

Anna KwarciaK-Kozłowska, Jolanta Bohdziewicz,
Karolina Mielczarek

WPŁYW ZMIANY STĘŻENIA OSADU GRANULOWANEGO NA EFEKTYWNOŚĆ BEZTLENOWEGO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW GENEROWANYCH W PRZEMYŚLE MIĘSNYM

Streszczenie. Przemysł mięsny jest gałęzią sektora spożywczego, który zużywa duże ilości wody w konsekwencji produkuje również znaczne ilości ścieków charakteryzujących się dużą zawartością składników organicznych i wysokim stężeniem zawiesin oraz substancji biogenych. W badaniach podjęto próbę określenia wpływu stężenia granulowanego osadu beztlenowego na efektywność oczyszczania ścieków z zakładu mięsnego w reaktorze typu ASBR. Beztlenowe oczyszczanie ścieków z zakładu mięsnego realizowano w reaktorze ASBR przy wyznaczonym najkorzystniejszym stężeniu osadu (20 g/dm³) pozwoliło na wysokie usunięcie zanieczyszczeń organicznych oznaczanych jako ChZT (73%), BZT₅ (71%) i OWO (76%).

Słowa kluczowe: ścieki z zakładów mięsnych, reaktora ASBR, fermentacja metanowa, biogaz.

WPROWADZENIE

Przemysł mięsny w Polsce tworzy obecnie około 3500 przedsiębiorstw ale w porównaniu z krajami Europy Zachodniej charakteryzuje się dużym rozdrobnieniem.

Działające w kraju firmy tej branży różnią między sobą wielkością (od dużych kombinatów o produkcji ponad 10 000 Mg/rok do małych rodzinnych zakładów) jak i również profilem działalności (rzeźnie z przetwórstwem lub tylko ubojnie) [1,7,9].

Zakłady przemysłu mięsnego postrzega się jako miejsce powstawania trudnych do oczyszczenia ścieków przemysłowych, charakteryzujących się dużym ładunkiem zanieczyszczeń organicznych, substancji biogenych oraz wysokim stężeniem zawiesiny i soli nieorganicznych. Wartości wskaźników BZT₅ i ChZT ścieków z zakładów mięsnych mieszczą się w szerokim przedziale, ale BZT₅ wynosi przeciętnie od 1000 do 2500 g O₂/m³ a ChZT od 1500 do 5000 g O₂/m³. Ścieki z zakładów mięsnych zawierają duże ilości pierwiastków biogenych – azotu ogólnego (od 120 do 200 g/m³) oraz fosforu (sięgającego nawet 40 g/dm³). Obecność fosforu w ściekach jest wynikiem jego zawartości w odchodach zwierząt. Dodatkowym jego źródłem są środki myjące stosowane do mycia urządzeń oraz powierzchni roboczych [3,5-9].

Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA, Karolina MIELCZAREK – Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska; Jolanta BOHDZIEWICZ – Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska

Przedmiotowe ścieki są też niebezpieczne pod względem epidemiologicznym, ponieważ znajdują się w nich mikroorganizmy chorobotwórcze pochodzące m.in. z przewodów pokarmowych zwierząt rzeźnych [3,6].

Odprowadzanie do odbiornika nieoczyszczonych lub niedostatecznie oczyszczonych ścieków z zakładów mięsnych może prowadzić do powstawania deficytu tlenowego poprzez intensywne zużywanie tlenu. Ścieki z rzeźni oraz zakładów mięsnych wpływają także niekorzystnie na kanalizację miejską, na skutek dużej zawartości tłuszczu i zawiesin, które powodują zatykanie się oraz korozję kanałów [3,5,7].

Ze względu jednak na zróżnicowany skład ścieków i silne rozdrobnienie tej branży, nie jest możliwe stworzenie jednego schematu oczyszczania tego rodzaju ścieków. Niezbędne jest stworzenie technologii, wzajemnie powiązanych ze sobą procesów jednostkowych, które pozwolą uzyskać, jakość ścieków zgodną z obowiązującym prawem pod względem fizyko-chemicznym jak również i sanitarnym [6,7].

W badaniach podjęto próbę określenia możliwości wykorzystania beztlenowego sekwencyjnego bioreaktora typu ASBR do produkcji metanu i oczyszczanie ścieków z przemysłu mięsnego. Jak wiadomo procesy anaerobowe pozwalają nie tylko na rozwiązanie problemu zagospodarowania ścieków, ale również zapewniają korzyści ekonomiczne wynikające z produkcji wysokoenergetycznego gazu fermentacyjnego.

