W badanych ściekach z produkcji olejów jadalnych i margaryny związki organiczne rozpuszczone S_{ChZT} obliczone zostały na podstawie:

$$S_{\text{ChZT}} = S_s + S_p, \text{ g O}_2/\text{m}^3 \quad (1)$$

gdzie: S_s – frakcja związków rozpuszczonych ulegająca biodegradacji,

S_p – frakcja związków rozpuszczonych nie ulegająca biologicznemu rozkładowi.

Wyznaczenie frakcji nierozkładalnej S₁ polegało na oznaczeniu ChZT metodą z dwuchromianem potasu według PN – 74/C-04578.03 w ściekach przemysłowych sączonych po beztlenowym oczyszczaniu.

$$S_1 = \text{ChZT}_{0,s}, \text{ g O}_2/\text{m}^3 \quad (2)$$

gdzie: ChZT_{0,s} – ChZT ścieków oczyszczonych sączonych

Frakcje związków rozpuszczonych biologicznie łatwo rozkładalną S_s w ściekach surowych wyznaczono jako różnicę ogólnej liczby zanieczyszczeń organicznych rozpuszczonych S_{ChZT} określonych w ściekach surowych sączonych i zanieczyszczeń organicznych biologicznie nierozkładalnych S₁.

$$S_s = S_{\text{ChZT}} - S_1, \text{ g O}_2/\text{m}^3 \quad (3)$$

Frakcję zanieczyszczeń w zawiesinie biologicznie wolno rozkładalnych X_s określa się jako różnicę BZT całkowitego (BZT_c), obliczonego na podstawie BZT₅ ścieków surowych niesączonych i współczynnika szybkości rozkładu biochemicznego (k₁ = 0,6) oraz frakcji rozpuszczonej łatwo rozkładalnej:

$$X_s = \text{BZT}_5/k_1 - S_s \quad (4)$$

Zawiesinę organiczną biologicznie nierozkładalną X₁ wyznacza się z zależności:

$$X_{\text{ChZT}} = X_s + X_1, \text{ gO}_2/\text{m}^3,$$

stąd $X_1 = X_{\text{ChZT}} - X_s, \text{ gO}_2/\text{m}^3 \quad (5)$

gdzie: X_{ChZT} – całkowite stężenie substancji organicznych w zawieszynie,

$$X_1 = A \cdot X_{\text{ChZT}}, \text{ g O}_2/\text{m}^3 \quad (6)$$

Dla ścieków bytowo-gospodarczych przyjmuje się wartość współczynnika:

$$A = 0,25, \text{ stąd } X_{\text{ChZT}} = X_s/0,75, \text{ g O}_2/\text{m}^3 \quad (7)$$

Całkowite ChZT ścieków wyznacza się jako sumę frakcji wg równania:

$$\text{ChZT}_{\text{całk.}} = S_1 + S_s + X_s + X_1, \text{ g O}_2/\text{m}^3 \quad (8)$$

WYNIKI BADAŃ

Ścieki pochodzące z produkcji olejów jadalnych i margaryny charakteryzują się wysokimi wartościami wskaźników zanieczyszczeń oraz nierównomiernym składem jakościowym. Wpływ na to ma profil produkcji, wykorzystywane surowce czy ilość zużytej wody. Zazwyczaj ścieki z produkcji olejów jadalnych i margaryny podczyszczane są w podczyszczalniach przyzakładowych. Wartości wskaźników zanieczyszczeń organicznych przedstawiono w tabeli 1. Wartości ChZT badanych ścieków kształtowały się na poziomie od 489 do 1857 mg O₂/dm³. Natomiast wartość BZT₅ wyżej wymienionych ścieków wahała się od 253 do 862 mg O₂/dm³. Średnia wartość ChZT ścieków przed oczyszczaniem wynosiła 1214 mg O₂/dm³, a BZT₅ 584 mg O₂/dm³. Uzyskane wartości ChZT i BZT₅ były zbliżone do wartości podanych przez Bartkiewicza i in. 2010 [1], lecz znacznie niższe od wartości prezentowanych przez Saatici i in. 2003 [14].

