

*Magdalena Szyprowska, Piotr Wichowski, Piotr Stępień*

**BADANIA PROCESÓW  
BEZTLENOWEGO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW  
NA PRZYKŁADZIE ŚCIEKÓW  
Z PRZEMYSŁU FARMACEUTYCZNEGO**

***TESTING OF WASTEWATER TREATMENT PROCESSES  
ANAEROBIC AN EXAMPLE  
FROM THE PHARMACEUTICAL PLANT***

**Streszczenie**

W artykule przedstawiono przykładowy układ technologiczny oczyszczania ścieków przemysłowych wysoko obciążonych ładunkiem zanieczyszczeń organicznych zastosowany w jednym z krajowych przedsiębiorstw przemysłu farmaceutycznego. Zawarto również eksperymentalne badania efektywności usuwania związków organicznych ze ścieków podczas beztlenowego oczyszczania w reaktorze typu UASB. Podczas oczyszczania ścieków w mezofilowych warunkach beztlenowych, przy założonym minimalnym progu redukcji  $ChZT_{Cr}$  wynoszącym 50%, stwierdzono, że obciążenie reaktora ładunkiem  $ChZT_{Cr}$  nie powinno przekraczać  $3 \text{ gO}_2 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ .

**Słowa kluczowe:** beztlenowe oczyszczanie ścieków, reaktor UASB, przemysł farmaceutyczny

***Summary***

*The article presents an example of technological system of industrial wastewater treatment of highly organic load applied to one of the national pharmaceutical companies. The contents of the experimental study the effectiveness of removing organic compounds from wastewater during anaerobic treatment in UASB type reactor. During wastewater treatment in mesophilic conditions at the*

*assumed minimum threshold for COD-Cr reduction of 50%, the load of the reactor COD-Cr load should not exceed  $3 \text{ gO}_2 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ .*

**Key words:** *anaerobic wastewater treatment, UASB reactor, the pharmaceutical industry*

## WSTĘP

W ostatnich latach na obszarach wiejskich obserwuje się zmniejszenie ilości odpływających ścieków przy zwiększonych stężeniach zanieczyszczeń. Oczyszczanie ścieków zawierających wysokie stężenia substancji organicznych metodami tlenowymi wiąże się z dużą energochłonnością oraz produkcją znacznych ilości osadów ściekowych [Gavrilescu 2002, Perez-Elvira 2006]. Przy oczyszczaniu takich ścieków może być zasadne wprowadzenie stopnia beztlenowego przed oczyszczaniem tlenowym. Intensywny rozwój beztlenowych technologii oczyszczania nastąpił w latach siedemdziesiątych XX wieku [Foresti i in. 2006]. W chwili obecnej reaktory beztlenowe są wykorzystywane przede wszystkim do oczyszczania wysoko obciążonych ścieków przemysłowych np. z przemysłu rolno-spożywczego [Bartkiewicz, Umiejewska 2010]. Przy oczyszczaniu ścieków bytowych zastosowanie reaktorów UASB przed osadem czynnym przystosowanym do usuwania związków węgla, azotu i fosforu nie jest rozwiązaniem prawidłowym. Usunięcie ze ścieków części związków organicznych w procesie fermentacji metanowej pogarsza stosunki  $\text{N}_{\text{og}}/\text{BZT}_5$  i  $\text{P}_{\text{og}}/\text{BZT}_5$  i wpływa niekorzystnie na efekt usuwania ze ścieków azotu i fosforu metodami biologicznymi [Łomotowski, Szpindor 2002]. W artykule przedstawiono przykładowy układ technologiczny oczyszczania ścieków przemysłowych zastosowany w jednym z krajowych przedsiębiorstw przemysłu farmaceutycznego. Zawarto również badania eksperymentalne efektywności usuwania związków organicznych ze ścieków podczas beztlenowego oczyszczania.

## UKŁAD TECHNOLOGICZNY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Do oczyszczalni dopływają trzy strumienie ścieków o różnej jakości, a także ilości. Charakterystykę ilościową i jakościową ścieków kierowanych do oczyszczalni przedstawiono w tabeli 1.

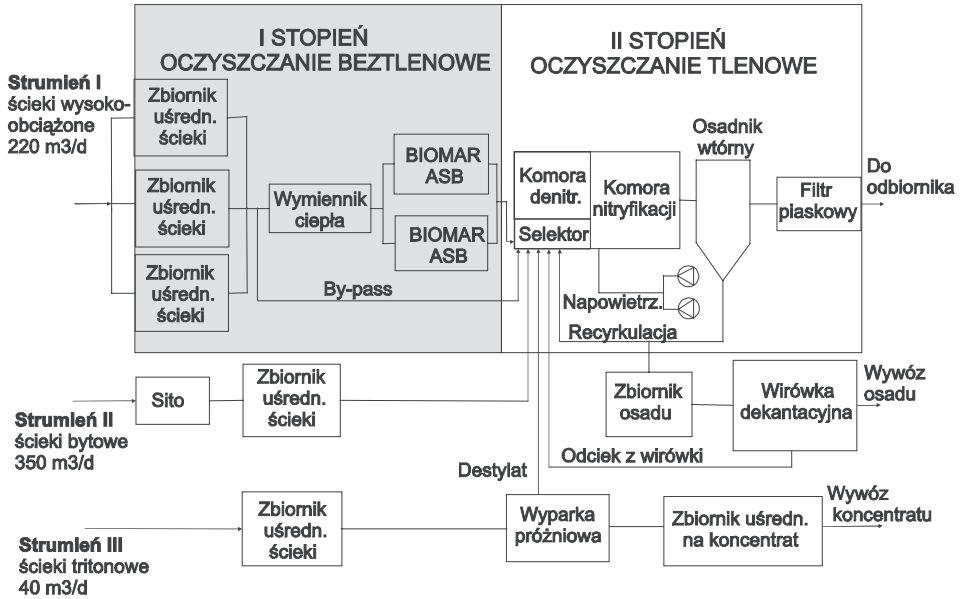
Oczyszczalnia posiada dwa stopnie oczyszczania: beztlenowy i tlenowy. Oczyszczane na stopniu beztlenowym są jedynie ścieki technologiczne wysoko obciążone ładunkiem zanieczyszczeń organicznych. Na rysunku 1 przedstawiono układ technologiczny oczyszczalni ścieków. Aby do reaktorów beztlenowych dopływały ścieki o stabilnym składzie zastosowano trzy zbiorniki buforowe (w tym jeden awaryjny) o pojemności  $240 \text{ m}^3$  każdy. W zbiornikach buforowych zachodzi proces hydrolizy substancji organicznych takich jak: węglowodory,

cukry, alkohole czy polimery. Jest to wstępny etap procesu obróbki beztlenowej ścieków i powoduje ich zakwaszenie (Buraczewski 1989). Następnie ścieki zostają podgrzane w wymienniku ciepła (zasilanym gorącą wodą) do temperatury około 35°C. Dodatkowo ścieki wypływające z reaktora podgrzewają ścieki zasilające reaktor.