SUBSTRAT BADAŃ

Substratem badań były ścieki pochodzące z zakładu mięsnego zlokalizowanego w Konopiskach k/Częstochowy. Źródłem ścieków w tym zakładzie mięsnym są poszczególne etapy cyklu technologicznego (uboju, przetwórstwa mięsa oraz mycia urządzeń i hal ubojowych). Charakterystykę przedmiotowych ścieków zaprezentowano w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka ścieków z zakładu mięsnego koło Częstochowy

Table 1. Characteristics of wastewater from a meat industry plant near Czestochowa

Wskaźniki zanieczyszczeń	Jednostka	Wartość wskaźnika zanieczyszczeń	Dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków odprowadzanych do odbiornika [10]
pH	–	7,28 – 7,33	6,5 – 9
ChZT	mgO ₂ /dm ³	1640 – 1660	125
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	1500 – 1520	25
Azot amonowy	mg NH ₄ ⁺ /dm ³	180 – 190	10
Chlorki	mg Cl ⁻ /dm ³	700-800	1000
Zasadowość	mg CaCO ₃ /dm ³	670 – 700	–
LKT	mg CH ₃ COOH/dm ³	840 – 857	–

Na terenie zakładu zlokalizowana jest biologiczno-chemiczna oczyszczalnia ścieków przemysłowych oparta na systemie A/O2. Ścieki wykorzystywane w badaniach pobrano bezpośrednio po kratkach (przed odtłuszczaczem).

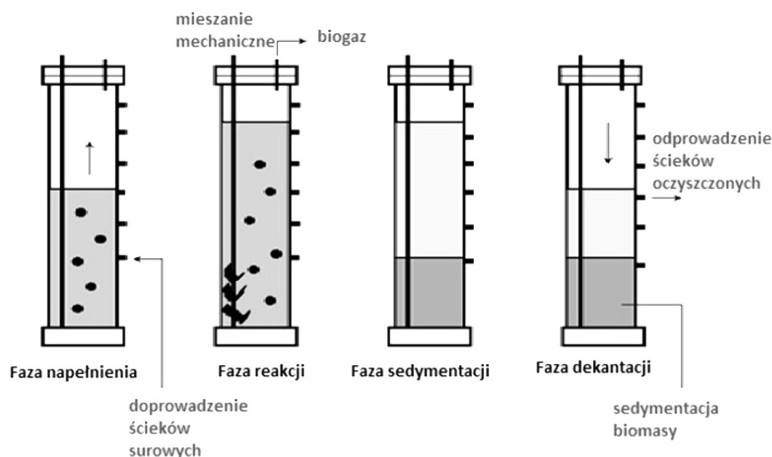
Wykorzystywany w badaniach osad pochodził z beztlenowego bioreaktora IC pracującego w oczyszczalni ścieków przemysłowych w browarze Żywiec S.A. Osad posiadał formę granulek o średnicy od 2 mm do 6 mm. Sucha masa osadu wyniosła $80,93 \text{ g/dm}^3$, w tym zawartość substancji organicznych stanowiła 86,5% ($69,97 \text{ g/dm}^3$) a stężenie frakcji mineralnej – 13,5% $10,96 \text{ g/dm}^3$.

APARATURA

W badaniach wykorzystano sekwencyjny bioreaktor beztlenowy (ASBR) wykonany ze szkła organicznego w postaci walca o objętości roboczej $11,8 \text{ dm}^3$. Komora bioreaktora otoczona była płaszczem wodnym zapewniający odpowiednią temperaturę prowadzenia procesu fermentacji mezofilowej. W komorze zainstalowano również dwa króćce do wprowadzania i odprowadzania ścieków. Układ wyposażony został w dwa króćce do dawkowania i odprowadzania ścieków oraz instalację do ujmowania biogazu. Powstający biogaz gromadzono w wypełnionym nasyconym roztworem chlorku sodu cylindrycznym zbiorniku, który połączono ze zbiornikiem wyrównawczym.

Ścieki do bioreaktora doprowadzono oraz odprowadzono za pomocą pompy perystaltycznej firmy Masterflex. Do pomiaru składu powstającego biogazu użyto analizatora firmy Geotechnical Instruments GA 2000. Zasada oznaczania stężeń CH_4 , CO_2 oparta jest na metodzie absorpcji w podczerwieni natomiast stężenia O_2 , H_2S i CO mierzone są przy pomocy celek elektrochemicznych.