W ściekach oczyszczonych średnia wartość ChZT była zbliżona do 504 mg O₂/dm³. Mak-

Tabela 1. Wartości ChZT i BZT₅ w ściekach nieoczyszczonych i oczyszczonych

Table 1. The values of COD and BOD in wastewater non-treated and treated

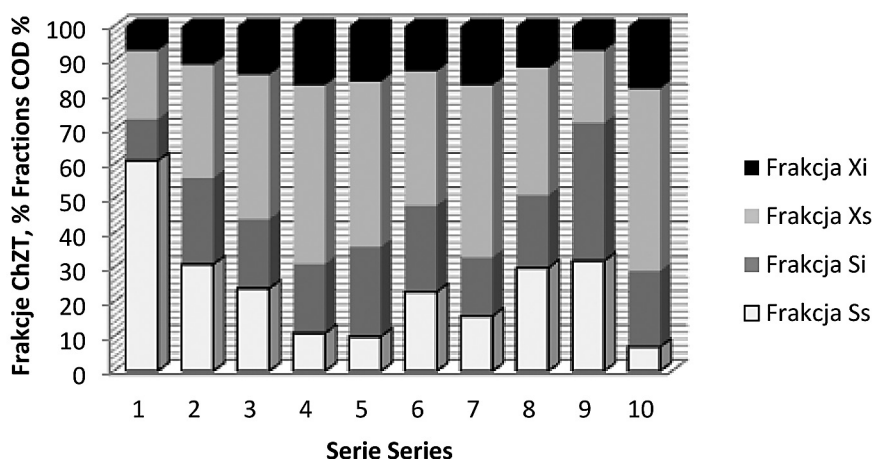
Wartość	Analizowane parametry			
	Ścieki nieoczyszczone		Ścieki oczyszczone	
	BZT ₅ mg O ₂ /dm ³	ChZT mg O ₂ /dm ³	BZT ₅ mg O ₂ /dm ³	ChZT mg O ₂ /dm ³
Średnio	584	1214	213	504
Minimum	253	489	96	159
Maksimum	862	1857	400	904

symalna wartość tego wskaźnika wynosiła 904 mg O₂/dm³, a minimalna 159 mg O₂/dm³. Natomiast najwyższa wartość BZT₅ w ściekach oczyszczonych określona została na poziomie 400 mg O₂/dm³, minimalna 96 mg O₂/dm³ i średnia 213 mg O₂/dm³.

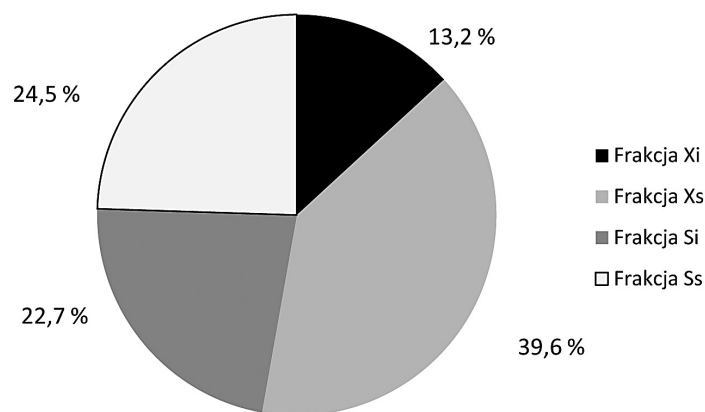
Różnorodny skład ścieków ma istotny wpływ na zawartość poszczególnych frakcji ChZT. Na rysunku 1 przedstawiono procentowe udziały frakcji ChZT w ściekach tłuszczowych pobranych w dziesięciu cyklach badawczych.

Na podstawie obliczonych frakcji ChZT stwierdzono, że ścieki charakteryzują się zdecydowanie różnym udziałem substancji biodegradowalnych (ChZT_s – od 53% do 81%) i niepodlegającym biologicznemu rozkładowi (ChZT₁ od 19% do 47%). Ponieważ stwierdzono duże różnice w wartościach procentowych udziałów poszczególnych frakcji w ściekach analizowanych dla każdej serii badań, określone zostały średnie wartości udziału frakcji ChZT (rys. 2).

