

Anna ŚWIERCZYŃSKA¹ i Jolanta BOHDZIEWICZ¹

WPLYW ŚCIEKÓW MLECZARSKICH NA EFEKTYWNOŚĆ OCZYSZCZANIA ODCIEKÓW W BIOREAKTORZE MEMBRANOWYM

INFLUENCE OF DAIRY WASTE TREATMENT LEACHATE ON THE EFFICIENCY IN MEMBRANE BIOREACTOR

Abstrakt: Celem pracy było określenie efektywności współoczyszczania odcieków ze składowiska odpadów komunalnych ze ściekami mleczarskimi w tlenowym bioreaktorze membranowym (MSBR). Pracował on w systemie SBR i był wyposażony w zanurzony kapilarny moduł membranowy z zainstalowanym systemem umożliwiającym jego mycie wsteczne. Układ pracował w systemie dwóch cykli na dobę. Stężenie osadu czynnego w komorze reakcyjnej utrzymywano na poziomie $4,0 \text{ g/dm}^3$, natomiast stężenie tlenu wynosiło około $3 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Udziały procentowe odcieków zmieniano w zakresie wartości od 5 do 15% objętości. Obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń kształtowało się na poziomie $0,06 \text{ g ChZT/g s.m. d.}$ Kryterium oceny stopnia oczyszczenia ścieków była zmiana wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki oczyszczane i odprowadzane z bioreaktora. Oznaczenia wykonano zgodnie z obowiązującymi polskimi normami. Wyznaczano: odczyn, ChZT, BZT₅, OWO, OW, stężenia fosforu fosforanowego, azotu azotanowego oraz amonowego. Wykazano, że udział procentowy odcieków w mieszaninie ścieków współoczyszczanych nie powinien przekraczać 10% objętości.

Słowa kluczowe: ścieki z przemysłu mleczarskiego, odcieki składowiskowe, bioreaktor membranowy, osad czynny

Wstęp

W Polsce najczęstszym i najtańszym sposobem unieszkodliwiania odpadów stałych jest ich składowanie na powierzchni ziemi. Składowisko odpadów komunalnych jest źródłem powstawania szkodliwych dla środowiska odcieków, a ich oczyszczanie jest procesem kosztownym i złożonym pod względem technologicznym [1]. Niemożliwe jest dobranie jednej skutecznej i efektywnej metody ich unieszkodliwiania. W świetle danych literaturowych wyraźnie widać, że najczęściej stosowanym urządzeniem do biologicznego oczyszczania odcieków jest sekwencyjny reaktor biologiczny [2-5].

Celem badań prezentowanych w artykule było określenie efektywności współoczyszczania odcieków ze ściekami mleczarskimi w bioreaktorze membranowym z zainstalowanym wewnątrz kapilarnym modułem. Istotne dla proponowanego rozwiązania jest wyeliminowanie z klasycznego układu technologicznego oczyszczania odcieków metodą osadu czynnego osadnika wtórnego, a co za tym idzie - zmniejszenie kubatury oczyszczalni. Do kolejnych zalet należy zaliczyć możliwość stosowania w bioreaktorze membranowym wysokich stężeń osadu czynnego, obniżenie hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania, zwiększenie przepustowości oczyszczalni oraz wysoką jakość ścieków oczyszczonych z częściową ich dezynfekcją [6, 7].

¹ Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 15 26, email: anna.swierczynska@polsl.pl

^{*}Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

Jak wykazały wyniki wcześniejszych badań przeprowadzonych przez autorki tego artykułu, dotyczących współocyszczania w tlenowym bioreaktorze membranowym odcieków ze ściekami komunalnymi, najkorzystniejszy udział odcieków w mieszaninie ścieków kształtował się na poziomie 5% obj. [8]. Z uwagi na to, że ścieki mleczarskie obciążone są wysokim ładunkiem łatwo biodegradowalnych związków organicznych i stanowią produkt odpadowy, który wymaga dodatkowego unieszkodliwiania, celowe wydaje się ich oczyszczanie z odciekami ze składowisk odpadów komunalnych. Rozwiązanie to powinno zapewnić poprawę efektywności oczyszczania odcieków składowiskowych.

Substrat i metodyka badań

Substratem badań były odcieki pochodzące ze składowiska odpadów komunalnych znajdującego się w Tychach-Urbanowicach oraz ścieki mleczarskie z Okręgowej Spółdzielni Mleczarskiej w Bieruniu. Poszczególne partie pobieranych ścieków mleczarskich różniły się między sobą ze względu na rodzaj procesu technologicznego, jaki realizowano w okresie ich poboru. Część z nich pochodziła bezpośrednio z produkcji, natomiast reszta z płukania naczyń i urządzeń, w których przetwarzane było mleko.

