



Zastosowanie reaktora ASBR do oczyszczania ścieków z przemysłu mięsnego

Anna Kwarciak-Kozłowska, Karolina Mielczarek

Politechnika Częstochowska

Jolanta Bohdziewicz

Politechnika Śląska, Gliwice

1. Wstęp

Intensywny rozwój sektora spożywczego w Polsce odnotowano po roku 2004. Dotacje z Unii Europejskiej umożliwiły wiele inwestycji, a także zwiększenie produkcji oraz poprawy jakości produktów. Przemysł mięsny w kraju tworzy obecnie około 3500 przedsiębiorstw o różnych zakresach oraz profilach działalności. Ten dział gospodarki charakteryzuje się silnym rozdrobnieniem oraz rozproszeniem i obejmuje zarówno małe firmy rodzinne zajmujące się wyłącznie ubojem, jak również wielkie zakłady i spółki [1÷3].

Zakłady przemysłu mięsnego coraz częściej postrzega się jako miejsca generowania trudnych do oczyszczenia ścieków przemysłowych, charakteryzujących się dużym ładunkiem zanieczyszczeń organicznych. Przedmiotowe wody odpadowe oprócz białek i tłuszczu zawierają również w swoim składzie trudnobiodegradowalne związki chemiczne pochodzące z procesu mycia maszyn i hal produkcyjnych. Ich oczyszczanie

napotyka z reguły na poważne trudności wiążące się z dużymi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi. Średnia ilość ścieków powstająca w zakładzie mięsnym to $150 \text{ m}^3/\text{d}$ czemu odpowiada wielkość RLM wg BZT₅ na poziomie 9500 [2÷6].

Jednym z podstawowych problemów związanych z ochroną środowiska w zakładach mięsnych jest problem zagospodarowania i unieszkodliwienia powstających ścieków oraz odpadów. Nieoczyszczone ścieki odprowadzane do odbiornika mogą naruszyć jego równowagę lub całkowicie zdegradować [2, 4, 7].

W badaniach podjęto próbę określenia możliwości wykorzystania beztlenowego sekwencyjnego bioreaktora typu ASBR do produkcji biogazu i oczyszczanie ścieków z przemysłu mięsnego. Jak wiadomo procesy anaerobowe pozwalają nie tylko na rozwiązanie problemu ekologicznego, jakim jest unieszkodliwienie ścieków, ale również zapewniają korzyści ekonomiczne wynikające z produkcji wysokoenergetycznego gazu fermentacyjnego [8, 9]

2. Substrat badań

Substratem badań były ścieki pochodzące z zakładu mięsnego k/Częstochowy. Pochodziły one z poszczególnych etapów cyklu technologicznego tj. uboju, przetwórstwa mięsa oraz mycia urządzeń i hal ubojowych). Charakterystykę ścieków zaprezentowano w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka ścieków z zakładu mięsnego k/Częstochowy
Table 1. Characteristics of wastewater from a meat industry plant near Częstochowa

Wskaźniki zanieczyszczeń	Jednostka	Wartość wskaźnika zanieczyszczeń
ChZT	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	1540÷660
BZT ₅	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	1400÷1520
pH	–	7,28÷7,33
Zasadowość	$\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$	550÷700
LKT	$\text{mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$	840÷857
Azot amonowy	$\text{mg NH}_4^+/\text{dm}^3$	170÷190
Chlorki	$\text{mg Cl}/\text{dm}^3$	700÷800
OWO	$\text{mg C}/\text{dm}^3$	760÷810