W ściekach poprodukcyjnych tłuszczowych dominującą frakcją były związki organicznych w zawieszynie łatwo rozkładalne i ChZT frakcji tej wynosiło średnio 591,0 mgO₂/dm³, co stano-



Rys. 1. Procentowy udział frakcji ChZT w ściekach nieoczyszczonych w kolejnych seriach badawczych
Fig. 1. Percentage contribution of COD in wastewater non-treated in subsequent series of investigation



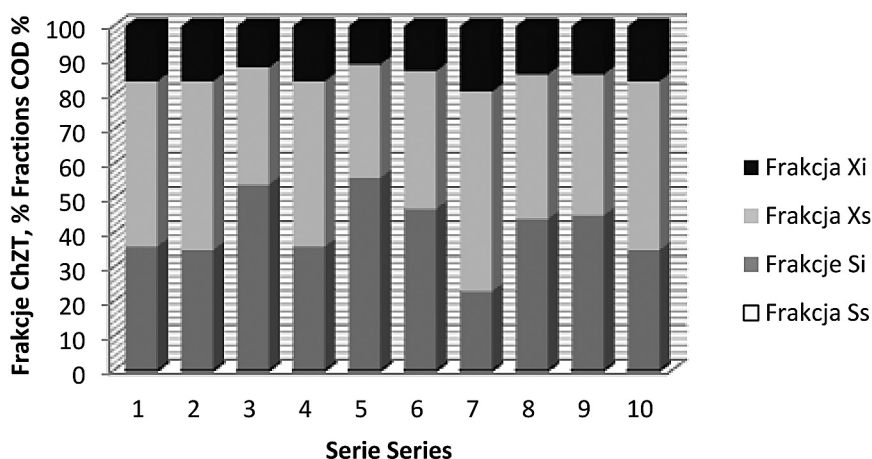
Rys. 2. Średni procentowy udział frakcji ChZT w ściekach nieoczyszczonych
Fig. 2. The average values of percentage of COD fractions in wastewater non-treated

wiło 39,6 %. Średni udział ChZT frakcji S_s (dla związków organicznych rozpuszczonych) wyniósł 24,5%. Podczas prowadzenia pomiarów średnia wartość ChZT frakcji S_s była równa 322,9 mg O_2/dm^3 , wartość najmniejsza wyniosła 121,0 mg O_2/dm^3 , natomiast największa 644,1 mg O_2/dm^3 .

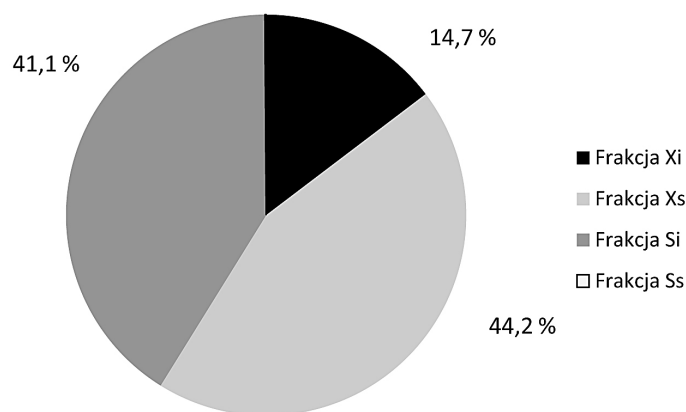
W badanych ściekach z produkcji olejów jadalnych występowała duża zawartość zanieczyszczeń łatwo rozkładalnych (ChZT_s), średnia wartość ChZT dla tej frakcji wynosiła 913,9 mg O_2/dm^3 , co stanowiło 64,1%. Wartość ta koresponduje z wartościami podanymi w literaturze dla ścieków komunalnych z dodatkiem odcieków składowiskowych [6] oraz dlatego możliwe było zastosowanie procesów biologicznych w oczyszczaniu. W ściekach surowych z przemysłu tłuszczowego najmniejszy procentowy udział substancji organicznych przypadła dla frakcji X_1 zawieszony nierozkładalnej średnio 13,2%. Jej udział w dziesięciu cyklach badawczych wahał się od 6,7% do 17,7%.

