

Anna KOWALIK-KLIMCZAK, Ewa STANISŁAWEK, Marian GRĄDKOWSKI

e-mail: anna.kowalik-klimczak@itee.radom.pl

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom

Możliwości regeneracji wody ze ścieków mleczarskich w procesie nanofiltracji

Wstęp

Zakłady mleczarskie wytwarzają ścieki w postaci: wody z mleka, powstającej podczas zagęszczania i demineralizacji serwatki; wody białej, powstającej podczas pierwszego mycia linii produkcyjnych oraz zużytych kąpieli myjących, które powstają podczas mycia linii produkcyjnych roztworami kwaśnymi, zasadowymi lub detergentami za pomocą stacji mycia CIP (*Clean In Place*) [Tikariha i Sahu, 2014; Kowalik-Klimczak, 2017]. W części tego typu zakładów, ścieki powstające podczas mycia instalacji technologicznych są ze sobą mieszane i unieszkodliwiane biologicznie. Jednak zrównoważone zarządzanie zasobami wody wymusza stosowanie w zakładach mleczarskich, nowoczesnych technologii oczyszczania ścieków umożliwiających tworzenie zamkniętych obiegów wody. Do tego typu technologii zaliczane są procesy filtracji membranowej, które według koncepcji *najlepsze dostępne techniki BAT (Best Available Technology)* stanowią jeden z najważniejszych elementów technologii czystych (bezościekowych).

Celem pracy było zbadanie wpływu sposobu przygotowania ścieków mleczarskich na wydajność i efektywność ich oczyszczania w procesie nanofiltracji.

Badania doświadczalne

Stanowisko badawcze. Badania procesu mikrofiltracji przeprowadzono w laboratoryjnym zestawie do wstępnego oczyszczania roztworów wodnych, który składa się z pompy oraz filtra umieszczonego w obudowie. Proces MF prowadzono pod ciśnieniem 0,5 bar utrzymując przepływ na poziomie 0,02 m³/h. Z kolei badania procesów ultra- i nanofiltracji prowadzono za pomocą laboratoryjnej instalacji membranowej, której szczegółowy opis przedstawiono we wcześniejszej pracy [Kowalik-Klimczak i in., 2015].

Procesy UF i NF prowadzono pod ciśnieniami transmembranowymi wynoszącymi odpowiednio 6 i 14 bar utrzymując natężenie przepływu retentatu równe 0,23 m³/h. Ciśnienie transmembranowe zostało wytypowane na podstawie badań na przeprowadzonych produktach lub ściekach mleczarskich [Turan, 2004]. Z kolei natężenie przepływu retentatu było uwarunkowane konstrukcją laboratoryjnej instalacji membranowej. Temperatura nadawy była stała i wynosiła 25±1°C. Procesy UF i NF prowadzono w trybie okresowym z odbiorem permeatu do osobnego zbiornika i zwracaniem retentatu do zbiornika nadawy/retentatu.

Materiały filtracyjne. W badaniach wykorzystano ceramiczny filtr mikrofiltracyjny oraz polimerowe membrany do ultra- i nanofiltracji. Podstawowe parametry testowanych filtrów i membran przedstawiono w tab. 1. Filtry i membrany wykorzystane w badaniach zostały wytypowane na podstawie danych producentów, zgodnie z którymi są one dedykowane do oczyszczania ścieków zanieczyszczonych białkami.

Tab. 1. Charakterystyka testowanych filtrów i membran

Typ membrany		MF	UF	NF
Materiał		Al ₂ O ₃	PVDF	PPZ/PSU
Cut-off,	g/mol	-	50 000	150÷300
Rozmiar porów,	µm	0,3	-	-
Odporność chemiczna (pH)	-	0÷14	3÷10	2÷11
Temperatura procesu,	°C	<350	<60	<50
PVDF - poli(fluorek winylidenu), PPZ - poli(amid piperazyny), PSU - polisulfon				

Ze względu na obecność w ściekach mleczarskich stałych zanieczyszczeń zawieszonych i pływających konieczne było ich wstępne oczyszczenie. W tym celu zastosowano polipropylenowy filtr przegradowy o granicy rozdziału 5 µm.

Materiały i metodyka. Badania procesów filtracji membranowych prowadzono na uśrednionych ściekach powstających podczas mycia linii technologicznej zakładu mleczarskiego (Tab. 2).

Tab. 2. Parametry fizyko-chemiczne ścieków mleczarskich

Parametr	Jednostka	Wartość
Odczyn (pH)	-	7,3
Sucha pozostałość	mg/dm ³	1980
Zawiesina ogólna	mg/dm ³	1092
Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT)	mg/dm ³	2430
Lotne kwasy tłuszczowe (LKT)	mg/dm ³	139
Ogólny węgiel organiczny (OWO)	mg/dm ³	1551
Azot ogólny	mg/dm ³	51,7
Azot amonowy	mg/dm ³	2,4
Fosfor ogólny	mg/dm ³	9,7
Wapń	mg/dm ³	22,7
Siarczany	mg/dm ³	210
Potas	mg/dm ³	17
Azotany	mg/dm ³	14,4
Sód	mg/dm ³	58
Chlorki	mg/dm ³	45,7