Schemat pracy reaktora ASBR zaprezentowano na rys. 1.



Rys. 1. Schemat pracy reaktora ASBR

Fig. 1. Diagram of reactor ASBR operation

METODYKA BADAŃ

Do bioreaktora typu ASBR wprowadzono beztlenowy osad o zmiennym jego stężeniu od 10 g/dm³ do 40 g/dm³. Przeprowadzono 4 serie badań:

- I seria (stężenie osadu 10 g/dm³) obciążenie reaktora ładunkiem zanieczyszczeń wynosiło 1,44 kgChZT/m³d a obciążenie osadu 0,144 kgChZT/kg_{s,m}d
- II seria (stężenie osadu 20 g/dm³) obciążenie reaktora ładunkiem zanieczyszczeń wynosiło 1,22 kgChZT/m³d a obciążenie osadu 0,061 kgChZT/kg_{s,m}d
- III seria (stężenie osadu 30 g/dm³) obciążenie reaktora ładunkiem zanieczyszczeń wynosiło 1,03 kgChZT/m³d a obciążenie osadu 0,034 kgChZT/kg_{s,m}d
- IV seria (stężenie osadu 40 g/dm³) obciążenie reaktora ładunkiem zanieczyszczeń wynosiło 0,83 kgChZT/m³d a obciążenie osadu 0,020 kgChZT/kg_{s,m}d

W trakcie pracy reaktora ASBR wyróżnia się cztery fazy, których czas trwania podczas badań ustalono wstępnie na:

1. faza napełniania – 0,5 h
2. faza reakcji – 22,5 h
3. faza sedymentacji – 0,5 h
4. faza dekantacji – 0,5 h

W pierwszej fazie pracy bioreaktora napełniono go ściekami surowymi doprowadzanymi od dołu. Po napełnieniu reaktora rozpoczynała się faza reakcji (pracy reaktora), w której substancje organiczne rozkładane są przez mikroorganizmy na związki proste. Zawartość komory reakcyjnej była mieszana mieszadłem mechanicznym w celu zapewnienia kontakt substratu z biomasą. W trzeciej fazie pracy reaktora-sedymentacji, wstrzymana była praca urządzenia mieszającego co rozpoczęło proces sedymentacji osadu oraz klarowania ścieków. Po zakończeniu procesu sedymentacji osad gromadzony jest dolnej części bioreaktora odsłaniając warstwę sklarowanych ścieków. W ostatniej fazie odprowadzano oczyszczone ścieków co zamyka pełny cykl pracy reaktora. [2,4]

Kontrola procesu i wyznaczenie najkorzystniejszego stężenia osadu polegało na codziennym pomiarze ilości i składu wydzielającego się biogazu oraz przeprowadzaniu analizy fizyko-chemicznej oczyszczonych ścieków (tj. pH, zasadowość, LKT, azot amonowy, chlorki, ChZT, BZT₅, OWO).

OTRZYMANE WYNIKI BADAŃ

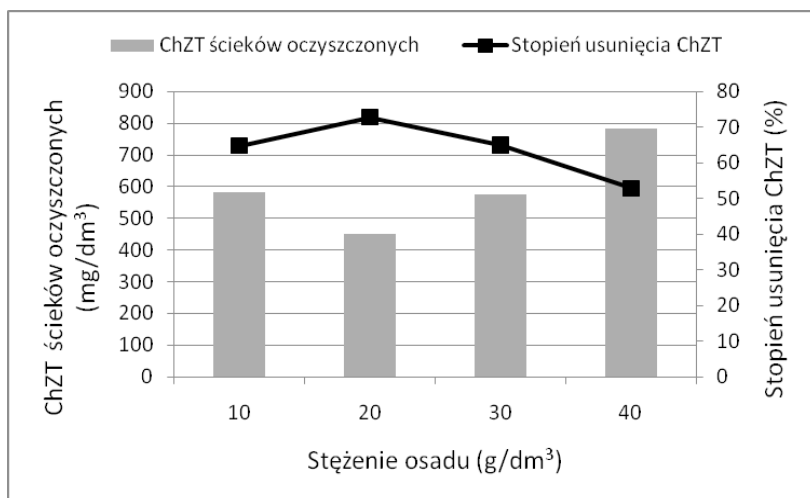
Wpływ zmiany stężenia osadu na efektywność oczyszczania ścieków powstających w zakładach mięsnych

W badaniach przeanalizowano jak zmieniał się stopień usunięcia zanieczyszczeń ze ścieków z zakładów mięsnych podczas ich oczyszczania w reaktorze ASBR przy zmienianym stężeniu osadu. Stężenie beztlenowego osadu granulowanego zmieniano w zakresie od 10 g/dm³ do 40 g/dm³. Wartość ChZT ścieków poddawanych oczyszczaniu utrzymywała się na poziomie 1640-1660 mgO₂/dm³.