**Tabela 1.** Charakterystyka ścieków dopływających do oczyszczalni (Stępień 2009)  
**Table 1.** Characteristics of influent wastewater to treatment plants (Stępień 2009)

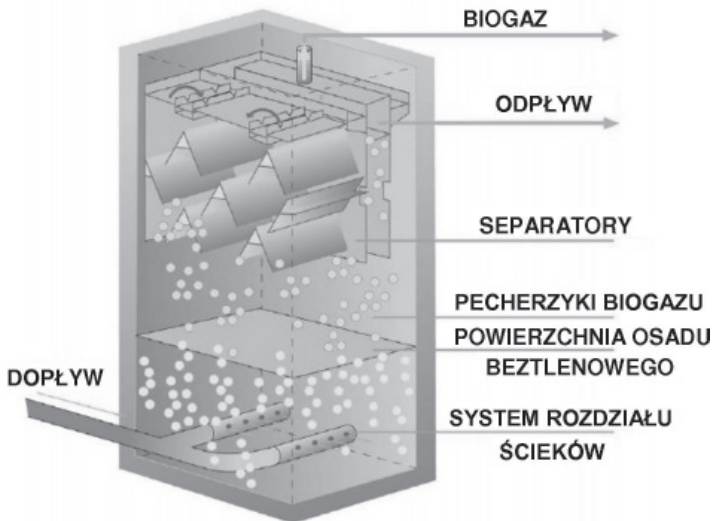
| Wskaźnik zanieczyszczenia<br>Pollution indicator | Strumień 1 Stream 1<br>(ścieki technologiczne<br>wysoko obciążone<br>wastewater technology highly loaded)<br>$Q_{d\dot{s}r} = 220 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ |  | Strumień 2 Stream 2<br>(ścieki socjalno -<br>bytowe social +<br>household waste)<br>$Q_{d\dot{s}r} = 350 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ |  | Strumień 3 Stream 3<br>(ścieki z zawartością<br>detergentu Tryton X<br>100 waste water<br>containing the<br>detergent Triton<br>X-100)<br>$Q_{d\dot{s}r} = 36,4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ |  |
|--|--|--|---|--|--|--|
|  | Stężenie<br>Concentration<br>[mg·dm <sup>-3</sup> ]  | Ładunek<br>Load<br>[kg·d <sup>-1</sup> ] | Stężenie<br>Concentration<br>[mg·dm <sup>-3</sup> ]   | Ładunek<br>Load<br>[kg·d <sup>-1</sup> ] | Stężenie<br>Concentration<br>[mg·dm <sup>-3</sup> ]  | Ładunek<br>Load<br>[kg·d <sup>-1</sup> ] |
| Temperatura Temperature                          | 20   | -  | 20  | -  | 20   | -  |
| pH   | 7-8  | -  | 7-8,5   | -  | 7-8  | -  |
| Zawiesina ogólna Total suspension                | 190  | 40,47                                    | 200   | 70                                       | 300  | 10,92                                    |
| Obciążenie ChZTCr COD <sub>Cr</sub> load         | 20000  | 4400,00                                  | 500   | 175                                      | 8000   | 291,2                                    |
| Obciążenie BZT5 BOD5 load                        | 10000  | 2376,00                                  | 250   | 87,5                                     | 20000  | 720                                      |
| Azot amonowy Ammonium nitrogen                   | 150  | 33                                       | 31,08   | 10,8                                     | 6000   | 218,4                                    |
| Azot azotanowy Nitrate nitrogen                  | <2   | <0,44                                    | 0,32  | 1,2                                      | 0,6  | 0,0218                                   |
| Azot ogólny Total nitrogen                       | 300  | 66                                       | 50  | 17,5                                     | <2   | <0,728                                   |
| Fosforany Phosphates                             | 230  | 50,6                                     | 12  | 4,2                                      | 670  | 24,39                                    |
| Fosfor ogólny Total phosphorus                   | 80   | 17,6                                     | 20  | 7  | 7000   | 254,8                                    |
| Chlorki Chlorides                                | 1700   | 374                                      | 150   | 52,5                                     | 2100   | 76,44                                    |
| Siarczany Sulfur                                 | 9  | 1,98                                     | 68,56   | 23,9                                     | 690  | 25,1                                     |
| Detergenty niejonowe Nonionic det.               | <1   | -  | <1  | -  | 6000   | 218,4                                    |

Oczyszczanie beztlenowe zachodzi w dwóch niezależnie pracujących reaktorach typu BIOMAR ASB (UASB) (Upflow Anaerobic Sludge Blanket – Reaktor Beztlenowy z Osadem Zawieszonym). Reaktor typu UASB składa się z dwóch części (rys. 2).



**Rysunek 1.** Układ technologiczny oczyszczalni ścieków (opracowanie własne)

**Figure 1.** Technological system sewage treatment plant (own performance)



**Rysunek 2.** Schemat reaktora UASB (Binyon 2007, Barbusiński 2010)

**Figure 2.** Diagram of UASB reactor (Binyon 2007, Barbusiński 2010)

W części przepływowej ziarnisty beztlenowy osad czynny znajduje się w stanie fluidalnym, zaś część górna – sedymentacyjno-rozdzielcza służy do oddzielenia zawieszin beztlenowego osadu czynnego oraz wydzielającego się biogazu od ścieków odpływających. Ścieki surowe pompowane są do reaktora od dołu do góry i są w tym czasie w kontakcie ze złożem – beztlenowym osadem czynnym [Lettinga i in. 1980]. Pod wpływem bakterii zawartych w osadzie zawieszonym następuje rozkład związków organicznych w warunkach fermentacji mezofilowej i tym samym zostaje zredukowana wartość ChZT. Powstający biogaz gromadzony jest w górnej części reaktora i spalany w pochodni. Oprócz biogazu powstaje także niewielka ilość osadu czynnego beztlenowego.

