Anna Grala, Marcin Zieliński, Magda Dudek, Marcin Dębowski

EFEKTYWNOŚĆ OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW MLECZARSKICH W REAKTORZE BEZTLENOWYM O PRZEPŁYWIE PIONOWYM

Streszczenie. Prezentowane badania dotyczyły oceny sprawności usuwania zanieczyszczeń z syntetycznych ścieków mleczarskich za pomocą hybrydowego reaktora o przepływie pionowym. W trakcie badań udowodniono, iż eksploatacja reaktora beztlenowego o przepływie pionowym ze wzrastającym obciążeniem reaktora ładunkiem zanieczyszczeń przyczyniła się do systematycznego spadku sprawności usuwania związków organicznych (ChZT). Stwierdzono ponadto, że przy obciążeniu powyżej 3 kg ChZT/m^3d następuje przeciążenie reaktora i załamanie procesu metanogenezy. Zaobserwowano również, że wraz ze spadkiem efektywności usuwania zanieczyszczeń malała zawartość metanu w biogazie.

Słowa kluczowe: fermentacja metanowa, reaktory beztlenowe, ścieki mleczarskie, stopień usunięcia ChZT.

WPROWADZENIE

Zaostrzające się w ostatnich latach wymagania w stosunku do jakości ścieków oczyszczonych, odprowadzanych z oczyszczalni ścieków, wymusiły konieczność poszukiwania i zastosowania coraz to nowocześniejszych technologii oczyszczania ścieków, zarówno pod względem technologicznym, jak i ekonomicznym.

Ścieki pochodzące z produkcji mleczarskiej, ze względu na duży ładunek zanieczyszczeń i specyficzny skład, wymagają szczególnych metod oczyszczania. W takim wypadku najlepszym rozwiązaniem okazuje się stosowanie procesów beztlenowych. Wymagania te przyczyniły się do rosnącego zainteresowania fermentacją metanową, a to z kolei wpłynęło na wzrost zainteresowania wprowadzaniem wysokosprawnych bioreaktorów nowej generacji z beztlenową błoną biologiczną lub beztlenowym osadem czynnym. Zastosowanie fermentacji metanowej wiąże się z produkcją gazu pofermentacyjnego, który stanowi alternatywne źródło energii. O wyborze i konstrukcji bioreaktora stosowanego do fermentacji metanowej decyduje skład ścieków. Ścieki poddawane fermentacji charakteryzują zróżnicowane właściwości fizykochemiczne i dodatkowe specyficzne składniki [Jarosz-Rajczyk, 2008]. Wymagają one szczególnych metod oczyszczania. W przypadku takich ścieków najlepszym rozwiązaniem okazuje się wykorzystanie procesów beztlenowych, wykorzystujących fermentację metanową.

Anna GRALA, Marcin ZIELIŃSKI, Magda DUDEK, Marcin DĘBOWSKI – Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski.

Zawartość w ściekach mleczarskich takich składników jak: laktoza, białka i tłuszcze decyduje o ładunku związków organicznych [Ozturk i in. 1993]. Na możliwość biologicznego wykorzystania wpływa ich wzajemny stosunek, który może być bardzo różnorodny. Odczyn i temperatura ścieków decydują także o efektywności procesów biologicznego oczyszczania [Ergurder i in. 2001].

W warunkach beztlenowych białka rozkładają się głównie do amoniaku i aminokwasów. Niektóre z białek zawartych w mleku np. kazeina są odporne na biologiczny rozkład. W takim przypadku konieczne jest zastosowanie adaptowanych w odpowiedni sposób mikroorganizmów. Jak pokazują niektóre eksperymenty, produkcja biogazu z kazeiny w przypadku osadu nieadaptowanego (3,7 g ChZT/l·d) była niska, ponieważ wynosiła zaledwie 0,25 ml CH_4/h. Przy osadzie adaptowanym produkcja gazu wynosiła 0,79 ml CH_4/h. Kazeina nie inhibituje przemian beztlenowych przy zakresie stężeń 0–3 g/l [Perle i in. 2001].

Znacznie szybciej i łatwiej od białek ulegają rozkładowi węglowodory. Laktoza rozkłada się do kwasu propionowego, etanolu i octanu. Przemiany beztlenowej mogą być jednak hamowane przez obecność form pośrednich rozkładu, szczególnie postaci niezdysocjowanych [Aguilar i in. 1995].