Stwierdzono, że podczas oczyszczania ścieków przy stężeniu osadu około 10 g/dm³ stopień usunięcia ChZT wynosił 64,8% a wartość ChZT ścieków oczyszczonych wynosiła 584 mgO₂/dm³. Zwiększenie stężenia osadu do poziomu 20 g/dm³ przyczyniło się do zwiększenia stopnia usunięcia ChZT o 8%. Wartość wskaźnika ChZT ścieków oczyszczonych wynosiła 450 mgO₂/dm³.

Zaobserwowano jednak, że dalsze zwiększanie stężenia osadu przyczynia się do obniżania efektywności beztlenowej stabilizacji badanych ścieków. Podczas oczyszczania ścieków przy stężeniu osadu na poziomie 30 g/dm³ i 40 g/dm³ stopień usunięcia ChZT wynosił odpowiednio 65% i 52,9%. Wartość ChZT ścieków oczyszczonych przy stężeniu osadu na poziomie 40 g/dm³ była prawie dwukrotnie wyższa (782 mgO₂/dm³) w porównaniu do ChZT ścieków oczyszczonych przy stężeniu osadu wynoszącym 20 g/dm³ (450 mgO₂/dm³).

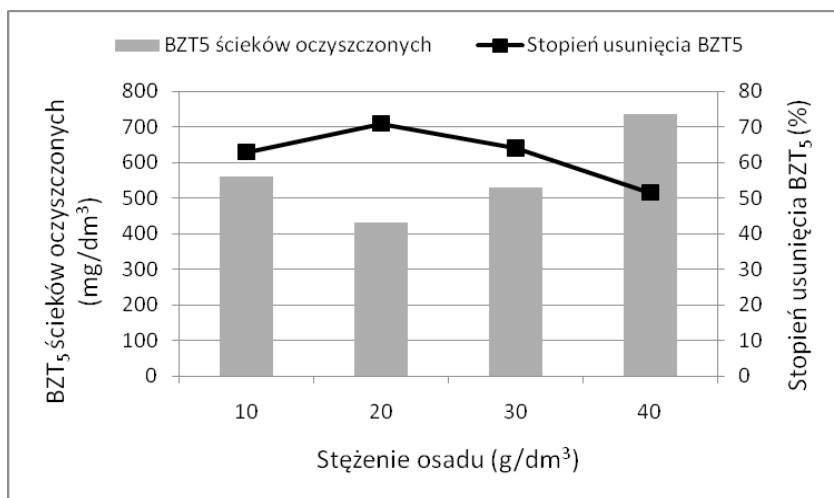
Przedstawione zmiany zaprezentowano na rys. 2.



Rys. 2. Wpływ zmiany stężenia osadu na stopień usunięcia ChZT oraz na wielkość ChZT ścieków oczyszczonych

Fig. 2. Effect of change of sludge concentration on the degree of COD removal and the volume of effluent COD