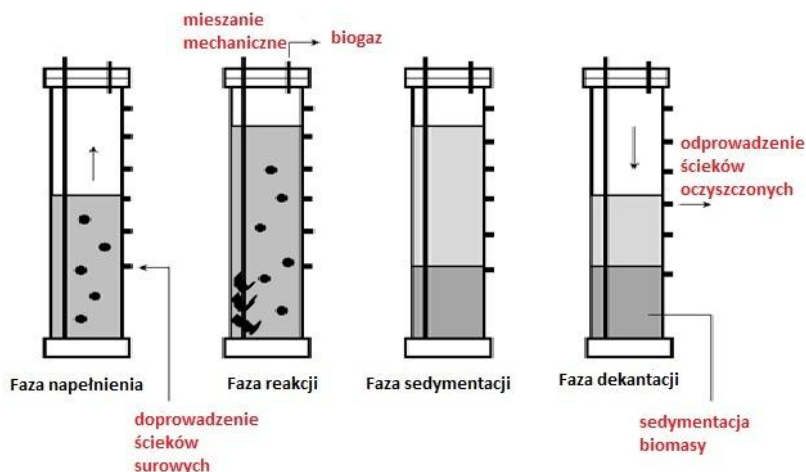
Na terenie zakładu zlokalizowana jest biologiczno-chemiczna oczyszczalnia ścieków poprodukcyjnych oparta na systemie A2/O. Ścieki stosowane w badaniach pobierano bezpośrednio po kratkach i przed odtłuszczaczem.

Osad pochodził z beztlenowego bioreaktora IC pracującego w oczyszczalni ścieków przemysłowych w browarze Żywiec S.A. Posiadał formę granulek o średnicy od 2 mm do 6 mm. Sucha masa osadu wynosiła $80,93 \text{ g/dm}^3$, w tym zawartość substancji organicznych – $69,97 \text{ g/dm}^3$ a stężenie frakcji mineralnej – $10,96 \text{ g/dm}^3$.

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. W układzie dodatkowo znajdowała się instalacja do ujmowania biogazu, który zbierany był w wypełnionym nasyconym roztworem chlorku sodu cylindrycznym zbiorniku połączonym ze zbiornikiem wyrównawczym.

Schemat pracy reaktora ASBR zaprezentowano na rys. 1.



Rys. 1. Schemat pracy reaktora ASBR

Fig. 1. Schematic of ASBR (Anaerobic Sequential Batch Reactor) work

Ścieki do bioreaktora doprowadzano oraz odprowadzano 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.

4. Metodyka badań

Do bioreaktora typu ASBR wprowadzono beztlenowy osad o stężeniu 20 g/dm^3 . Obciążenie bioreaktora ładunkiem zanieczyszczeń wynosiło $1,25 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$, natomiast obciążenie osadu $0,06 \text{ kg ChZT/kg}_{\text{sm}} \cdot \text{d}$. W trakcie pracy reaktora ASBR wyróżniono cztery fazy, których czas trwania wstępnie ustalono 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 rozpoczęła się faza reakcji, w której substancje organiczne rozkładane były do związków prostszych. Zawartość komory reakcyjnej była mieszana mieszadłem mechanicznym w celu zapewnienia kontakt substratu z biomasą. W trzeciej fazie pracy reaktora-sedymentacji, zachodził proces sedymentacji osadu oraz klarowania ścieków. Następnie odprowadzono oczyszczone ścieki. W ten sposób zamykał się pełny cykl pracy reaktora.

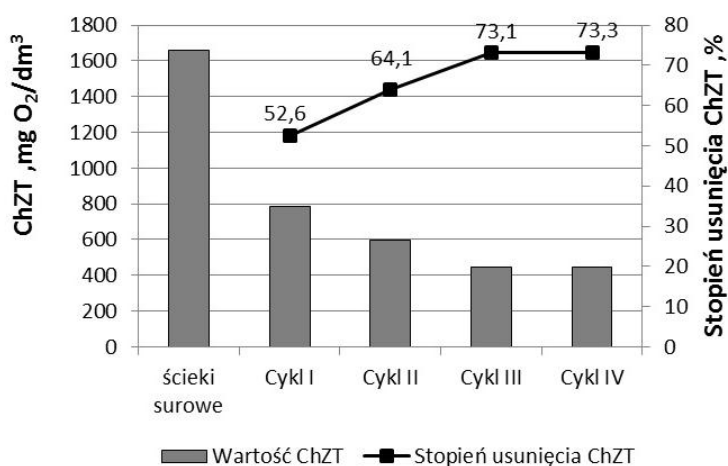
Ocena efektywności procesu polegała na codziennym pomiarze ilości i składu wydzielającego się biogazu oraz wyznaczeniu fizykochemicznych wskaźników zanieczyszczeń oczyszczonych ścieków (tj. pH, zasadowość, LKT, stężenie azotu amonowego i chlorków, ChZT, BZT₅, OWO).