Z powodu niskiej podatności na rozkład utrudniona wydaje się być biodegradacja tłuszczy [Petruy i Lettinga 1997]. Z tłuszczy w ściekach mleczarskich powstają glicerol oraz długołańcuchowe kwasy tłuszczowe. Glicerol nie wywiera wpływu hamującego, natomiast długołańcuchowe kwasy tłuszczowe nasycone i nienasycone mogą działać szkodliwie na różne mikroorganizmy, szczególnie na bakterie metanogenne [Perle i in. 2001].

Potrzeba udoskonalenia eksploatowanych reaktorów beztlenowych stała się inspiracją do przeprowadzenia badań nad efektywnością technologiczną beztlenowego reaktora o przepływie pionowym. Dotyczyły oceny sprawności usuwania zanieczyszczeń z syntetycznych ścieków mleczarskich za pomocą hybrydowego reaktora o przepływie pionowym.

Przeprowadzony eksperyment miał na celu ukazanie, iż oczyszczanie beztlenowe w testowanym reaktorze gwarantuje wysokie efekty technologiczne przy minimalnej energochłonności, co może decydować o wykorzystywaniu tego rozwiązania nie tylko na skalę laboratoryjną.

Przeprowadzone badania dotyczyły oceny sprawności usuwania zanieczyszczeń z syntetycznych ścieków mleczarskich za pomocą hybrydowego reaktora o przepływie pionowym.

Przeprowadzony eksperyment miał na celu ukazanie, iż oczyszczanie beztlenowe w testowanym reaktorze gwarantuje wysokie efekty technologiczne przy minimalnej energochłonności, co może decydować o wykorzystywaniu tego rozwiązania nie tylko na skalę laboratoryjną.

Fermentacja metanowa jest to kaskada złożonych przemian biochemicznych, przebiegająca w czterech podstawowych etapach: hydroliza, kwasogeneza, octanogeneza, metanogeneza. Każdy z wyżej wymienionych procesów przebiega przy udziale bakterii anaerobowych i fakultatywnych [7].

METODYKA BADAŃ

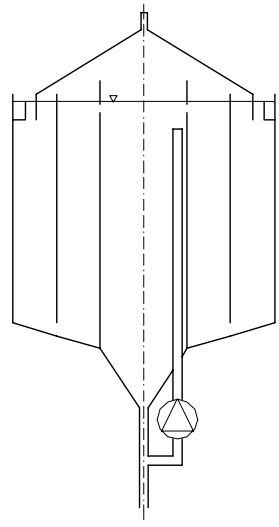
W przeprowadzanych badaniach analizowano wpływ zwiększającego się przepływu ścieków na sprawność usuwania związków organicznych w reaktorze beztlenowym. Wykorzystane do tego celu ścieki syntetyczne były preparowane z mleka w proszku (tab. 1).

Tabela 1. Średnie wartości wskaźników dla ścieków surowych

Wskaźnik	Jednostka	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
ChZT	mg/dm^3	4100	132
BZT_5	mg/dm^3	3028	86
Azot ogólny	$mg\ N/dm^3$	204	21
Fosfor ogólny	$mg\ P/dm^3$	50	6

Badania zostały przeprowadzone na reaktorze beztlenowym o przepływie pionowym, o objętości 0,113 m^3. Reaktor ten stanowił rozwiązanie hybrydowe, łączył w sobie dwie technologie oczyszczanie ścieków. W tym przypadku reaktor stanowił połączenie zalet reaktora z pełnym wymieszaniem oraz reaktora UASB. Reaktor zaszczepiono osadem beztlenowym pochodzącym z zamkniętych komór fermentacyjnych Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Olsztynie.

Na rysunku 1 przedstawiono schemat reaktora. Wysokość reaktora wynosi 75 cm, powierzchnia przekroju 0,15 m^2, natomiast objętość 0,113 m^3.