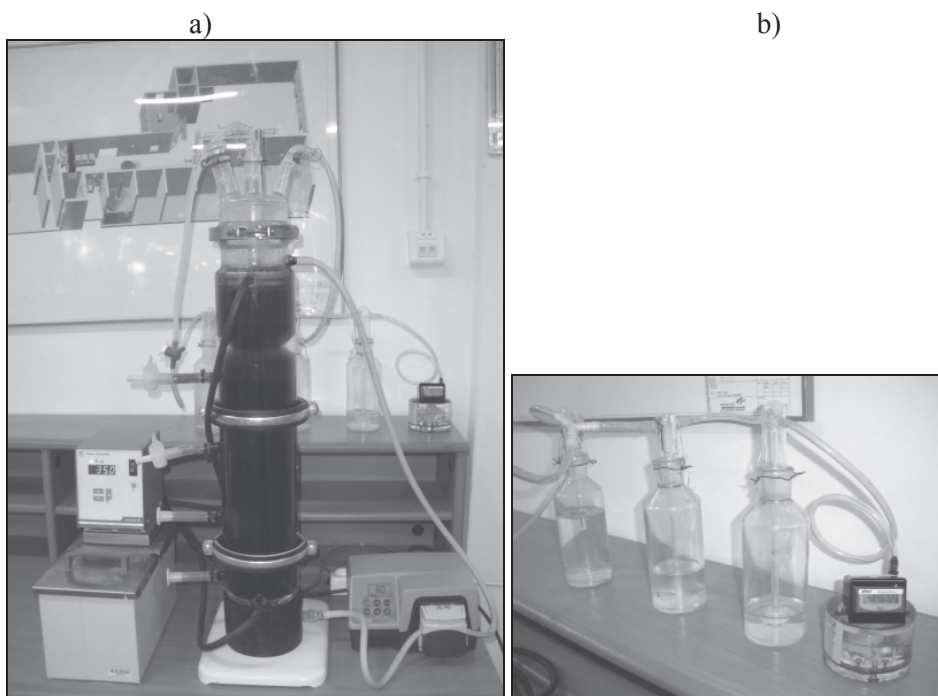
### **METODYKA BADAŃ**

Celem badań było określenie maksymalnego obciążenia części beztlenowej oczyszczalni ładunkiem ChZT, przy którym sprawność oczyszczania pozostanie na akceptowalnym poziomie. Na podstawie informacji uzyskanych od eksploatatora oczyszczalni założono, że stosowanie stopnia beztlenowego oczyszczania ścieków jest opłacalne wówczas, jeśli sprawność redukcji substancji organicznych przekracza 50%. Koszt utrzymania reaktora beztlenowego jest stały, niezależnie od uzyskanego stopnia oczyszczenia ścieków. Opłacalność zastosowania reaktora beztlenowego wiąże się z redukcją kosztów na następnych stopniach oczyszczania.

Do badań wykorzystano laboratoryjny model reaktora beztlenowego, w którym symulowano warunki zbliżone do warunków panujących w reaktorach beztlenowych oczyszczalni. Laboratorium znajduje się na terenie oczyszczalni. Laboratoryjny reaktor ma pojemność 4,6 dm<sup>3</sup>, wyposażony jest w płaszcz wodny firmy Schott. Stała temperatura niezbędna do poprawnego przebiegu fermentacji mezofilowej (35°C) utrzymywana była za pomocą ogrzewacza laboratoryjnego Fisher Scientific typ polystat. Utrzymanie stałej cyrkulacji w reaktorze możliwe było dzięki wykorzystaniu pompki perystaltycznej firmy Watson Marlow typ 323. Widok stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 3.

W ramach badań dokonano oznaczeń chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT<sub>Cr</sub>) i zawartości lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) w ściekach przed i po beztlenowym reaktorze. Każdą z próbek przesączono przez średni sączek bibułowy. Dla przesączonej próbki ścieków wykonano zgodnie z instrukcją testy kuwetowe firmy Lange do pomiaru LKT (nr metody LCK365) i ChZT<sub>Cr</sub> (nr metody LCK014)(Ryniec). Odczytu stężeń dokonano przy wykorzystaniu spektrofotometru firmy Hach Lange model DR 500. Dodatkowo mierzono pH oraz ilość wydzielanego biogazu. Odczyn badany był pH-metrem laboratoryjnym firmy Hach HQ30d. Korektę pH ścieków uzyskiwano poprzez dodanie kwasu solnego. Objętość powstającego podczas fermentacji biogazu

zliczana była za pomocą licznika gazu firmy Ritter typ MGC – 1. Biogaz doprowadzany był do licznika za pomocą trzech szklanych butli połączonych węzami, które służyły jako płuczki wodne. Ostatnim badanym parametrem było stężenie suchej masy osadu w reaktorze. Oznaczenie wykonano dwukrotnie zgodnie ze znormalizowaną metodyką [PN-EN 82]. Badania przeprowadzono w okresie od lipca do listopada 2010 roku.