Ścieki poddano również analizom mikrobiologicznym polegającym na oznaczaniu bakterii grupy coli metodą fermentacyjno – próbówkową oraz ogólnej liczby bakterii metodą płytkową Kocha.

5. Wyniki badań

5.1. Oczyszczanie ścieków w reaktorze ASBR

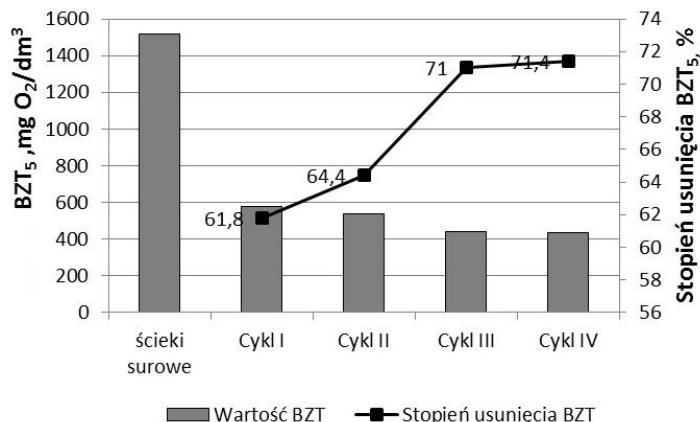
Stężenie ChZT ścieków surowych kształtowało się na poziomie 1540÷1660 mg O₂/dm³. Oczyszczone ścieki przetrzymywane były w reaktorze przez okres 24 h (czas trwania całego cyklu pracy reaktora). Badania prowadzono do momentu uzyskania cykli powtarzalnych. Po cyklu I ChZT ścieków oczyszczonych obniżyło się do poziomu 786 mg O₂/dm³ a po każdym następnym wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu sukcesywnie malała. Najwyższe stopnie usunięcia ChZT odnotowano w cyklach III i IV. Wynosiły one dla cyklu III 73,1% (446 mg O₂/dm³), a dla cyklu IV 73,3% (443 mg O₂/dm³). Wartości te jednak prawie 4-krotnie przekraczały wartość dopuszczalną dla ścieków odprowadzanych do odbiornika naturalnego (125 mg O₂/dm³). Omawiane zmiany ilustruje rys. 2.



Rys. 2. Zmiany wartości ChZT ścieków oczyszczonych w poszczególnych cyklach
Fig. 2. Change COD value of treated wastewater in the following cycles

Wartość BZT₅ surowych ścieków wynosiła 1520 mg O₂/dm³. W cyklu I wartość wskaźnika BZT₅ obniżył się do poziomu 580 mg O₂/dm³ (61,8%). W przypadku ścieków oczyszczonych w cyklu IV zmalała do poziomu 435 mg O₂/dm³ (71,4%). Zaobserwowane zmiany biologicznego

zapotrzebowania tlenu ścieków oczyszczanych w poszczególnych cyklach zaprezentowano na rys. 3.

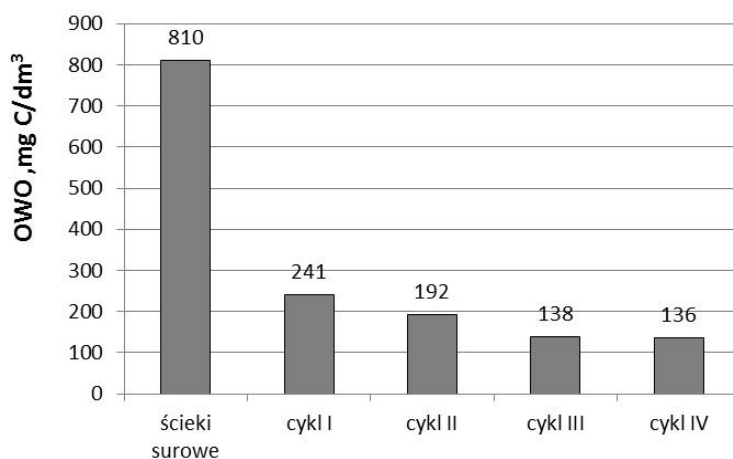


Rys. 3. Zmiany BZT₅ ścieków oczyszczonych w poszczególnych cyklach
Fig. 3. The BOD value changes of treated wastewater in the following cycles