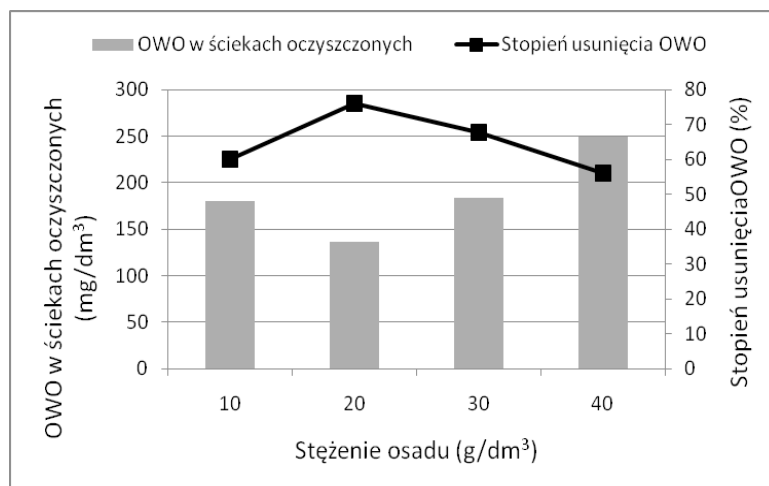
Analogiczną sytuację zaobserwowano w przypadku usunięcia z ścieków zanieczyszczeń oznaczanych jako BZT_5 . Stosowanie beztlenowego osadu granulowanego o jego stężeniu wynoszącym 20 g/dm^3 przyczyniło się do najwyższego stopnia usunięcia BZT_5 ze ścieków na poziomie 71%. Wartość wskaźnika BZT_5 obniżyła się z $1520 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ (ścieki surowe) do $430 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ (ścieki oczyszczone). Podwojenie stężenia osadu (40 g/dm^3) przyczyniło się do zmniejszenia skuteczności usunięcia BZT_5 o 20%. Stopień usunięcia BZT_5 przy tym stężeniu osadu wynosił 51,6%, a wartość wskaźnika w ściekach oczyszczonych $736 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Omawiane zmiany zaprezentowano na rys. 3.



Rys. 3. Wpływ zmiany stężenia osadu na stopień usunięcia BZT_5 oraz na wielkość BZT_5 ścieków oczyszczonych

Fig. 3. Effect of change of sludge concentration on the degree of BOD removal and the volume of effluent BOD

Początkowe stężenie OWO dla ścieków surowych wynosiło 570 mg C/dm^3 . Podczas prowadzenia procesu oczyszczania ścieków przy najniższym z przebadanych stężeń osadu (10 g/dm^3) stopień usunięcia OWO wynosił 60% a jego ilość w ściekach oczyszczonych wynosiła 180 mgC/dm^3 . Zwiększenie stężenia osadu do 20 g/dm^3 spowodowało aż 16% wzrost stopnia usunięcia OWO. Wartość wskaźnika OWO dla ścieków oczyszczonych przy tym stężeniu ustaliła się na poziomie 136 mgC/dm^3 . Stwierdzono analogiczną tendencję jak w przypadku BZT_5 i $ChZT$, że wraz ze zwiększaniem stężenia osadu w reaktorze ASBR dochodziło do pogorszenia jakości oczyszczanych ścieków i wzrostu wskaźnika OWO w oczyszczonych ściekach. Ścieki oczyszczone przy stężeniach osadu wynoszących 30 g/dm^3 i 40 g/dm^3 charakteryzowały się wartością wskaźnika OWO odpowiednio na poziomie 184 mgC/dm^3 i 250 mgC/dm^3 . Zmiany te zaprezentowano na rys. 4.



Rys. 4. Wpływ zmiany stężenia osadu na stopień usunięcia OWO oraz na wielkość OWO w ściekach oczyszczonych

Fig. 4. Effect of change of sludge concentration on the degree of TOC removal and the volume of effluent TOC

Jak wiadomo, ważnym parametrem, charakteryzującym prawidłowość przebiegu procesu fermentacji metanowej jest wartość stosunku LKT do zasadowości który nie powinien przekraczać wartości 0,3. Dla ścieków surowych stosunek LKT/zasadowości wynosił 1,2. Najniższą wartość tego wskaźnika wynoszącą 0,2 zanotowano w przypadku fermentacji ścieków przy stężeniu osad wynoszącym 20 g/dm³. Wskaźnik ten osiągnął wartość najwyższą (0,28) w momencie oczyszczania ścieków w reaktorze ASBR, w którym stężenie osadu wynosiło 40 g/dm³.

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że najkorzystniej prowadzić proces oczyszczania ścieków z zakładów mięsnych w beztlenowym reaktorze sekwencyjnym w którym stężenie osadu wynosi 20 g/dm³. Pomimo jednak wysokiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń z badanych ścieków (ChZT – 73%, BZT₅ – 71% oraz OWO-76%) nie można ich odprowadzić do odbiornika naturalnego. Dopuszczalna wartość wskaźników zanieczyszczeń dla ścieków oczyszczonych została kilkukrotnie (ChZT-4 a OWO-5) a nawet 17-krotnie (BZT₅) przekroczone.