**Rysunek 3.** Widok stanowiska do badań beztlenowego oczyszczania ścieków [Szyprowska 2010]: a) laboratoryjny reaktor beztlenowy; b) płuczka wodna i licznik biogazu

**Figure 3.** View position to study the anaerobic wastewater treatment [Szyprowska 2010]: a) laboratory anaerobic reactor; b) water scrubber and biogas counter

Reaktor laboratoryjny zasilany był ściekami przemysłowymi wysoko obciążonymi (strumień I) pobieranymi ze zbiorników uśredniających oczyszczalni średnio, co dwa dni. Zatem stężenie  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$ , LKT oraz odczyn pH w ściekach na dopływie do reaktora laboratoryjnego były zmienne losowo i zależne od jakości ścieków technologicznych. Zakładając, że jakość ścieków technologicznych nie będzie się znacząco pogarszała (wzrost stężenia  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$ ), wzrost obciążenia reaktora beztlenowego ładunkiem zanieczyszczeń organicznych będzie

związany ze wzrostem obciążenia hydraulicznego wywołanego np. wzrostem produkcji w zakładzie. Wzrost obciążenia reaktora laboratoryjnego uzyskiwano zwiększając stopniowo dobową dawkę ścieków od 250 ml·d<sup>-1</sup> do 1250 ml·d<sup>-1</sup>.

Przed rozpoczęciem badań laboratoryjnych reaktor został zaszczepiony osadem beztlenowym granulowanym pobranym z reaktorów beztlenowych oczyszczalni i ulegał wpracowaniu przez okres około czterech tygodni.

## WYNIKI BADAŃ

Na podstawie wyników badań można zauważyć, iż stężenie ChZT<sub>Cr</sub> na odpływie jest znacznie niższe niż na dopływie (tabela 2). Zatem zachodzi proces oczyszczania ścieków. W pierwszym tygodniu września produkcja ścieków przemysłowych była ograniczona, co skutkowało mniejszym stężeniem ChZT<sub>Cr</sub> na dopływie. Nie wpłynęło to w sposób znaczący na pracę reaktora i stabilność stężenia zanieczyszczeń organicznych w ściekach odpływających. Dnia 20 października wystąpiła jednorazowo ujemna redukcja stężenia ChZT<sub>Cr</sub>. Spowodowane to było jednorazowym spadkiem dopływu ścieków o wysokim stężeniu ChZT<sub>Cr</sub>. Z powyższego wynika, że krótkotrwałe spadki ładunku ChZT<sub>Cr</sub> doprowadzanego do reaktora nie wpływały na stabilność jego pracy.

**Tabela 2.** Wyniki badań stężenia ChZT<sub>Cr</sub>, LKT, odczynu pH oraz objętości wydzielanego biogazu

**Table 2.** The results of the concentration of COD-Cr, VFA, pH and volume of biogas released

| Data pobrania próbki<br>Date of sampling | Dopływ Inflow  |   |            | Odpływ Outflow   |   |            | Ładunek zanieczyszczeń ChZT <sub>Cr</sub> COD-Cr pollution load [gO <sub>2</sub> ·d <sup>-1</sup> ] | Jednostkowe obciążenie objętości reaktora<br>Unit reactor volume load [gO <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> ] | Redukcja CHZT <sub>Cr</sub> [%]<br>Reduction of COD-Cr [%] | Objętość biogazu [ml]<br>Biogas volume [ml] |
|--|--|---|------------|--|---|------------|---|---|--|---|
|  | Stężenie ChZT <sub>Cr</sub><br>The concentration of COD-Cr [mgO <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup> ] | Stężenie LKT<br>The concentration of VFA [mg·dm <sup>-3</sup> ] | Od-czyn pH | Stężenie ChZT <sub>Cr</sub><br>The concentration of COD-Cr [mgO <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup> ] | Stężenie LKT<br>The concentration of VFA [mg·dm <sup>-3</sup> ] | Od-czyn pH |   |   |  |   |
| 2010-07-27                               | 15 981   | 1 558   | 6,8        |  |   |            | 4,00  | 0,87  | 68   | -   |
| 2010-07-29                               | 14 244   | 1 609   | 9,17       | 5 060  | 148   | 7,35       | 1,19  | 0,26  | 88   | -   |
| 2010-08-04                               | 14 886   | 1 563   | 8,4        | 1 708  | 84,3  | 7,66       | 3,72  | 0,81  | 87   | -   |
| 2010-08-06                               | 13 570   | 1 576   | 8,02       | 1 879  | 67  | 7,06       | 2,71  | 0,59  | 86   | -   |
| 2010-08-09                               | 15 884   | 1 407   | 8,19       | 1 933  | 74  | 7,15       | 4,77  | 1,04  | 85   | -   |
| 2010-08-11                               | 14 646   | 1 474   | 8,3        | 2 388  | 119   | 7,24       | 1,76  | 0,38  | 87   | -   |
| 2010-08-16                               | 12 130   | 1 493   | 8,14       | 1 867  | 86,9  | 7,27       | 4,25  | 0,92  | 81   | -   |
| 2010-08-18                               | 13 928   | 1 497   | 8,25       | 2 323  | 95,6  | 7,36       | 4,87  | 1,06  | 72   | -   |
| 2010-08-20                               | 13 018   | 1 532   | 8,4        | 3 857  | 92,4  | 7,48       | 3,04  | 0,66  | 83   | -   |
| 2010-08-23                               | 12 782   | 1 362   | 8,02       | 2 217  | 102   | 7,28       | 4,47  | 0,97  | 91   | 27  |