Dla ścieków surowych stężenie LKT wynosiło 857 mg CH₃COOH/dm³, natomiast w kolejnych cyklach oczyszczania wartość ta ulegała systematycznemu obniżaniu. W przypadku cykli III i IV nie ulegała już zmianie i wynosiła 240 mg CH₃COOH/dm³.

W trakcie badań monitorowano również wielkość wskaźnika LKT/zasadowości. Stosunek LKT/zasadowości dla ścieków surowych wynosił 1,22. Po pierwszym cyklu pracy bioreaktora jego wartość obniżyła się do poziomu 0,27 w cyklach III i IV zmalała do wartości 0,23.

Początkowe stężenie OWO (ogólnego węgla organicznego) dla ścieków surowych wynosiło 810 mg C/dm³. Podczas prowadzenia procesu oczyszczania badanych ścieków stopniowo ulegało obniżeniu w zakresie wartości 241 mg C/dm³ (cykl I) do 136 mg C/dm³ (cykl IV). Zmiany te przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Zmiany stężenia OWO ścieków oczyszczonych w poszczególnych cyklach
Fig. 4. The TOC value changes of treated wastewater in the following cycles

W tabeli 2 zestawiono wyniki badań jakie uzyskano podczas oczyszczania ścieków pochodzących z zakładów mięsnych w warunkach beztlenowych.

Tabela 2. Charakterystyka ścieków oczyszczonych w reaktorze ASBR (cykl 24 h)
Table 2. Characteristics of wastewater treated in ASBR (cycle 24 h)

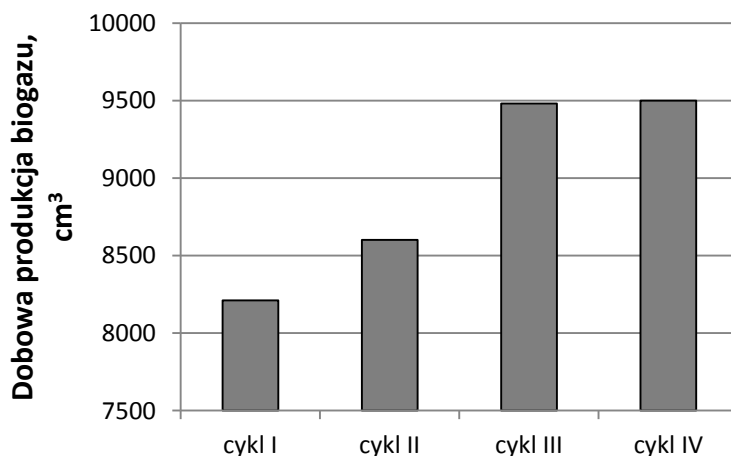
Wskaźniki zanieczyszczeń	Jednostka	Wartość wskaźnika charakteryzującego ścieki oczyszczone			
		Cykl			
		I	II	III	IV
pH	–	7,0	7,07	7,0	6,9
ChZT	mg O ₂ /dm ³	786	595	446	443
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	580	540	440	435
OWO	mg C/dm ³	241	192	138	136
LKT	mg CH ₃ COOH/dm ³	274	257	240	240
Zasadowość	mg CaCO ₃ /dm ³	1010	1000	1010	1010
LKT/zasadowości	–	0,27	0,25	0,23	0,23
Azot amonowy	mg NH ₄ ⁺ /dm ³	198	243	224	219
Chlorki	mg Cl ⁻ /dm ³	950	1000	1000	1000
St. usunięcia ChZT	%	52,6	64,1	73,1	73,3
St. usunięcia BZT ₅	%	61,8	64,4	71	71,4

Stwierdzono, że pomimo wysokiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń oznaczanych jako ChZT (73,3%) oraz BZT₅ (71,4%) ścieki oczyszczone nie nadawały się do odprowadzenia do odbiornika naturalnego. Wartości wskaźników charakteryzujących ścieki oczyszczone zostały przekroczone 17-krotnie (BZT₅) i 4-krotnie (ChZT). Stężenie OWO prawie 5-krotnie przekroczone wartość dopuszczalną. W ściekach oczyszczonych odnotowano również za wysokie stężenie azotu amonowego (219 mg/dm³) przekraczające wartość normowaną (10 mg/dm³) prawie 22-krotnie.