ChZT frakcji S_1 rozpuszczonej nierozkładalnej wynosiło średnio 314,2 mg O_2/dm^3 , co stanowiło 22,7%. Średnia wartość zanieczyszczeń nierozkładalnych zawartych w ściekach surowych przemysłowych wyniosła 511,2 mg O_2/dm^3 , co stanowiło 35,9%. W przypadku, gdyby występowała zbyt duża ilość związków rozpuszczonych nierozkładalnych to biologiczne oczyszczanie ścieków nie byłoby ekonomicznie uzasadnione [15, 16].

Na rysunku 3 przedstawiono procentowe udziały frakcji ChZT po biologicznym beztlenowym oczyszczaniu. W badanych ściekach z przemysłu tłuszczowego po procesie oczyszczania na złożu beztlenowym w warunkach psychrofilowych wartości ChZT_{całkowite} kształtowały się na poziomie od 334,2 do 1163,6 mg O_2/dm^3 , wartość średnia wynosiła 787,2 mg O_2/dm^3 . Frakcja rozpuszczona ChZT_s średnio stanowiła 41,1%, a zawieszona 58,7%. Proces spowodował wzrost udziału frakcji zawieszony rozpuszczonej wol-



Rys. 3. Procentowy udział frakcji ChZT w ściekach oczyszczonych w kolejnych cyklach badawczych
Fig. 3. Percentage contribution of COD in wastewater treated in subsequent series of investigation



Rys. 4. Średni procentowy udział frakcji ChZT w ściekach oczyszczonych
Fig. 4. The average values of percentage of COD fractions in wastewater treated

no biodegradowalnej (X_s). Jej udział w dziesięciu cyklach badawczych wahał się od 32,7% do 57,7%, stanowiąc średnio 44,2% (rys. 4).

Biologiczne beztlenowe oczyszczanie spowodowało również wzrost udziału frakcji w zawiesinie X_s i X_i odpowiednio o 4,6 % i 1,5%. Frakcja X_i zanieczyszczeń w zawiesinie nie ulegających biologicznemu rozkładowi stanowiła najmniejszy udział procentowy w zakresie od 10,9% do 19,2%, średnio 14,7%.

Średnia wartość ChZT ścieków oczyszczonych wynosiła 787 mg O_2/dm^3 z czego blisko 41,1%, czyli ok. 314,2 mg O_2/dm^3 stanowiły związki wchodzące w skład frakcji rozpuszczonej niebiodegradowalnej S_i .

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W niniejszej pracy zostały oznaczone frakcje organiczne ścieków przemysłowych z produkcji margaryny i olejów jadalnych, przed jak i po oczyszczeniu w warunkach beztlenowych na złożu biologicznym. Informacje dotyczące ilości substancji biologicznie rozkładalnych, dają możliwość wykorzystania do oczyszczania procesów biologicznych.

Określenie frakcji ChZT w ściekach z przemysłu tłuszczowego pozwoliło na dokładniejszy opis zanieczyszczeń w nich występujących oraz ocenę wpływu procesu oczyszczania beztlenowego w warunkach psychrofilowych na zmianę składu zanieczyszczeń znajdujących się w badanych ściekach. Zastosowanie filtra beztlenowego wpływało na zmiany udziałów frakcji w całkowitym ChZT ścieków poddawanych oczyszczaniu.

Średnia efektywność usuwania ChZT całkowitego ze ścieków wyniosła 45%. Średnia efek-

tywność usuwania substancji biodegradowalnych (ChZT_s) wyniosła 61%.

Analiza wyników badań przeprowadzonych w ściekach tłuszczowych i oczyszczonych w beztlenowym procesie pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

1. W ściekach nieoczyszczonych dominujący udział miały frakcje zanieczyszczeń biodegradowalnych S_s i X_s i stanowiły łącznie ok. 64,1% całkowitego ChZT ścieków, tj. odpowiednio 24,5% i 39,6%.
2. Efektem beztlenowego oczyszczania ścieków tłuszczowych było obniżenie udziału substancji biodegradowalnych z 64,1% do 44,2% i wzrost udziału związków niebiodegradowalnych z 35,9% do 55,8%.
3. Ścieki oczyszczone zawierały średnio 55,8% substancji biologicznie niebiodegradowalnych (ChZT_i), w tym 41,1% przypadło na substancje rozpuszczone nierozkładalne i 14,7% na substancje zwieszone nierozkładalne.