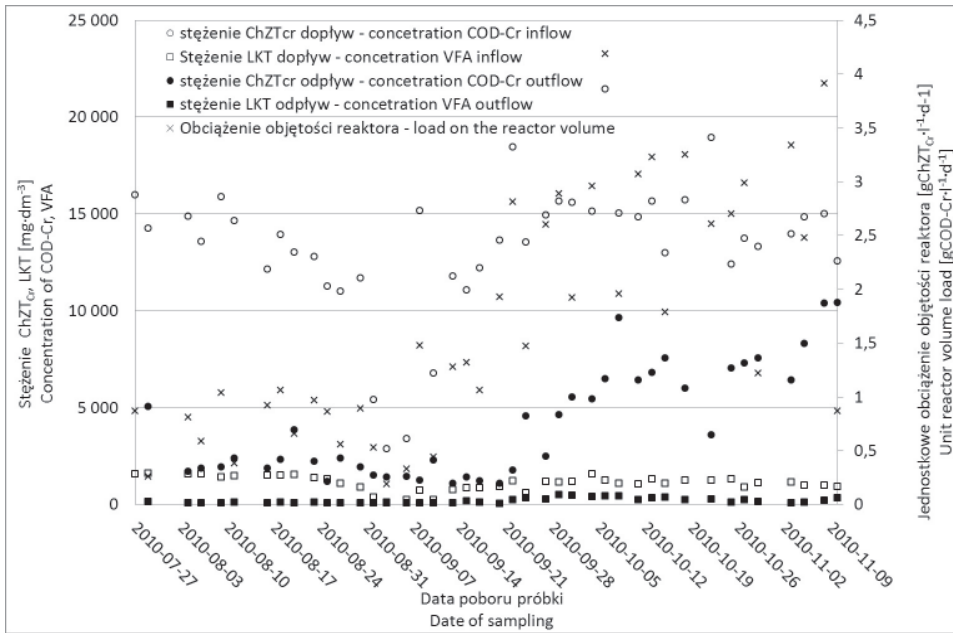
| Data pobrania próbki<br>Date of sampling | Dopływ Inflow  |  |                   | Odływ Outflow  |  |                   | Ładunek zanieczyszczeń<br>ChZT <sub>Cr</sub> , COD-Cr pollution load<br>[gO <sub>2</sub> d <sup>-1</sup> ] | Jednostkowe obciążenie objętości reaktora<br>Unit reactor volume load<br>[gO <sub>2</sub> dm <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> ] | Redukcja CHZT <sub>Cr</sub> [%]<br>Reduction of COD-Cr [%] | Objętość biogazu [ml]<br>Biogas volume [ml] |
|--|--|--|-------------------|--|--|-------------------|--|--|--|---|
|  | Stężenie ChZT <sub>Cr</sub><br>The concentration of COD-Cr<br>[mgO <sub>2</sub> dm <sup>-3</sup> ] | Stężenie LKT<br>The concentration of VFA<br>[mg.dm <sup>-3</sup> ] | Od-czyn pH<br>[-] | Stężenie ChZT <sub>Cr</sub><br>The concentration of COD-Cr<br>[mgO <sub>2</sub> dm <sup>-3</sup> ] | Stężenie LKT<br>The concentration of VFA<br>[mg.dm <sup>-3</sup> ] | Od-czyn pH<br>[-] |  |  |  |   |
| 2010-08-25                               | 11 262   | 1 328  | 8,7               | 1 196  | 78,4   | 7,64              | 3,94   | 0,86   | 79   | 40  |
| 2010-08-27                               | 11 006   | 1 079  | 7,89              | 2 394  | 79   | 7,15              | 2,57   | 0,56   | 82   | 70  |
| 2010-08-30                               | 11 696   | 880  | 8,29              | 1 933  | 87,3   | 7,25              | 4,09   | 0,89   | 87   | 1 783                                       |
| 2010-09-01                               | 5 398  | 369  | 8,37              | 1 512  | 66,7   | 7,01              | 2,43   | 0,53   | 74   | -   |
| 2010-09-03                               | 2 880  | 107  | 8,45              | 1 420  | 64,2   | 7,00              | 0,86   | 0,19   | 50   | 692   |
| 2010-09-06                               | 3 404  | 229  | 8,12              | 1 442  | 69   | 7,10              | 1,53   | 0,33   | 63   | 114   |
| 2010-09-08                               | 15 178   | 735  | 11,6              | 1 244  | 62,1   | 7,10              | 6,83   | 1,48   | 85   | 238   |
| 2010-09-10                               | 6 788  | 237  | 8,62              | 2 283  | 64,2   | 7,25              | 2,04   | 0,44   | 84   | 494   |
| 2010-09-13                               | 11 792   | 756  | 7,97              | 1 077  | 75,4   | 6,91              | 5,90   | 1,28   | 88   | 2 160                                       |
| 2010-09-15                               | 11 054   | 863  | 7,8               | 1 422  | 171  | 6,94              | 6,08   | 1,32   | 89   | 2 818                                       |
| 2010-09-17                               | 12 222   | 863  | 8,08              | 1 217  | 114  | 6,90              | 4,89   | 1,06   | 91   | 2 951                                       |
| 2010-09-20                               | 13 650   | 926  | 7,43              | 1 095  | 49,2   | 7,02              | 8,87   | 1,93   | 87   | 2 540                                       |
| 2010-09-22                               | 18 444   | 1 204  | 7,94              | 1 764  | 254,0  | 6,90              | 12,91  | 2,81   | 75   | 1 282                                       |
| 2010-09-24                               | 13 534   | 595  | 6,45              | 4 568  | 329,0  | 7,00              | 6,77   | 1,47   | 82   | 1 607                                       |
| 2010-09-27                               | 14 924   | 1 193  | 7,39              | 2 498  | 261  | 6,77              | 11,94  | 2,60   | 69   | 6 199                                       |
| 2010-09-29                               | 15 658   | 1 152  | 6,85              | 4 638  | 515  | 6,88              | 13,31  | 2,89   | 65   | 1 258                                       |
| 2010-10-01                               | 15 604   | 1 195  | 7,43              | 5 542  | 469  | 6,85              | 8,84   | 1,92   | 65   | 2 725                                       |
| 2010-10-04                               | 15 142   | 1 567  | 7,44              | 5 432  | 409  | 6,80              | 13,63  | 2,96   | 57   | 5 126                                       |
| 2010-10-06                               | 21 438   | 1 252  | 7,58              | 6 487  | 438  | 6,93              | 19,29  | 4,19   | 55   | 2 627                                       |
| 2010-10-08                               | 15 046   | 1 087  | 7,21              | 9 635  | 431  | 7,15              | 9,03   | 1,96   | 57   | 1 323                                       |
| 2010-10-11                               | 14 854   | 1 058  | 8,31              | 6 433  | 250  | 6,90              | 14,11  | 3,07   | 54   | 3 779                                       |
| 2010-10-13                               | 15 664   | 1 327  | 7,48              | 6 825  | 336  | 7,06              | 14,88  | 3,23   | 52   | 2 651                                       |
| 2010-10-15                               | 12 990   | 1 083  | 7,55              | 7 543  | 365  | 7,17              | 8,23   | 1,79   | 54   | 1 316                                       |
| 2010-10-18                               | 15 722   | 1 244  | 7,65              | 5 996  | 236  | 6,92              | 14,94  | 3,25   | 54   | 1 557                                       |
| 2010-10-20                               | 2 780  | 680  | 7,24              | 7 155  | 324  | 7,12              | 2,64   | 0,57   | -29  | 2 225                                       |
| 2010-10-22                               | 18 940   | 1 247  | 7,66              | 3 585  | 266  | 6,92              | 12,00  | 2,61   | 63   | 1 282                                       |
| 2010-10-25                               | 12 402   | 1 308  | 6,81              | 7 025  | 121  | 7,25              | 12,40  | 2,70   | 41   | 2 002                                       |
| 2010-10-27                               | 13 746   | 880  | 7,38              | 7 290  | 225  | 7,30              | 13,75  | 2,99   | 45   | 31  |
| 2010-10-29                               | 13 310   | 1 122  | 7,34              | 7 568  | 142  | 7,38              | 5,59   | 1,22   | 52   | 3 180                                       |
| 2010-11-03                               | 13 974   | 1 160  | 7,18              | 6 422  | 62,6   | 6,96              | 15,37  | 3,34   | 41   | 5 961                                       |
| 2010-11-05                               | 14 856   | 983  | 7,93              | 8 302  | 112  | 7,32              | 11,39  | 2,48   | 30   | 2 895                                       |
| 2010-11-08                               | 15 002   | 997  | 7,73              | 10 399   | 205  | 8,30              | 18,00  | 3,91   | 31   | 1 199                                       |
| 2010-11-10                               | 12 560   | 918  | 7,25              | 10 410   | 335  | 7,14              | 4,00   | 0,87   | 68   | 1 048                                       |