5.2. Monitoring produkcji biogazu i jego składu

W czasie procesu oczyszczania ścieków powstających podczas uboju oraz przetwórstwa mięsa mierzono w każdym cyklu ilość wyprodukowanego biogazu.

Stwierdzono, że dobową produkcję systematycznie wzrastała od 8210 cm³/d (cykl I) do poziomu 9500 cm³/d (cykl IV). Zmiany te przedstawiono na rysunku 5.



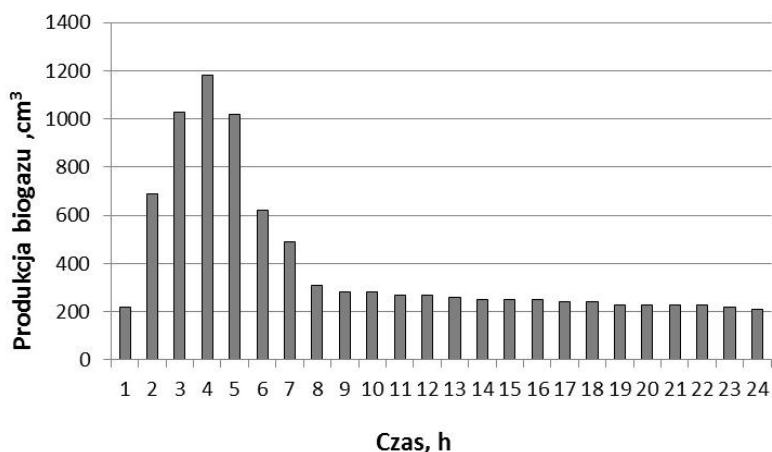
Rys. 5. Dobowa produkcja biogazu podczas oczyszczania ścieków z przemysłu mięsnego w kolejnych cyklach procesu

Fig. 5. Daily production of biogas in subsequent cycles of the treatment process of wastewater from the meat industry

Produkcja biogazu w cyklu IV, w przeliczeniu na 1 gram usuniętego ChZT, wynosiła $0,88 \text{ dm}^3/\text{g}_{\text{usuniętego ChZT}}$, a w przeliczeniu na objętość oczyszczonych ścieków $1,07 \text{ dm}^3/\text{dm}^3_{\text{ścieków}}$. Uwzględniając objętość bioreaktora produkcja biogazu w tym cyklu kształtowała się na poziomie $0,80 \text{ dm}^3/\text{dm}^3_{\text{reaktora}} \cdot \text{d}$.

W cyklach III i IV odnotowano największe objętości generowanego biogazu i dlatego w trakcie cyklu IV przeprowadzony został monitoring ilości i składu powstającego biogazu. Jego skład mierzono przez okres 9 h (po tym czasie doszło do stabilizacji składu i ilości produkowanego biogazu).

Godzinową produkcję biogazu zestawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Godzinowa produkcja biogazu podczas oczyszczania ścieków z przemysłu mięsnego w reaktorze ASBR

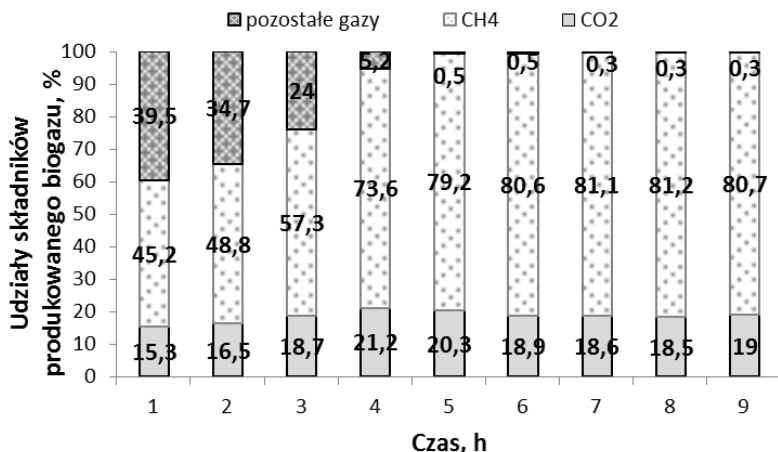
Fig. 6. Hourly production of biogas in the ASBR reactor during the treatment of wastewater from the meat industry