W badaniach stosowano osad czynny pochodzący z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Gliwicach. Wartości wybranych wskaźników fizykochemicznych charakteryzujących odcieki składowiskowe oraz ścieki mleczarskie przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka odcieków składowiskowych i ścieków mleczarskich wprowadzanych do bioreaktora membranowego

Table 1

The characteristics of the municipall landfill leachates and dairy wastes treated in bioreactor

Wskaźniki zanieczyszczeń	Jednostka	Odcieki	Ścieki mleczarskie
ChZT	[mg O ₂ /dm ³]	3040-4300	3700-14000
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	250-380	400-2700
OWO	[mg C/dm ³]	260-600	200-4000
N _{cał}	[mg C/dm ³]	350-530	60-270
N-NH ₄	[mg N-NH ₄ /dm ³]	500-1000	3,0-30
N-NO ₃	[mg N-NO ₃ /dm ³]	2,5-8,0	19-87
P-PO ₄	[mg P-PO ₄ /dm ³]	14-22	29-125

Proces biologicznego współocyszczania odcieków przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Układ technologiczny składał się ze zbiornika uśredniającego, zapewniającego stałe, założone wcześniej, obciążenie substratowe osadu, oraz z bioreaktora membranowego z zainstalowanym wewnątrz ultrafiltracyjnym modułem kapilarnym z systemem umożliwiającym jego mycie wsteczne. W komorze reakcyjnej zainstalowane były czujniki poziomu ścieków, stężenia tlenu i temperatury.

Cykl badań rozpoczęto od zaadaptowania mikroorganizmów osadu czynnego do tlenowej biodegradacji zanieczyszczeń znajdujących się w ściekach mleczarskich. Wpracowanie osadu prowadzono dla każdego rodzaju współocyszczanych ścieków różniących się procentowym udziałem odcieków przy stężeniu osadu czynnego

wynoszącym 4 g/dm³ i stężeniu tlenu utrzymywanym na poziomie 3 mg/dm³. Udziały procentowe odcieków zmieniano w zakresie wartości od 5 do 15% objętościowych. Badania prowadzono dla stałego obciążenia substratowego osadu czynnego kształtującego się na poziomie 0,06 g ChZT/g s.m. d. Bioreaktor membranowy pracował na zasadzie sekwencyjnego reaktora biologicznego w dwóch cyklach na dobę. Fazy napełniania i mieszania prowadzono 4 h, napowietrzania 7 h, sedymentacji i odprowadzenia sklarowanych ścieków 1 h. Osad nadmierny był usuwany w przypadku wzrostu jego stężenia w reaktorach powyżej 4 g/dm³. W związku z tym przybliżony wiek osadu wynosił 25 d. Ponieważ osad czynny nie był usuwany w sposób ciągły, trudno było ustalić dokładny wiek osadu. Kryterium oceny stopnia oczyszczania ścieków była zmiana wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki surowe poddawane oczyszczaniu i oczyszczone. Wykonano następujące oznaczenia: pH, ChZT, BZT₅, OWO, stężenia N_{cat}, N-NO₃⁻, N-NH₄⁺, P-PO₄³⁻. Do oznaczenia poszczególnych form węgla zastosowano analizator węgla Multi N/C firmy Jena Analytik. Stężenia azotu całkowitego, amonowego, azotanowego i fosforu fosforanowego oraz ChZT oznaczono zgodnie z metodyką podaną przez firmę Merck, a BZT₅ metodą respirometryczną z wykorzystaniem zestawu pomiarowego OXI Top WTW.

Omówienie wyników badań i ich analiza

Wartości wskaźników fizykochemicznych charakteryzujących mieszaniny ścieków mleczarskich z odciekami dopływających do bioreaktora były zmienne w czasie, natomiast każdorazowo zachowano stałe obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń ChZT. W tabeli 2 przedstawiono wartości wskaźników zanieczyszczeń mieszaniny ścieków z odciekami.