Na rysunku 4 przedstawiono rozkład zmian stężenia CHZT<sub>Cr</sub> i LKT w ściekach dopływających i podczyszczonych w reaktorze beztlenowym przy rosnącym obciążeniu ładunkiem ChZT<sub>Cr</sub>.

Beztlenowe oczyszczanie skutkowało również zmniejszeniem stężenia LKT w ściekach. Lotne kwasy tłuszczowe w wyniku przemian biochemicznych rozkładają się do form prostych tzn. metanu dwutlenku węgla i wody. Z pomia-



rów LKT na odpływie w okresie od 21 września można zaobserwować osłabienie procesu fermentacji. Spowodowane jest to zwiększeniem obciążenia reaktora ładunkiem  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$ . Stężenie LKT na odpływie nie przekracza niebezpiecznej wartości, jaką jest  $2000 \text{ mg CH}_3\text{COOH} \cdot \text{dm}^{-3}$  [Heidrich, Witkowski 2005], co mogłoby świadczyć o załamaniu fazy metanogennej w procesie fermentacji.



**Rysunek 4.** Wykres efektywności redukcji  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  i LKT w reaktorze beztlenowym przy zmiennym obciążeniu reaktora ładunkiem zanieczyszczeń organicznych  
**Figure 4.** Chart COD-Cr reduction efficiency of VFA in the anaerobic reactor at variable load of organic pollutants

Istotnym parametrem wpływającym na stabilność produkcji metanu jest odczyn pH. Optymalny zakres pH wynosi 6,8-7,4 [Miksch, Sikora 2010]. Na podstawie badań zauważono, iż odczyn pH ścieków odpływających trzykrotnie przekroczył górny dopuszczalny poziom (tab. 2). Ścieki znajdujące się w reaktorze zostały wówczas zakwaszone kwasem solnym do odczynu mieszczącego się w zakresie dopuszczalnym. Zbyt wysoka wartość  $\text{pH} > 7,5$  jest niebezpieczna, ponieważ wzrasta ilość toksycznego amoniaku w odpływie.

W badanym reaktorze laboratoryjnym biogaz był zliczany w celu uzyskania informacji o przebiegu procesu fermentacji. Podane w tabeli 2 wartości przedstawiają objętości wyprodukowanego biogazu w okresach pomiędzy kolejnymi pobraniami próbek ścieków. Na początku eksperymentu ilość biogazu nie była mierzona ze względu na nieszczelność instalacji. W dalszej części ekspe-

rymentu dobową produkcja metanu charakteryzowała się wysoką zmiennością. Na podstawie uzyskanych wyników badań trudno dostrzec zależności pomiędzy ilością powstającego biogazu, a innymi parametrami. Może to świadczyć o tym, że faza metanogenna nie zachodzi w sposób stabilny.

Wyniki badań stężenia suchej masy osadu w laboratoryjnym reaktorze beztlenowym przedstawiono w tabeli 3.

**Tabela 3.** Stężenie osadu w reaktorze beztlenowym  
**Table 3.** The concentration of the sludge in an anaerobic reactor

| Data pobrania próbki<br>Date of sampling | Sucha masa osadu [g s.m.o.·dm <sup>-3</sup> ]<br>Dry mass of sediment [g s.·dm <sup>-3</sup> ] |
|--|--|
| 10-09-15                                 | 7,75   |
| 10-10-13                                 | 6,44   |
| Średnia Average                          | 7,1  |

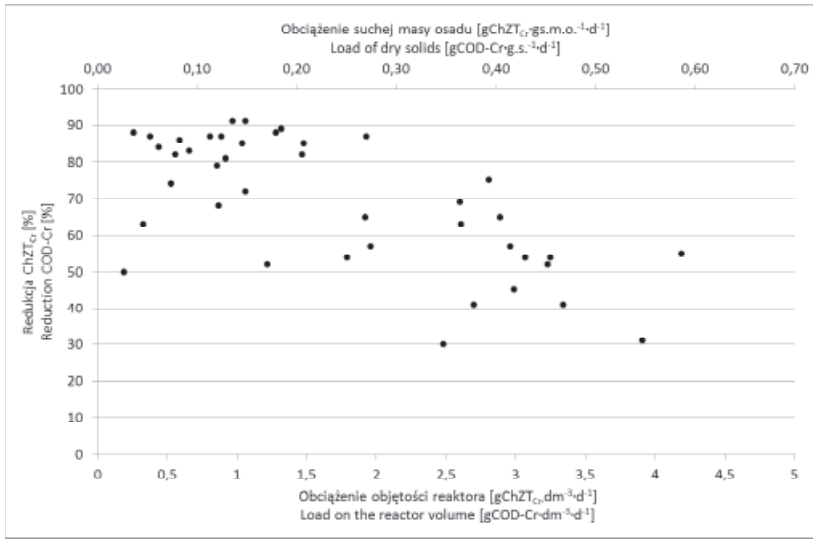
Aby reaktor beztlenowy prawidłowo funkcjonował sucha masa osadu powinna mieścić się w przedziale od 5 do 15 g s.m.o./l (Henze i in. 2010).