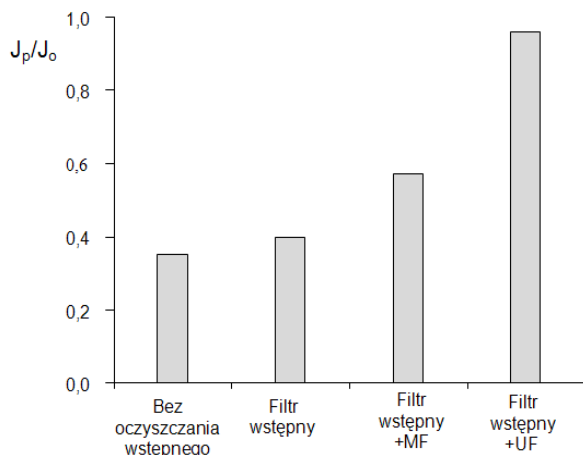
W ściekach mleczarskich surowych i wstępnie oczyszczonych oraz w próbkach permeatu i retentatu po mikro-, ultra- i nanofiltracji oznaczono zawiesinę ogólną, chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), lotne kwasy tłuszczowe (LKT), ogólny węgiel organiczny (OWO), azot ogólny, azot amonowy, fosfor ogólny i siarczany za pomocą spektrofotometru *UV-VIS DR6000* firmy *HACH*. Pomiar *pH* wykonano za pomocą urządzenia *Seven Multi* firmy *Mettler Toledo*. Stężenia jonów wapnia, sodu, potasu, chlorków i azotanów wyznaczono za pomocą elektrod jonoselektywnych firmy *Mettler Toledo*. Z kolei do określenia suchej pozostałości wykorzystano wagosuszkę firmy *Radwag*.

Wyniki i dyskusja

W pierwszym etapie zbadano wpływ wstępnego przygotowania ścieków mleczarskich na wydajności ich oczyszczania w procesie nanofiltracji. W celu określenia wpływu wstępnego przygotowania ścieków mleczarskich na *fouling* membran stosowanych podczas nanofiltracji ścieków mleczarskich wyznaczono współczynniki względnej przepuszczalności membran (Rys. 1). Zjawisko *foulingu* spowodowało 65% spadek objętościowego strumienia permeatu podczas procesu nanofiltracji prowadzonego na surowych ściekach mleczarskich.

Zastosowanie filtra wstępnego o granicy rozdziału 5 µm przyczyniło się do zwiększenia wydajności procesu nanofiltracji. W tym przypadku zaobserwowano 60% spadek objętościowego strumienia permeatu w czasie procesu nanofiltracji ścieków mleczarskich.

Z kolei zastosowanie wstępnego oczyszczania ścieków mleczarskich za pomocą układu filtra wstępnego i mikrofiltracji spowodowało 43% spadek strumienia permeatu podczas nanofiltracji ścieków mleczarskich. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano stosując wstępne



Rys. 1. Wpływ wstępnego oczyszczania ścieków mleczarskich na względną przepuszczalność membrany nanofiltrycyjnej (J_p - objętościowy strumień permeatu uzyskany podczas nanofiltrycji ścieków mleczarskich, J_0 - objętościowy strumień uzyskany podczas nanofiltrycji wody demineralizowanej).

oczyszczanie ścieków mleczarskich za pomocą układu filtra wstępnego i ultrafiltracji. W tym przypadku stwierdzono tylko 4% spadek wydajności procesu nanofiltrycji ścieków mleczarskich. Było to spowodowane tym, że zastosowana membrana UF umożliwiła usunięcie ze ścieków mleczarskich zanieczyszczeń odpowiedzialnych za zawiesiny w 100%, ChZT w 65%, OWO w 71%, a także przyczyniła się do znacznego obniżenia stężenia substancji biogennych w postaci azotu ogólnego (75%) i fosforu ogólnego (61%). Podobne wyniki uzyskano w pracach [Kawalec-Pietrenko i in., 2011; Szaniawska i in., 2014]. Jednak efekt ten został osiągnięty kosztem zużycia energii niezbędnej na przeprowadzenie procesu ultrafiltracji.