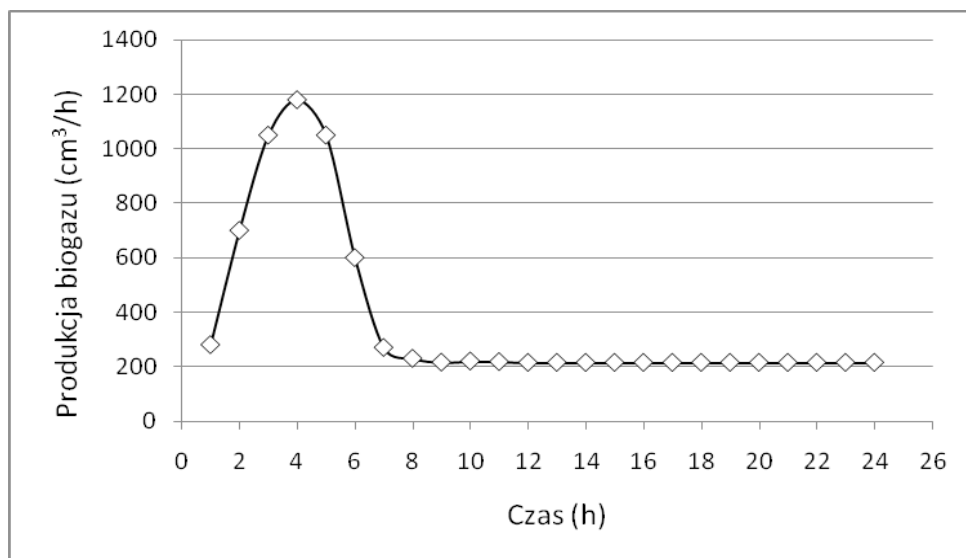
Monitoring produkcji biogazu przy wyznaczonym najkorzystniejszym stężeniu osadu granulowanego

Po wyznaczeniu najkorzystniejszego stężenia beztlenowego osadu granulowanego (20 g/dm³) przystąpiono do pomiaru i badania składu generowanego biogazu w procesie beztlenowej stabilizacji ścieków pochodzących z zakładu mięsnego.

Produkcja biogazu w przeliczeniu na 1 gram usuniętego ChZT, wynosiła 0,88 dm³/g_{usuniętegoChZT}, a w przeliczeniu na objętość oczyszczonych ścieków

$1,07 \text{ dm}^3/\text{dm}^3_{\text{ścieków}}$. Uwzględniając objętość bioreaktora produkcja biogazu kształtowała się na poziomie $0,80 \text{ dm}^3/\text{dm}^3_{\text{reaktora}} \cdot \text{d}$.

Na rys. 5 zaprezentowano zmianę produkcji biogazu podczas prowadzenia procesu oczyszczania badanych ścieków.



Rys. 5. Godzinowa produkcja biogazu podczas oczyszczania badanych ścieków w reaktorze ASBR
Fig. 5. Hourly biogas production during the treatment of wastewater in the ASBR reactor

Stwierdzono, że w 4 h prowadzenia fermentacji produkcję biogazu osiągnęła największą wartość (1180 cm^3). Natomiast od 5 h prowadzenia procesu oczyszczania ścieków produkcja biogazu malała. Średnia produkcja biogazu pomiędzy 5h a 24 h wynosiła $250 \text{ cm}^3/\text{h}$.

Przeprowadzono również analizę składu powstającego biogazu. Udział metanu w generowanym biogazie wzrastał z każdą godziną prowadzenia procesu. Jego udział procentowy wynosił średnio 80,5% obj. (od 5h do 9h procesu). Najwyższy udział dwutlenku węgla wynoszący 21,2% odnotowano w 4 h procesu po czym wartość ta uległa niewielkiemu obniżeniu i wahała się w granicach od 18,9% (6 h) do 19% (9 h).

Udziały H_2S i CO w powstającym biogazie wynosiły odpowiednio 64 ppm i 120 ppm.