PIŚMIENNICTWO

1. Barkiewicz B., Uniejewska K., 2010. Oczyszczanie ścieków przemysłowych. PWN, Warszawa.
2. Bogucki A. 2008. Efektywność usuwania substancji tłuszczowych w układzie oczyszczania ścieków miejskich. Rocznik Ochrona Środowiska, 10, 481–489.
3. Chipasa K.B., Mędrzycka K. 2006. Behavior of lipids in Biological wastewater treatment processes. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 33, 635–645.
4. Dąbrowski W., Puchlik M., 2010. Udział frakcji ChZT w ściekach mleczarskich w oczyszczalni stosującej intensywne usuwanie węgla, azotu i fosforu. Rocznik Ochrona Środowiska, 12, 735–746.

5. Eaton A.D., Clesceri L.S., Greenberg A.E. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington.
6. Fudala-Książek S., Łuczkiwicz A., Kalka J., Quant B., Olańczuk-Neyman K., 2012. Wpływ dodatku odcieków składowiskowych do oczyszczanych ścieków komunalnych na wielkość frakcji ChZT, Monografie PAN. Komitet Inżynierii Środowiska, 100, 151–158.
7. Khoufi S., Aloui F., Sayadi S. 2008. Extraction of antioxidants from olive mill wastewater and electro-coagulation of exhausted fraction to reduce its toxicity on anaerobic digestion. *J. of Hazardous Materials*. 151, 531–539.
8. Kiepuski J. 2007. Biodegradacja tłuszczów w ściekach, odpadach i gruncie. *Inżynieria Ekologiczna* 19, 106–112.
9. Łobos-Moysa E., Bodzek M., Kopytiuk M., Mateja M. 2008. Badania wpływu oleju roślinnego na skuteczność oczyszczania ścieków osadem czynnym. *Ochrona Środowiska*, 30, 2, 35–38.
10. Łobos-Moysa E., Dudziak M. 2011. Biodegradacja kwasów tłuszczowych (C8:0 - C22:1) zawartych w ściekach komunalnych metoda osadu czynnego. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, t. 14, nr 2, 167–173.
11. Martinez-Garcia G., Jonson A.C., Bachmann R.T., Williams C.J., Burgoyne A., Edyvean R.G.J. 2007. Two-stage biological treatment of olive mill wastewater with whey as cosubstrate. *International Biodegradation & Biodegradation* 59, 273–282.
12. Mohan P.K., Nakhla G., Yanful E. K. 2006. Biocinetics of biodegradation of surfactants under aerobic, anoxic and anaerobic conditions. *Water Research* 40, 3, 533–540.
13. Myszograj S., Sadecka Z., 2004. Frakcje ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków w Sulechowie, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 6, 233–244.
14. Saatci Y., Arsen E. I., Konar V., 2003. Removal of total lipids and fatty acids from sunflower oil factory effluent by USAB reactor. *Bioresource Technol.* 87, 269–272.
15. Sadecka Z., Płuciennik-Koropczuk E., 2011. Frakcje ChZT ścieków w mechaniczno-biologicznej oczyszczalni. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 13, 1157–1172.
16. Sadecka Z., Płuciennik-Koropczuk E., Sieciechowicz A., 2011. Charakterystyka ścieków surowych na podstawie frakcji ChZT. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, t. 14, nr 2, 145–156.
17. Struk-Sokołowska J., 2010. Frakcje ChZT w ściekach komunalnych o dużym udziale ścieków z przemysłu spożywczego. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 12, 805–819.
18. Struk-Sokołowska J., 2011. Zmiany udziału frakcji ChZT podczas oczyszczania ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków mleczarskich, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 13, 2015–2032.
19. Struk-Sokołowska J., 2011. Wpływ ścieków mleczarskich na frakcje ChZT ścieków komunalnych. *Inżynieria Ekologiczna* 24, 130–144.
20. Struk-Sokołowska J., 2014. Specjacja materii organicznej za pomocą ChZT w ściekach na wybranym przykładzie. *Monografia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej*, 4, 807–820.
21. Wytyczne ATV-131.2000. Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym. *Wydawnictwo Seidel-Przywacki, Warszawa*.