Analizując otrzymane wyniki badań można wnioskować, że w 4 h prowadzenia fermentacji odnotowano największą produkcję biogazu (1180 cm^3). Natomiast od 5 h monitoringu produkcja biogazu malała. Średnia produkcja biogazu pomiędzy 5 h a 24 h wynosiła $250 \text{ cm}^3/\text{h}$.

Zmiany udziału CH_4 i CO_2 w wydzielającym się biogazie podczas 9 h monitoringu fermentacji metanowej zaprezentowano na rys. 7.

Udział metanu w generowanym biogazie wzrastał z każdą godziną prowadzenia procesu. Jego udział procentowy wynosił średnio 80,5%

obj.(5÷9 h 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).



Rys. 7. Procentowe udziały poszczególnych składników biogazu generowanych podczas oczyszczania ścieków z przemysłu mięsnego w reaktorze ASBR

Fig. 7. Percentage share of individual components of biogas generated during treatment of wastewater from meat industry in ASBR

W skład biogazu obok podstawowych jego składników, jakim są metan i dwutlenek węgla wchodzi gazy takie jak siarkowodor (H_2S) i tlenek węgla (CO). Udziały H_2S i CO pozyskiwane podczas oczyszczania ścieków mięsnych podczas 9 h procesu fermentacji beztlenowej podano w tabeli 3.

Tabela 3. Udział objętościowy H_2S i CO w biogazie w procesie oczyszczania ścieków z przemysłu mięsnego w reaktorze ASBR

Table 3. The volume fraction of H_2S and CO in the biogas during wastewater treatment process in ASBR

Składnik	Jednostka	Zmiana stężenia składników gazowych w czasie								
		1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h	9 h
H_2S	ppm	3	7	12	17	20	19	20	20	20
CO		37	41	61	59	64	65	58	63	64

5.3. Analiza mikrobiologiczna ścieków oczyszczonych w reaktorze ASBR

W badaniach podjęto również próbę oceny skuteczności usuwania zanieczyszczeń mikrobiologicznych ze ścieków pochodzących z przemysłu mięsnego.

Analizie poddano ścieki surowe, jak również ścieki oczyszczone w powtarzalnym cyklu, jeśli chodzi o efektywność oczyszczania ścieków (cykl IV).

W wyniku przeprowadzonych badań należy stwierdzić, iż ścieki surowe charakteryzowały się dużą liczebnością bakterii psychrofilnych, co wskazuje na zawartość w nich dużego ładunku substancji organicznych. W ściekach tych występowały również licznie bakterie mezofilne, w tym bakterie grupy coli. W wyniku oczyszczania ścieków w reaktorze ASBR zaobserwowano obniżenie liczebności bakterii mezofilnych o około 66,6%, a psychrofilnych o około 70,9%, co świadczyło o prawidłowym przebiegu prowadzenia procesu fermentacji. Potwierdziły to również badania, uzyskane w przypadku wyznaczania ilości bakterii grupy coli.

W tabeli 4 zestawiono wyniki uzyskane z hodowli ogólnej liczby bakterii mezofilnych i psychrofilnych.