Rys. 1. Schemat reaktora

Reaktor zbudowany był z trzech komór. Ścieki doprowadzane były od spodu reaktora do pierwszej komory centralnej z całkowitym wymieszaniem i rozprowadzane były równomiernie w całej objętości komory za pomocą pompy recyrkulacyjnej z wydajnością 30 l/min. Stężenie biomasy w każdym punkcie komory było wyrównane. Następnie zawartość przelewała się do komory środkowej (otwór wylotowy w górnej części), zaś do trzeciej komory zewnętrznej zawartość przepływała przez otwór umieszony w dolnej części reaktora. Obie te komory działały na zasadzie modyfikacji reaktora UASB, przypominając działanie reaktora labiryntowego gdzie przepływ ścieków odbywa się naprzemiennie z góry do dołu i z dołu do góry. Taka budowa komór umożliwia wydłużenie czasu przetrzymywania biomasy w reaktorze. Zapewnia także dużą powierzchnię wymiany pomiędzy fazą gazową oraz cieczą i minimalizuje problemy związane z flotacją zawiesin (rys. 1). Reaktor przykryty został kopułą wyposażona w ujęcie biogazu wraz z miernikiem przepływu.

Doświadczenie trwało dwa i pół miesiąca. Podczas pierwszego miesiąca trwało przygotowanie reaktora do badań polegające na dozowaniu syntetycznych ścieków w celu zapewnienia optymalnych warunków do przeprowadzenia eksperymentu. Stosowano obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń organicznych1,5 kg ChZT/m^3·d oraz HRT 0,75 d. Faza adaptacyjna badań trwała do momentu uzyskani odcieku o wyrównanych parametrach. Badania przeprowadzono w trzech etapach różniących się obciążeniami ładunkiem zanieczyszczeń oraz hydraulicznym czasem zatrzymania (tab. 2).

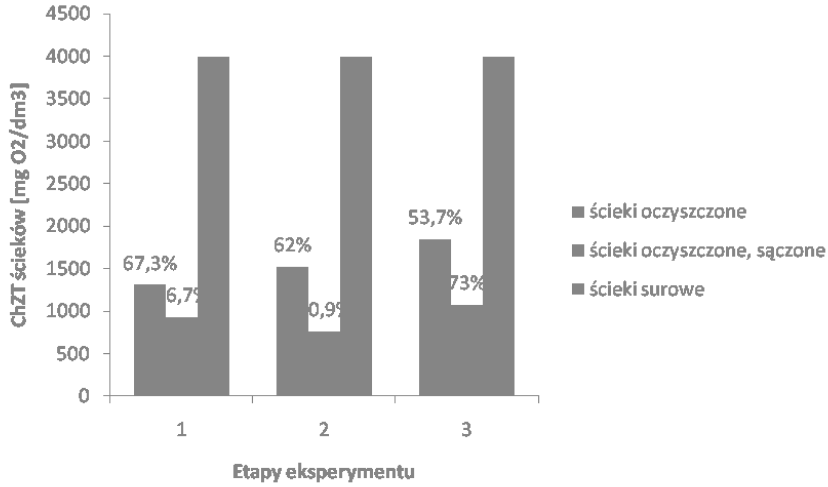
Tabela 2. Parametry technologiczne reaktora

Parametr	Etap badań	Jednostka	Wartość parametru dla reaktora
Intensywność dopływu ścieków	I II III	dm^3/d	43,2 85,8 128,4
Obciążenie hydrauliczne	I II III	m^3/ m^3 ·d	0,38 0,77 1,15
Obciążenie reaktora ładunkiem zanieczyszczeń	I II III	g ChZT/ m^3d	1529,2 3037,1 4545,1
Hydrauliczny czas zatrzymania ścieków w reaktorze	I II III	D	2,62 1,32 0,88

Badania skoncentrowane były na stopniu usunięcia substancji organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu) metodą dichromianową. Ilość związków organicznych wyrażonych wartością ChZT kontrolowano w ściekach doprowadzanych do reaktora, w ściekach oczyszczonych oraz w ściekach oczyszczonych, a następnie sączonych. Oprócz tego badano efektywność usuwania zanieczyszczeń oraz kontrolowano poziom pH zarówno w ściekach surowych, jak i oczyszczonych.

WYNIKI BADAŃ

Efektywność oczyszczania ścieków zmieniała się wraz z zastosowanym obciążeniem reaktora. Rysunek 2 przedstawia uśrednione wartości ChZT ścieków w poszczególnych etapach badań oraz otrzymaną efektywność usuwania zanieczyszczeń.