Tabela 2
Wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących mieszaniny ścieków mleczarskich z odciekami

The values of pollutants characterized by the leachates the mixture with the dairy wastes

Udział odcieków [% obj.]	Wskaźniki zanieczyszczeń						
	ChZT	BZT ₅	OWO	N _{cat}	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	P-PO ₄ ³⁻
	[mg/dm ³]						
5	6545	2100	1454	159	31	34	78
10	7100	1750	1590	231	34	14	34,5
15	4045	1500	642	125	30	9,1	42

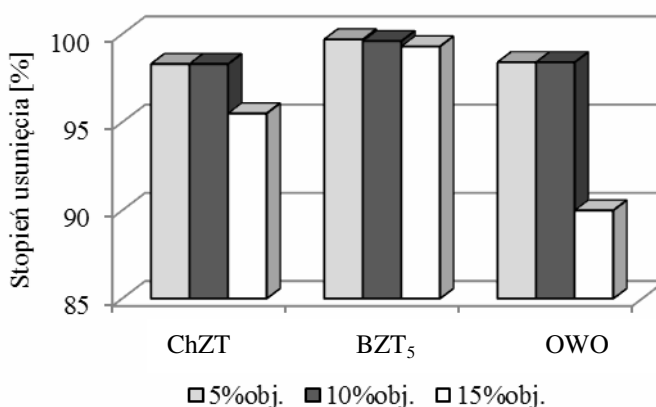
Tabela 3
Efektywność współoczyszczania odcieków w bioreaktorze membranowym w zależności od ich udziału objętościowego

Table 3
Effectiveness of the leachates co-treatment in the membrane bioreactor depending on their the volumetric share

Udział odcieków [% obj.]	Wskaźniki zanieczyszczeń						
	ChZT	BZT ₅	OWO	N _{cat}	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	P-PO ₄ ³⁻
	[mg/dm ³]						
5	106	5	22	5	1,5	1,5	3,0
10	120	7	25	4,5	1,5	1,5	2,8
15	180	10	64	7,0	1,8	3,0	3,0

Wzrost ilości odcieków z uwagi na skład chemiczny przyczyniał się do wzrostu stężenia azotu amonowego i całkowitego w ściekach oczyszczanych, podczas gdy zawartość związków organicznych pozostawała prawie na niezmiennym poziomie. W tabeli 3 zestawiono wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków oczyszczonych w bioreaktorze membranowym.

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono zależność stopnia usunięcia zanieczyszczeń ze współoczyszczonych ścieków od udziału objętościowego odcieków w mieszaninie ze ściekami mleczarskimi.



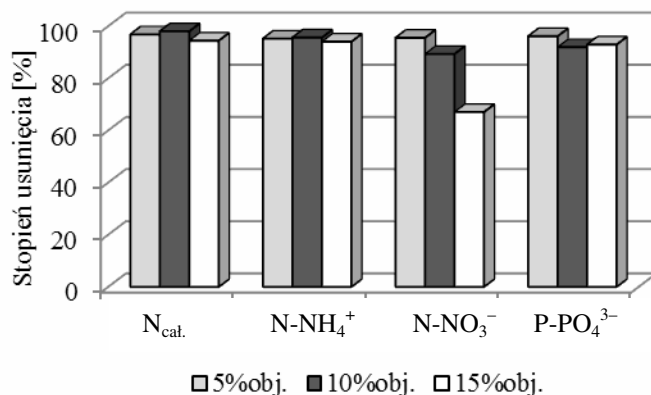
Rys. 1. Zależność stopnia usunięcia zanieczyszczeń organicznych z oczyszczonych ścieków od udziału objętościowego odcieków w mieszaninie ze ściekami mleczarskimi

Fig. 1. The dependence of the degree of removal of organic compounds on the percentage share of the leachates in the mixture with the dairy wastes

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem udziału odcieków w ściekach mleczarskich w zakresie wartości 5-10% objętości rośnie zawartość związków organicznych w odpływie z bioreaktora membranowego. ChZT ścieków oczyszczonych przy 10% obj. udziale odcieków wynosiła $120 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, a stopień usunięcia był równy 98,3%. Natomiast dla udziału odcieków na poziomie 15% obj. stężenie chemicznego zapotrzebowania tlenu ścieków oczyszczonych było wyższe i wynosiło $180 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, co przekraczało wartość normowaną wg RMS (tj. $125 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$). Obniżenie stężenia BZT₅ było wysokie w całym zakresie przebadanych ilości odcieków i kształtowało się na poziomie 95,5-98,3%. Pozwoliło to na obniżenie stężenia BZT₅ oczyszczonych ścieków do $5 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ dla 5% obj. udziału odcieków, $7 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ dla 10% obj. oraz $10 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ dla 15% obj.