Zaobserwowano, że po 9 h prowadzenia procesu dochodzi do stabilizacji składu i ilości produkowanego biogazu.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania i otrzymane pracy pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- najkorzystniejszym stężeniem beztlenowego osadu granulowanego przy którym należy beztlenowo stabilizować wykorzystane w badaniach ścieki generowane w zakładzie mięsnym jest stężenie 20g/dm^3 ;
- stwierdzono, że zwiększanie stężenia osadu powyżej 20 g/dm^3 przyczynia się do obniżania efektywności beztlenowego oczyszczania tego rodzaju ścieków poprodukcyjnych;
- zwiększenie stężenia osadu z 20 g/dm^3 do 30 g/dm^3 i 40 g/dm^3 spowodowało obniżenie stopnia usunięcia ChZT odpowiednio o 8% i 20%;
- beztlenowe oczyszczanie ścieków generowanych w zakładach mięsnych realizowane w reaktorze ASBR ze stężeniem osadu na poziomie 20 g/dm^3 pozwoliło na wysokie usunięcie z nich zanieczyszczeń organicznych oznaczanych jako ChZT (73%), BZT_5 (71%) i OWO (76%);
- stwierdzono, że pomimo prowadzenia procesu fermentacji badanych ścieków przy wyznaczonym najkorzystniejszym stężeniu osadu wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki oczyszczone zostały znacznie przekroczone w porównaniu do dopuszczalnych wartości dla ścieków odprowadzanych do odbiornika naturalnego. Stężenie ChZT 4-krotnie ($450\text{ mgO}_2/\text{dm}^3$), BZT_5 aż 17-krotnie ($430\text{ mgO}_2/\text{dm}^3$) a OWO prawie 5-krotnie ($136\text{ mgC}/\text{dm}^3$);
- generowany w procesie fermentacji metanowej ścieków z zakładów mięsnych biogaz charakteryzował się wysoką zawartością metanu (80,9 % obj.);
- pomimo, wysokiego stopnia usunięcia ładunku zanieczyszczeń z badanych ścieków poprodukcyjnych wskaźniki zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki oczyszczone przekraczały wartości dopuszczalne co nie pozwalało na bezpośrednie odprowadzenie ich do odbiornika. Sugeruje się doszczyszczenie beztlenowo oczyszczonych ścieków w innym procesie jednostkowym np. odwróconej osmozy.

Badania realizowane w ramach projektu badawczego własnego Ministra Nauki i Szkolnictwa wyższego nr N N523 56038.

BIBLIOGRAFIA

1. BARTKIEWICZ B., Oczyszczanie ścieków przemysłowych, Wydawnictwo Naukowe PWN 2007.
2. BING LI., SUN YING-IAN., LI YU-YING., Pretreatment of coking wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR), Journal of Zhejiang University, Science 6B(11) 1115-1123, 2005.
3. CHÁVEZ P., C., CASTILLO L., R., DENDOOVEN, L., Poultry slaughter wastewater treatment with an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor Bioresource technology 96, nr 15, 1730-1736, 2005.
4. CHEONG D., HANSEN C.L., Effect of feeding strategy on the stability of anaerobic sequencing batch reactor responses to organic loading conditions, Bioresource technology 99 5058-5068, 2008.
5. GUDELIS-MATYS K., Oczyszczanie ścieków w zakładach mięsnych, Gospodarka Mięsna, 50-52, 09/2004.
6. KONIECZNY P., SZYMAŃSKI M., Ścieki przemysłu spożywczego-charakterystyka, zagrożenia, korzyści, Przegląd Komunalny, 88-100, 02/2007.
7. KONIECZNY P., UCHMAN W., Zakład mięsny a środowisko naturalne, Poznań 1997.
8. MIZGAJSKI A., ANDRZEJEWSKA – WIERZBICKA M., Formy oddziaływania na środowisko przetwórstwa mięsnego w świetle przepisów prawa, Problemy Ocen Środowiskowych, 22, 2003.
9. OLSZEWSKI A., Technologia przetwórstwa mięsa, Warszawa 2002.
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U.09.27.169).

THE INFLUENCE OF GRANULAR SLUDGE CONCENTRATION CHANGES FOR EFFECTIVINES OF ANAEROBIC TREATMENT OF MEAT INDUSTRY WASTEWATER

Abstract. The meat industry is a branch of the food sector, which consume large amounts of water consequently, also produces of wastewater are characterized by a high organic content and high concentration of suspended solids, inorganic salts and nutrients. The study attempted to determine the effect of granular sludge concentration on the efficiency of anaerobic treatment of wastewater from meat processing plants in the ASBR reactor. Anaerobic treatment of wastewater generated in the meat processing plants carried out by designated most preferred concentration of sludge (20 g/dm³) in the ASBR reactor allows for high removal of organic pollutants determined as COD (73%), BOD (71%) and TOC (76%).

Keywords: wastewater from meat processing plants, ASBR reactor, methane fermentation, biogas.