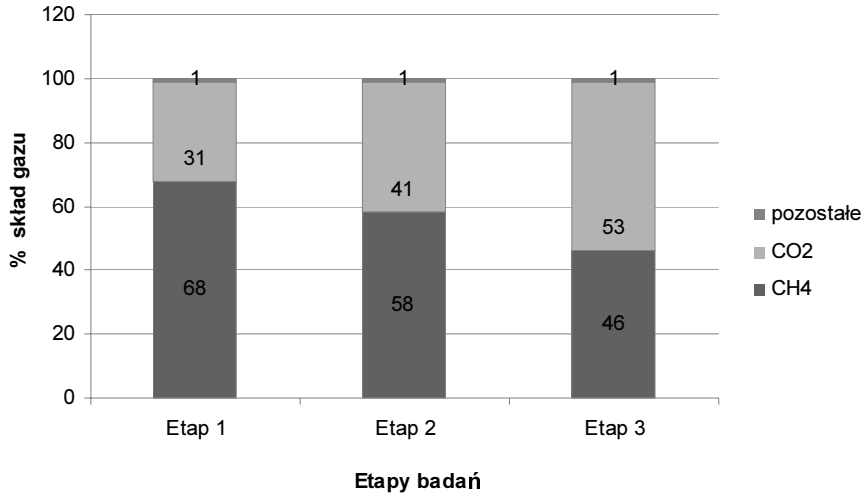
Rys. 2. Wartości ChZT ścieków oraz efektywność oczyszczania podczas kolejnych etapów badań

Jak wynika z powyższych danych, największą efektywność usuwania zanieczyszczeń uzyskano podczas pierwszego etapu badań, efektywność wynosiła wówczas prawie 70%. Podczas kolejnych etapów dalszy wzrost ilości zanieczyszczeń w ściekach dopływających skutkował znaczącym spadkiem efektywności oczyszczania do 62% podczas drugiego etapu i do około 54% w czasie trwania 3 etapu badań.

W trakcie badań udowodniono, iż eksploatacja reaktora beztlenowego o przepływie pionowym ze wzrastającym obciążeniem reaktora ładunkiem zanieczyszczeń przyczyniła się do systematycznego spadku sprawności usuwania związków organicznych (ChZT).

Odczyn ścieków w podczas dwóch pierwszych etapów eksperymentu mieścił się w granicach 6,6–7,16, co świadczy o zachodzeniu niezakłóconego przebiegu fermentacji metanowej. W czasie trzeciego etapu stężenie jonów wodorowych drastycznie spadło do wartości około 4, zaobserwowano w tym czasie powstawanie piany, było to prawdopodobnie spowodowane przeciążeniem reaktora. Przypuszczano, że podczas ostatniego etapu badań nie zachodziła metanogeneza, a cały proces fermentacji kończył się na fazie acidogenezy. Spowodowane to było wrażliwością metanogenów na zmiany pH, przy obniżeniu pH poniżej 6 szybkość metnogenezy obniżała się, a gdy pH spadło poniżej 5, prawdopodobnie przestała zachodzić. Bakterie acidogenne są natomiast mniej wrażliwe na wahania poziomu pH, nawet przy pH równym 4 zachowują aktywność metaboliczną [Jarosz-Rajczyk 2008].

Na rysunku 5 przedstawiono kolejne etapy doświadczenia, w których badano skład chemiczny biogazu za pomocą urządzenia LMS xi GAS DATA.



Rys. 3. Procentowy skład biogazu na poszczególnych etapach eksperymentu

Zaobserwowano, że biogaz najbardziej bogaty w metan powstawał podczas pierwszego etapu eksperymentu, natomiast w kolejnych etapach zawartość metanu w biogazie malała. Podczas ostatniego etapu w biogazie było więcej dwutlenku węgla niż metanu.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Podczas oczyszczania preparowanych ścieków mleczarskich poprzez fermentację metanową wykorzystano reaktor beztlenowy o budowie hybrydowej. Celem badań było określenie efektywności oczyszczania ścieków, w zależności od zastosowanego obciążenia. Na każdym z trzech etapów doświadczenia, oprócz obciążenia objętości komory ładunkiem zanieczyszczeń, zmianie ulegały wartości następujących parametrów: intensywność dopływu ścieków, obciążenie hydrauliczne, hydrauliczny czas zatrzymania ścieków w reaktorze oraz obciążenie objętości reaktora ładunkiem zanieczyszczeń. Wyniki pomiarów chemicznego zapotrzebowania na tlen oraz poziomu pH dla ścieków odpływających z reaktora wskazują, że uzyskano planowany efekt.