Wyniki badań wskazują, że stopień usunięcia węgla organicznego znacznie zmalał przy udziale odcieków 15% obj. Stężenie ogólnego węgla organicznego dla tej zawartości odcieków zostało obniżone z $642 \text{ mg}/\text{dm}^3$ dla ścieków surowych do $64 \text{ mg}/\text{dm}^3$ dla ścieków oczyszczonych. Odpowiadało to wprawdzie wysokiemu stopniowi usunięcia ładunku zanieczyszczeń, bo aż na poziomie 90%, jednak stężenie węgla organicznego przekraczało dopuszczalne normy, jakie muszą spełnić ścieki przed wprowadzeniem ich do wód naturalnych. Wykazano również, że udział odcieków w mieszaninie ścieków

oczyszczonych o wielkości 5 i 10% obj. pozwolił na wymagane przez normy obniżenie zawartości związków organicznych, wyrażone stężeniem OWO do poziomu odpowiednio 22 i 25 mg/dm³. Biorąc pod uwagę wartości wskaźników zanieczyszczeń organicznych, najkorzystniejszym udziałem procentowym odcieków w mieszaninie ścieków mleczarskich jest udział 10% obj.



Rys. 2. Zależność stopnia usunięcia zanieczyszczeń biogennych z oczyszczonych ścieków od udziału objętościowego odcieków w mieszaninie ze ściekami mleczarskimi

Fig. 2. The dependence of degree of removal of biogenic elements on the percentage leachates share in the mixture with the dairy wastes

Należy zwrócić szczególną uwagę na stężenie azotu azotanowego w odpływie z bioreaktora membranowego. Głównym problemem podczas współoczyszczania odcieków ze ściekami komunalnymi było usunięcie do wymaganego poziomu ilości tego biogenu [8]. Jego ilość przekraczała dwukrotnie wartość normowaną. Podjęcie próby współoczyszczania odcieków ze ściekami mleczarskimi poprawiło efektywność ich oczyszczenia. Stężenie N-NO₃ nie przekraczało 3,0 mg/dm³ dla największego z przebadanych udziałów odcieków. Natomiast wraz ze wzrostem ich ilości stopień usunięcia azotu azotanowego malał z 95,5 do 67% (rys. 2). W związku z powyższym azot całkowity również był usuwany z większą efektywnością. Jego stężenie w odpływie z 10% dodatkiem odcieków wynosiło 4,5 mg N/dm³, a dla 15% objętości dodatku odcieków 7 mg N/dm³, co odpowiadało odpowiednio stopniom jego usunięcia na poziomie 98 i 94,4%. Również w znacznym stopniu, bo w 95%, usuwany był azot amonowy (10% objętości udziału odcieków). Stwierdzono, iż ilość odcieków w mieszaninie ze ściekami mleczarskimi nie wpływała na efektywność usunięcia N-NH₄. W trakcie prowadzenia procesu nityfikacji stężenie azotu amonowego w odpływie nie przekraczało 3 mg N-NH₄/dm³.

Pojawił się jednak problem z usunięciem fosforu ogólnego, którego ilość na odpływie z bioreaktora była zdecydowanie za wysoka. Zgodnie z RMS z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniającym Rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, stężenie fosforu ogólnego nie powinno przekraczać 2 mg/dm³. Stężenie P-PO₄ w ściekach oczyszczonych w przypadku udziału 5% objętości odcieków wynosiło 3,0 mg/dm³, dla 10% objętości - 2,8 mg/dm³, a dla

15% obj. również $3,0 \text{ mg/dm}^3$. Jak wynika z informacji literaturowych, trudno jest w reaktorze SBR doprowadzić do równoczesnego usunięcia fosforu i azotu. W przeprowadzonych badaniach w pierwszej fazie pracy MSBR dopływające ścieki zawierały znaczne ilości azotu azotanowego i amonowego, co mogło utrudniać ich defosfatację w beztlenowej części cyklu. Na ogół fosfor jest dobrze usuwany przy krótkim wieku osadu umożliwiającym intensywną denitryfikację, ale utrudniającym proces nityfikacji. Prawdopodobnie w celu zwiększenia efektywności usuwania fosforanów należałoby zmodyfikować cykl pracy reaktora MSBR, wprowadzając zmiany prowadzenia faz tlenowo-beztlenowych [8].

Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań można sformułować następujące wnioski:

1. Wykazano, że udział procentowy odcieków w mieszaninie ze ściekami mleczarskimi nie powinien przekraczać 10% obj. W tych warunkach prowadzenia procesu ChZT ścieków oczyszczonych wynosiło $120 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ i było 98,3% niższe w porównaniu z wartością tego wskaźnika charakteryzującego ścieki poddawane oczyszczaniu.
2. Obniżenie stężenia BZT_5 ścieków oczyszczonych było wysokie w całym zakresie przebadanych udziałów odcieków i zmieniło się w zakresie wartości 95,5-98,3%.
3. Stwierdzono, że zastosowanie udziału odcieków w mieszaninie ścieków oczyszczonych dla udziału 5 i 10% obj. pozwoliło na wystarczające obniżenie zawartości związków organicznych wyrażonych jako OWO do poziomu odpowiednio 22 i 25 mg/dm^3 .
4. Wprowadzenia ścieków mleczarskich do oczyszczanych odcieków korzystnie wpłynęło na proces usuwania azotu azotanowego. Jego stężenie w ściekach oczyszczonych wynosiło $1,5 \text{ mg/dm}^3$ dla 5 i 10% udziału odcieków, natomiast dla 15% obj. było dwukrotnie wyższe.
5. Ilość odcieków w mieszaninie ze ściekami mleczarskimi nie wpłynęła na efektywność usuwania N-NH_4 , która kształtowała się na poziomie 95%.
6. Pojawił się jednak problem z usunięciem fosforu ogólnego, którego stężenie na odpływie z bioreaktora było za wysokie. Stężenie P-PO_4 w ściekach oczyszczonych udziału 5% obj. wynosiło $3,0 \text{ mg/dm}^3$, dla 10% obj. - $2,8 \text{ mg/dm}^3$, a dla 15% obj. również $3,0 \text{ mg/dm}^3$. Prawdopodobnie w celu zwiększenia efektywności usuwania fosforanów należałoby zmodyfikować cykl pracy reaktora MSBR, wprowadzając zmiany czasu trwania faz tlenowo-beztlenowych.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2011-2013 jako projekt badawczy promotorski nr N N523 738740.

Literatura

- [1] Rosik-Dulewska C. Podstawy gospodarki odpadami. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.
- [2] Abood AR, Bao J, Du J, Zheng D, Luo Y. Non-biodegradable landfill leachate treatment by combined process of agitation, coagulation, SBR and filtration. Waste Manage. 2014;34(2):439-447. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.10.025.

- [3] Sun H, Yang Q, Peng Y, Shi X, Wang S, Zhang S. Advanced landfill treatment using a two-stage UASB 0 SBR system at low temperature. *J Environ Sci.* 2010;22(4):481-485. DOI: 10.1016/S1001-0742(09)60133-9.
- [4] Cotmana M, Gotvajn AZ. Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate. *J Hazard Mater.* 2010;178:298-305. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.078.
- [5] Wang K, Wang S, Zhu R, Miao L, Peng Y. Advanced nitrogen removal from landfill leachate without addition of external carbon using a novel system coupling ASBR and modified SBR. *Biores Technol.* 2013;134:212-218. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.02.017.
- [6] Bodzek M, Bohdziewicz J, Konieczny K. *Techniki membranowe w ochronie środowiska.* Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 1997.
- [7] Ahmed FN, Lan CQ. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. *Desalination.* 2012;287:41-54. DOI: 10.1016/j.desal.2011.12.012.
- [8] Świerczyńska A, Bohdziewicz J, Amalio-Kosel M. Activity of activated sludge microorganisms in the co-treatment of the leachates in the SBR bioreactor. *Ecol Chem Eng A.* 2011;18(7):895-902. http://tchie.uni.opole.pl/ece_a/A_18_7/ECE_A_18%2807%29.pdf.

INFLUENCE OF DAIRY WASTE TREATMENT LEACHATE ON THE EFFICIENCY IN MEMBRANE BIOREACTOR

Division of Sanitary Chemistry and Membrane Processes
Institute of Water and Wastewater Treatment, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The aim of the study was to determine the effectiveness of the municipal landfill leachates and dairy wastewaters co-treatment in the aerobic membrane bioreactor. The bioreactor was operated in the SBR system and was equipped with immersed capillary membrane module, which enabled the performance of washing via backflushing. The system was operated in the system of two cycles per day. The concentration of the activated sludge in the membrane bioreactor was equal to 4.0 g/dm³, and the oxygen concentration in the aeration chamber was at the level of 3.0 g O₂/m³. The percentage share of leachates was changed in the range from 5 vol.% to 15 vol.%. The sludge loading with contaminants was established at the level of 0.06 g COD/g_{TS}d. The main criterion for the estimation of the effectiveness of the treatment process was the change of parameters indicating impurities content in crude and treated wastewaters. All analysis were made according to the polish standards. Following parameters were analysed: pH, COD, BOD₅, contents of TOC, TC and concentrations of phosphate phosphorus, total nitrogen, nitrate nitrogen and ammonium nitrogen. The results revealed that the volume of leachate in the treated mixture should not exceed 10 vol.%.

Keywords: dairy wastewater, landfill leachate, membrane bioreactor, activated sludge