Tabela 4. Wyniki uzyskane z hodowli ogólnej liczby bakterii mezofilnych i psychrofilnych

Table 4. Results obtained from the culture of the total number of mesophilic and psychrophilic bacteria

Rodzaj badanej próbki	Miano bakterii grupy coli	Ogólna liczba bakterii mezofilnych w 1 cm ³ ścieków	Ogólna liczba bakterii psychrofilnych w 1 cm ³ ścieków
ścieki surowe	10 ⁻⁷	25,6 · 10 ⁵	49,4 · 10 ⁵
ścieki oczyszczone	10 ⁻⁴	8,8 · 10 ⁵	14,4 · 10 ⁵

6. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania i otrzymane pracy pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- beztlenowe oczyszczanie ścieków generowanych w zakładach mięsnych realizowanych w reaktorze ASBR pozwoliło na wysokie usunięcie z nich zanieczyszczeń organicznych oznaczanych jako ChZT (73,3%), BZT₅ (71,4%) i OWO (83,2%),
- wartość wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki oczyszczone zostały znacznie przekroczone w stosunku do wartości dopuszczalnych dla ścieków odprowadzanych do odbiornika naturalnego. Stężenie ChZT prawie 4-krotnie (443 mg/dm³), BZT₅ aż 17-krotnie (435 mg/dm³) a OWO prawie 5-krotnie (136 mg/dm³),
- stwierdzono, że po III cyklach pracy reaktora ASBR kolejny charakteryzując się taką samą efektywnością oczyszczania ścieków,
- generowany w procesie fermentacji metanowej ścieków z zakładów mięsnych biogaz charakteryzował się wysoką zawartością metanu (80,9% obj.),
- procesy zachodzące w beztlenowym reaktorze ASBR w dużym stopniu przyczyniły się do zmniejszenia liczby bakterii. Proces oczyszczania ścieków zapewnił ponad 66,6% redukcję bakterii mezofilnych oraz 70,9% bakterii psychrofilnych,
- 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 w celu możliwości odprowadzenia do odbiornika naturalnego.

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

Literatura

1. **Bartkiewicz B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2007.
2. **Konieczny P., Uchman W.:** *Zakład mięsny a środowisko naturalne*. Poznań 1997.
3. **Olszewski A.:** *Technologia przetwórstwa mięsa*. Warszawa 2002.
4. **Mizgajski A., Andrzejewska-Wierzbička M.:** *Formy oddziaływania na środowisko przetwórstwa mięsnego w świetle przepisów prawa*. *Problemy Ocen Środowiskowych*, 22, 2003.
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. **Chávez P., C., Castillo L., R., Dendooven L.:** *Poultry slaughter wastewater treatment with an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor* *Biore-source technology* 96, nr 15, 1730÷1736. 2005.
8. **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.
9. **Cheong D., Hansen C.L.,** *Effect of feeding strategy on the stability of anaerobic sequencing batch reactor responses to organic loading conditions*, *Biore-source technology* 99 5058-5068, 2008
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).

Application of Anaerobic Sequencing Batch Reactor ASBR for Treatment of Wastewater from Meat Industry

Abstract

The meat industry is a branch of the food sector, which significantly affects the degradation of the environment. Consuming large amounts of water consequently, also produces significant quantities of wastewater which is characterized by a high organic content and high concentration of suspended solids, inorganic salts and nutrients. The study attempted to determine the possibility of using ASBR for biogas production and treatment of wastewater from the meat

industry. Anaerobic sludge concentration was on level of 20 g/dm^3 . Organic loading rates (OLR) were $1.25 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$ and sludge loading $0.06 \text{ kg COD/kg}_{\text{vss}} \cdot \text{d}$. During operation of ASBR there are four phases (filling – 0.5 h, the reaction – 22.5 h, sedimentation – 0.5 h and decantation – 0.5 h). The treatment wastewater were kept in ASBR for 24 hour (time of entire cycle). The research was conducted until the repeatable cycles. The repeatable cycles were extracted after three work cycles of ASBR. During methane fermentation process a considerable degree of removal of organic pollutants from raw wastewater was obtained: COD (73.3%), BOD_5 (71.4%) and TOC (83.2%). The concentration of COD and BOD_5 was respectively 435 mg/dm^3 and 443 mg/dm^3 . The value of TOC reached level of 136 mg/dm^3 . Generated biogas in the methane fermentation process of wastewater from meat industry plant was characterized by high methane content (80.9% vol.). Processes in ASBR contributed to reduction of the number of bacteria (66.6% of mesophilic bacteria and 70.9% of psychrophilic bacteria).