Sprawność usuwania zanieczyszczeń spadała od 68% podczas pierwszego etapu do 51% w trakcie trwania trzeciej serii badań. Według Gavala i in. [1999] mogło to być wynikiem wzrostu obciążenia reaktora ładunkiem zanieczyszczeń. W przeprowadzonym eksperymencie obciążenie to rosło od 1529 g ChZT/m^{3}d w pierwszym etapie do 4545 g ChZT/m^{3}d w trzecim etapie badań. Równocześnie malał hydrauliczny czas zatrzymania ścieków w reaktorze, z wartości początkowej 2,6 d do 0,8 d. Gavala i in.

[1999] stwierdzają także, że efektywność oczyszczania ścieków maleje wraz ze spadkiem hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków, co bardzo trafnie odnosi się do przeprowadzonych badań. Najlepszą efektywność uzyskano przy najmniejszym HRT wynoszącym 2,6 d, najgorszą zaś przy HRT 0,8 d. Zwracają również uwagę na to, że wraz ze spadkiem sprawności usunięcia ChZT, spada zawartość metanu w biogazie. W przeprowadzonym eksperymencie w pierwszej serii badań zwartość metanu w biogazie wynosiła 67% natomiast w trzeciej już tylko 46%.

Badania poziomu pH wskazują na to, że podczas trzeciego etapu badań, gdy wartość pH spadła do ok 4, nastąpiło załamanie się procesu metanogenezy. Według Janosz-Rajczyk [2008] przekroczenie możliwych do uzyskania wartości obciążenia substratowego mogło powodować przeciążenie komór reaktora. Prawdopodobnie dlatego podczas trzeciej serii badań, gdy obciążenie objętości reaktora wynosiło 4545,1 g ChZT/m^3d nastąpiła „ucieczka" mikroorganizmów oraz powstawanie piany. Jak twierdzi Janosz-Rajczyk, aby zapobiec obniżeniu pH poniżej 5, do bioreaktorów można wprowadzić $Ca(OH)_2$, $NaHCO_3$ lub inny środek alkalizujący, bądź też obniżyć obciążenie substratowe reaktora.

W niniejszych badaniach zastosowano połączenie reaktora UASB oraz reaktora labiryntowego w celu zwiększenia efektywności oczyszczania ścieków. Zastosowanie reaktora hybrydowego do oczyszczania syntetycznych ścieków pochodzących z produkcji mleczarskiej znalazło potwierdzenie w pracy Demirala i in. [2005], który badał beztlenowe procesy oczyszczania ścieków mleczarskich. Według niego syntetyczne ścieki mleczarskie powinny być oczyszczane w reaktorach hybrydowych. W warunkach laboratoryjnych przy HRT 1,7–4,1 d uzyskał on sprawność usuwania zanieczyszczeń w przedziale 90–97%.

Jak twierdzi Zieliński i in. [2006] przy oczyszczaniu ścieków z przemysłu mleczarskiego wskazane jest zastosowanie fermentacji metanowej ze względu na duże ładunki związków organicznych, które przy zastosowaniu metod tlenowych wiążą się z dużymi nakładami energetycznymi. Zaletą stosowania fermentacji metanowej jest, według autora, duża zawartość metanu w biogazie powstającym ze ścieków mleczarskich. Otwiera to możliwość traktowania biogazu jako alternatywnego źródła energii. Kolejnymi plusami są uzyskiwane efekty technologiczne oraz ekonomiczne.

Wielu autorów w swoich pracach ukazuje zalety metod kombinowanych, które są swojego rodzaju reaktorami hybrydowymi. Jak zauważył Trawfik i in. [2008], aby podnieść sprawność usuwania zanieczyszczeń ze ścieków mleczarskich, można stosować reaktor UASB łącznie z systemem AS. Tak kombinowane systemy umożliwiają podniesienie sprawności usuwania zanieczyszczeń do 99%. Jak stwierdził Rajesh Banu i in. [2008], aby usprawnić oczyszczanie ścieków mleczarskich, można zastosować rozwiązania hybrydowe, takie jak usprawnienie działania reaktora UASB reakcjami fotochemicznymi, dzięki czemu można uzyskać 94% sprawność procesu usuwania zanieczyszczeń ze ścieków. Rajeshwari i in. [2000] porównał różne typy reaktorów oraz ich zastosowanie do oczyszczania ścieków pochodzących z różnego typów przemysłu. Jak wynika z jego badań, dla ścieków mleczarskich najlepszym rozwiązaniem wydaje się być reaktor UASB oraz FB. Wiąże się to z wysoką wydajnością przy małym zużyciu

energii i niskich kosztach eksploatacji. Natomiast Zieliński i in. wskazał na połączenie ze sobą technologii metod beztlenowego oraz tlenowego osadu czynnego, co pozwoliło na tanie i skuteczne oczyszczanie ścieków charakteryzujących się dużą koncentracją ładunków zanieczyszczeń oraz eliminowanie związków biogennych.

WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynika, że:

1. największą efektywność usuwania zanieczyszczeń uzyskano podczas pierwszego etapu badań, przy obciążeniu reaktora 1,5 kg ChZT/m^3d, średnia sprawność usunięcia związków organicznych oznaczonych jako ChZT wynosiła 70%;
2. przy obciążeniu powyżej 3 kg ChZT/m^3d następuje przeciążenie reaktora i załamanie procesu matanogenezy;
3. ze spadkiem sprawności oczyszczania ścieków malała zawartość metanu w biogazie, podczas pierwszego etapu badań wynosiła 67% i spadła do 46% w ostatnim etapie.

W trakcie badań udowodniono, że zastosowanie reaktora beztlenowego o przepływie pionowym w oczyszczaniu ścieków mleczarskich gwarantuje wysokie efekty technologiczne, przy minimalnej energochłonności. Może to stanowić o wykorzystaniu tego rozwiązania nie tylko na skalę laboratoryjną.

PIŚMIENNICTWO

1. Jarosz-Rajczyk M. 2008. Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków. Częstochowa: 125–138.
2. Ozturk, I., Ubay, G., Demir, I. 1993. Hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactor treatment of dairy effluent (HUASBR). Water Science and Technology, 28(2): 77–81.
3. Ergurder T.H., Tezele U., Guven E., Demirer G.N. 2001. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of Cheese whey in batch and UASB reactors. Waste Management, 21: 643–650.
4. Perle M., Kimchie Sh., Shelef G. 1995. Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. Water Research, 29(6): 1549–1554.
5. Aguilar A., Casas C., Lema J.M. 1995. Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: kinetics and inhibition. Water Research, 29(2): 505–509.
6. Petruy R., Lettinga G. 1997. Digestion of a milk-fat emulsion. Bioresource Technology, 61: 141–149.
7. http://www.pg.gda.pl/chem/Katedry/Detergenty/przedmioty/Instrukcje/fermentacjf.pdf, listopad 2008.
8. Gavala H.N., Kopsinis H., Skidas I.V., Stamatelatou K., Lyberatos G. 1999. Treatment of Dairy Wastewater Using an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. J. Agric. Engin. Res., 73: 59–63.

9. Demirel B., Yenigun O., Inay T. 2005. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. Process Biochemistry, 40: 2583–2595.
10. Zieliński M., Dębowski M., Krzemieniewski M., Kowalski L. 2006. Wpływ sposobu dozowania ścieków mleczarskich na sprawność technologiczną reaktora beztlenowego oraz skład powstającego biogazu. Przegląd Mleczarski, 7: 12–13, 8: 26–28.
11. Trawfik A., Sobhey M., Badawy M. 2008. Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in a up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor by activated sludge (AS System). Desalination, 227: 167–177.
12. Rajesh Banu J., Anadan S., Kaliappan S., Ick-Tae Yeom. 2008. Treatment of dairy wastewater Rusing anaerobic and solar photocatalytic methods. Solar Energy, 82: 812–819.
13. Rajeshhwari K.V., Balakrishnan M., Kansal A., Kusum L., Kishore V.V.N. 2000. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4: 135–156.

THE EFFICIENCY OF DAIRY WASTEWATER TREATMENT IN THE ANAEROBIC REACTOR WITH VERTICAL FLOW

Summary

Described experiment related to researches on the evaluation of the efficiency of removing contaminations from synthetic dairy waste water using a hybrid reactor with vertical flow. During the tests proved that the operation of the anaerobic reactor with vertical flow with the increasing organic loading rates (OLR) has contributed to the decline of the systematic removal of chemical oxygen demand (COD). Moreover, it was found that with a load of more than 3kg COD/m^3d the reactor is going to overload and the process of methanegenesis will be stopped. It was also observed that, along with a decline in the effectiveness of removing contaminations methane content in biogas decreased.

Key words: anaerobic digestion, anaerobic reactors, dairy wastewater, COD removal efficiency.