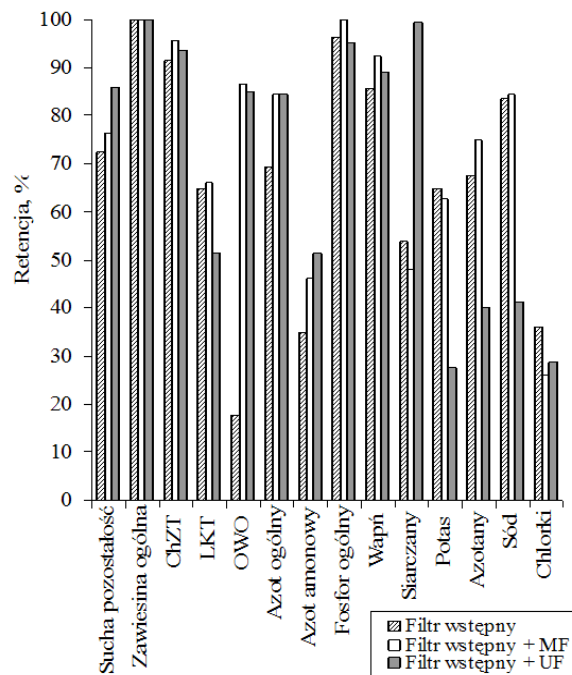
W kolejnych etapach zbadano wpływ wstępnego przygotowania ścieków na efektywność ich oczyszczania w procesie nanofiltrycji. Na podstawie wyników przedstawionych na rys. 2 stwierdzono, że proces nanofiltrycji ścieków mleczarskich umożliwił obniżenie stężenia substancji organicznych oraz zatrzymanie jonów dwuwartościowych. Zastosowana membrana NF pozwoliła także na znaczne obniżenie stężenia jonów jednowartościowych (Rys. 2). Wysoki stopień zatrzymania jonów jednowartościowych zaobserwowano w przypadku nanofiltrycji ścieków mleczarskich oczyszczonych wstępnie za pomocą filtra o granicy rozdzielności 5 μm oraz układu wstępnego oczyszczania złożonego z filtra (5 μm) i mikrofiltracji (0,3 μm) spowodowany był prawdopodobnie *foulingiem* powierzchni membrany nanofiltrycyjnej (Rys. 2).

Wstępne oczyszczanie ścieków mleczarskich za pomocą układu złożonego z filtra (5 μm) i membrany UF umożliwiło regenerację wody, która zachowała zapach podobny do zapachu mleka, a wynikający z obecności LKT w wodzie. Woda zregenerowana ze ścieków mleczarskich może być ponownie użyta do mycia instalacji, zbiorników i cystern samochodowych.

Przeprowadzona analiza stanu wiedzy [Kushwaha i in., 2010; Ganiyu i in., 2015] pozwoliła na stwierdzenie, że istnieje możliwość integracji technik filtracji membranowych z takimi metodami, jak pogłębione utlenianie lub adsorpcja na węglu aktywnym. Integracja tych metod ma na celu uzyskanie synergistycznego efektu w przypadku usunięcia trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych w postaci np. LKT oraz ChZT. Dopiero tak doczyszczona woda może być ponownie wykorzystywana w procesie przetwórstwa mleka.

Wnioski

Stwierdzono, że proces regeneracji wody ze zużytych kąpieli myjących należy prowadzić wieloetapowo, a jego kluczową operacją powinna być nanofiltrycja.



Rys. 2. Wpływ wstępnego oczyszczania ścieków mleczarskich na stopień zatrzymania poszczególnych składników podczas nanofiltrycji.

Jednym z najistotniejszych problemów związanych z zastosowaniem nanofiltrycji do oczyszczania ścieków mleczarskich jest odkładanie się składników organicznych na powierzchni membran (tzw. fouling), które prowadzi do spadku jednostkowej wydajności procesu i, w konsekwencji, do wzrostu kosztów procesu.

Racjonalnym rozwiązaniem wstępnego oczyszczania ścieków mleczarskich przed procesem nanofiltrycji może być zastosowanie zintegrowanego układu, obejmującego ultrafiltrację poprzedzoną filtracją za pomocą filtrów przegrodowych. Zastosowanie takiej procedury przygotowania ścieków mleczarskich umożliwi regenerację wody ze ścieków mleczarskich.

LITERATURA

- Ganiyu S.O., Van Hullebusch E.D., Cretin M., Esposito G., Oturan M.A., (2015). Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Sep. Purif. Technol.* 156, 891-914. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.09.059
- Kawalec-Pietrenko B., Kucharska K., Hołowacz I., (2011). Oczyszczanie strumieni poprodukcyjnych z procesów przetwórczych mleka. *Inż. Ap. Chem.* 50(5), 52-53
- Kowalik-Klimczak A., (2017). The possibilities of using membrane filtration in the dairy industry. *J. Machine Constr. Maint. Problemy Eksploatacji* (w druku)
- Kowalik-Klimczak A., Religa P., Gierycz P., (2015). Regeneracja chromowych ścieków garbarskich za pomocą polimerowych membran nanofiltrycyjnych. *Inż. Ap. Chem.* 54, 4, 167-169
- Kushwaha J.P., Srivastava V.C., Mall I.D., (2010). Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies. *Biores. Technol.* 101, 3474-3483. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.002
- Szaniawska D., Ćwirko K., Gabriel-Półrolniczak U., Soból U., (2014). Separacja białka i produktów hydrolizy białka z odpadowych solanek z zastosowaniem ultrafiltracyjnych membran ceramicznych i wielostopniowego systemu membranowego. *Inż. Ap. Chem.* 53(4), 296-297
- Tikariha A., Sahu O., (2014). Study of characteristics and treatments of dairy industry waste water. *J. Appl. Environ. Microbiol.* 2, 16-22. DOI: 10.12691/jaem-2-1-4
- Turan M., (2004). Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in dairy wastewater treatment. *Desalination* 17, 83-90. DOI: 10.1016/j.desal.2004.02.094