Wzrost obciążenia objętości reaktora beztlenowego ładunkiem ChZT<sub>Cr</sub> skutkuje pogorszeniem efektywności redukcji tego wskaźnika, co zobrazowano na rysunku 5. Na wykresie tym przedstawiono również wpływ jednostkowego obciążenia suchej masy osadu beztlenowego ładunkiem zanieczyszczeń organicznych na efektywność usuwania węgla organicznego ze ścieków. W trakcie badań przeciętne stężenie osadu w bioreaktorze laboratoryjnym wynosiło 7,1 g s.m.o.·dm<sup>-3</sup>.

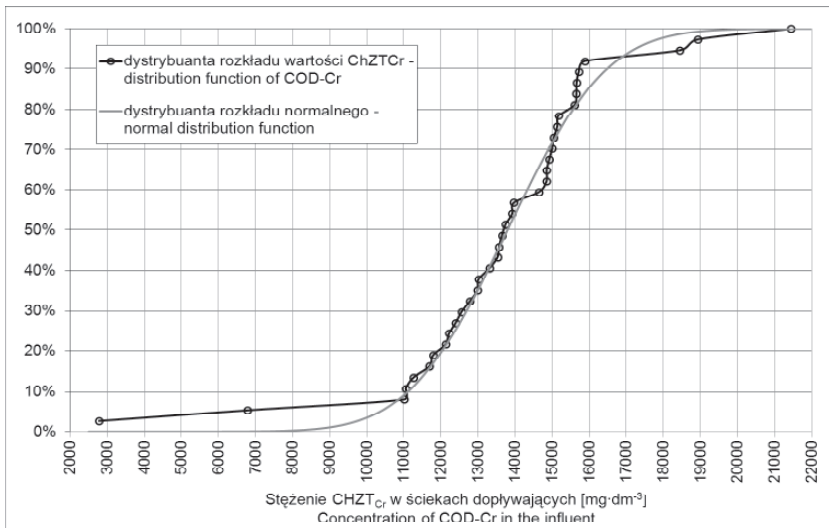
Przy założeniu, że przeciętna redukcja ChZT<sub>Cr</sub> w reaktorze beztlenowym ma przekraczać 50% maksymalne obciążenie reaktora powinno wynosić około 3 gO<sub>2</sub>·dm<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>. Na rysunku 5 widać również wyraźne pogorszenie efektywności oczyszczania przy wzroście obciążenia komory powyżej 1,5 gO<sub>2</sub>·dm<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>.

Przenosząc badania laboratoryjne na skalę techniczną możemy określić dopuszczalne obciążenie reaktorów beztlenowych oczyszczalni ładunkiem ChZT<sub>Cr</sub>. Oczyszczalnia wyposażona jest w dwa reaktory metanowe o pojemności 630m<sup>3</sup> każdy. W okresie lipiec-listopad 2010 każdy z reaktorów beztlenowych oczyszczalni był obciążony przeciętnym dobowym ładunkiem zanieczyszczeń na poziomie 681,5 kgO<sub>2</sub>·d<sup>-1</sup>. Przy jednostkowym obciążeniu reaktora 3 gO<sub>2</sub>·dm<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> oraz objętości 630 m<sup>3</sup> x 2, maksymalne obciążenie oczyszczalni wynosi 1890 kgO<sub>2</sub>·d<sup>-1</sup> x 2 = 3780 kgO<sub>2</sub>·d<sup>-1</sup>.

W celu wyznaczenia typowej wartości stężenia ChZT<sub>Cr</sub> w ściekach na wlocie reaktora wykonano analizę statystyczną tych wartości uzyskanych w trakcie badań. Rozkład występowania poszczególnych wartości stężenia ChZT<sub>Cr</sub> można aproksymować rozkładem normalnym. Na rysunku 6 została przedstawiona dystrybuanta rozkładu wartości ChZT<sub>Cr</sub> na dopływie do oczyszczalni oraz rozkładu normalnego.



**Rysunek 5.** Wpływ jednostkowego obciążenia objętości reaktora oraz suchej masy osadu ładunkiem ChZTCr na efektywność oczyszczania  
**Figure 5.** Effect of load unit reactor volume and dry weight of sediment load on the COD-Cr treatment efficiency



**Rysunek 6.** Dystrybuanta rozkładu wartości ChZTCr na dopływie oczyszczalni oraz rozkładu normalnego o najmniejszym błędzie średniokwadratowym aproksymacji wartości ChZTCr  
**Figure 6.** Distribution function of COD-Cr in the effluent flow and a normal distribution with a minimum mean square error of approximation value of COD-Cr

Najlepszą estymację rozkładu wartości zmierzonych rozkładem normalnym uzyskano przy wartości oczekiwanej równej  $13\ 800\ \text{mgO}_2\cdot\text{dm}^{-3}$  oraz odchyleniu standardowym  $2\ 100\ \text{mgO}_2\cdot\text{dm}^{-3}$ . W związku z tym, do obliczeń maksymalnej przepustowości reaktora przyjęto stężenie ChZT równe  $13\ 800\ \text{mgO}_2\cdot\text{dm}^{-3}$ . Przepustowość reaktora obliczono ze wzoru (1):

$$F = \frac{VL \cdot V}{S_{\text{ChZT na dopływie}}} [\text{m}^3/\text{d}] \quad (1)$$

gdzie:

- F – maksymalna przepustowość reaktora w oczyszczalni ścieków  $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ ,
- VL – maksymalne, jednostkowe obciążenie reaktora w oczyszczalni, przyjęto  $3\ \text{gO}_2\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ,
- V – objętość reaktora beztlenowego w oczyszczalni ścieków równa  $630\ \text{m}^3$  (x2 sztuki),
- $S_{\text{ChZT na dopływie}}$  – wartość oczekiwana stężenia ChZT na dopływie, przyjęto  $13\ 800\ \text{mgO}_2\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Przy określonym stężeniu ChZT w ściekach dopływających na poziomie  $13\ 800\ \text{mgO}_2\cdot\text{dm}^{-3}$  przepustowość reaktora oczyszczalni wynosi  $137\ \text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ , a całej oczyszczalni  $274\ \text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ .

W trakcie trwania badań największe obciążenie pojedynczego reaktora beztlenowego oczyszczalni wyniosło  $2,44\ \text{gO}_2\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  przy przepływie  $81\ \text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ .

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W ramach pracy wykonano badania beztlenowego oczyszczania ścieków technologicznych z przemysłu farmaceutycznego w reaktorze laboratoryjnym. Wyniki badań laboratoryjnych zostały odniesione do skali technicznej dla pracującego beztlenowego reaktora. Mogą one być wykorzystane do prognozowania dopuszczalnego obciążenia oczyszczalni. Trzeba mieć jednak świadomość, że nie zawsze warunki laboratoryjne (zwłaszcza w procesach biochemicznych) przekładają się jednoznacznie na skalę techniczną, zatem obliczone wskaźniki należy traktować, jako wartości orientacyjne. Analiza wyników badań pozwoliła wyciągnąć następujące wnioski:

- przy założeniu prognozy redukcji  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  wynoszącym 50%, jednostkowe obciążenie reaktora beztlenowego ładunkiem zanieczyszczeń organicznych nie powinno przekraczać  $3\ \text{gO}_2\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ,

- przekładając doświadczenie laboratoryjne na skalę techniczną stwierdzono, że obciążenie ładunkiem  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  reaktora w oczyszczalni nie powinno przekraczać  $1890\ \text{kgO}_2\cdot\text{d}^{-1}$ . Obecnie średnio dopływa ładunek zanieczyszczeń  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  o wysokości  $681,5\ \text{kgO}_2\cdot\text{d}^{-1}$ ,

- na podstawie analizy statystycznej określono, że oczekiwane stężenie  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  w ściekach dopływających do oczyszczalni wynosi  $13800 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  przy odchyleniu standardowym  $2100 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Dla oczekiwanego stężenia  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  oczyszczalnia może przyjąć  $274 \text{ m}^3$  ścieków na dobę,
- podczas badań obserwowano stabilne stężenie osadu w bioreaktorze. Ze względu na krótki czas badań trudno wyciągnąć wnioski odnośnie przyrostu osadu beztlenowego. Można jedynie stwierdzić, że przyrost ten był niewielki.

## BIBLIOGRAFIA

- Barbusiński K. *Zastosowanie bioreaktorów beztlenowych do podczyszczania ścieków mleczarskich*. [w:] konferencja „Ochrona Środowiska. Woda i ścieki w przemyśle spożywczym.” Białystok 2010, [http://e-bmp.pl/File/bmp\\_4bacba6302ad5.pdf](http://e-bmp.pl/File/bmp_4bacba6302ad5.pdf) [data pobrania 24.11.2010].
- Bartkiewicz B., Umiejewska K. *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Wydanie 2. PWN, Warszawa 2010, 354 ss.
- Binyon S. *Assessing the viability of anaerobic digestion for industrial applications*. ARL Consulting Ltd. The Heath, Runcorn 2007.
- Baraczewski G. *Fermentacja metanowa*. PWN, Warszawa 1989, 155 ss.
- Foresti E., Zaiat M., Vallero M. *Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, vol 5, 2006, s. 3–19.
- Gavrilescu M. *Engineering concerns and new developments in anaerobic waste-water treatment*. Clean Technologies and Environmental Policy, vol 3, 2002, s. 346–362.
- Heidrich Z., Witkowski A. *Urządzenia do oczyszczania ścieków. Projektowanie, przykłady obliczeń*. Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warszawa 2005, s. 228.
- Henze M., Harremoës P., Jansen J., Arvin A. *Oczyszczanie ścieków. Procesy biologiczne i chemiczne*. (tłum. Żygadło M., Bartkiewicz B.,) Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2002, s. 293.
- Lettinga G., van Velsen A.F.M., Hobma S.W., De Zeeuw W., Klapwijk A. *Use of upflow sludge blanket reactor concept for biological waste water treatment, especially for anaerobic treatment*. Biotechnol. Bioengineer. 22, 1980, s. 699–734.
- Łomotowski J., Szpindor A. *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Arkady. Warszawa 2002, s. 242–243.
- Miksch K., Sikora J. *Biotechnologia ścieków*. PWN, Warszawa 2010. 238ss.
- Perez-Elvira S. I., Nieto Diez P., Fdz-Polanco F. *Sludge minimalisation technologies*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, vol 5, 2006, s. 375–398.
- Ryniec K. *Instrukcja obsługi termoreaktora LT200. Instrukcja obsługi spektrofotometru DR 5000*. Wewnętrzna procedura badawcza laboratorium. Maszynopis.
- Stepień P. *Możliwości zastosowania procesów fermentacji metanowej do oczyszczania ścieków przemysłowych*. Praca dyplomowa. Warszawa 2009, 43.
- Szyprowska M. *Badania procesów beztlenowego oczyszczania ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków w firmie Bioton S.A. w Macierzyszu*. Praca magisterska. SGGW, Warszawa 2010, 68 ss.
- PN-EN 827. *Zawiesina ogólna. Metoda wagowa*. PKN. Warszawa 2007.

Mgr inż. Magdalena Szyprowska  
tel.: 0 696-752-125  
e-mail: m.szyprowska@gmail.com

Dr inż. Piotr Wichowski  
tel.: (0 22) 59-35-154  
e-mail: piotr\_wichowski@sggw.pl  
Zakład Wodociągów i Kanalizacji  
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego  
ul. Nowoursynowska 15  
02-776 Warszawa

Mgr inż. Piotr Stępień  
tel.: (0 22) 721-40-67  
e-mail: stepienp@bioton.pl  
BIOTON S.A.  
02-516 Warszawa  
ul. Starościńska 5

Recenzent: *Prof. dr hab. Ryszard Ślizowski*