

OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW MLECZARSKICH W REAKTORZE BEZTLENOWYM Z WYPEŁNIENIEM AKTYWNYM

Marcin Zieliński¹, Marcin Dębowski¹, Mirosław Krzemieniewski¹

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Wydział Nauk o Środowisku, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117, 10-720 Olsztyn, e-mail: marcin.zielinski@uwm.edu.pl, marcin.debowski@uwm.edu.pl, miroslaw.krzemieniewski@uwm.edu.pl

STRESZCZENIE

Celem badań było określenie wpływu zastosowania wypełnienia magneto-aktywnego wytworzonego w procesie wytłaczania mikroporującego modyfikowanego poprzez dodatek odpowiednich ilości katalizatorów metalicznych i wprowadzenie aktywacji magnetycznej na efektywność oczyszczania ścieków mleczarskich oraz wydajność produkcji i skład jakościowy biogazu w beztlenowym reaktorze fluidalnym z pełnym wymieszaniem (RB-FMA). Stwierdzono, iż wysokie, porównywalne ($p = 0,05$) efekty obserwowano w zakresie testowanych OLR od 5,0 do 7,0 kg ChZT/m³·d. Sprawność usuwania ChZT ze ścieków wynosiła około 80%, wydajność produkcji biogazu była bliska 320 dm³/kg ChZT_{us.}, a średnia zawartość metanu wynosiła około 67%.

Słowa kluczowe: wypełnienie magneto-aktywne, ścieki mleczarskie, reaktor beztlenowy, biogaz.

DAIRY WASTEWATER TREATMENT IN ANAEROBIC REACTOR WITH ACTIVE FILLING

ABSTRACT

The aim of this study was to determine the effect of magneto-active microporous filling, manufactured by extrusion technology and modified by the addition of relevant amounts of metal catalysts and magnetic activation, on the effectiveness of dairy wastewater treatment and biogas productivity in a magneto-active anaerobic fluidised bed reactor (MA-AFBR) with full mixing. The best performance of the system was found at organic loading rate (OLR) in the range of 5.0–7.0 kg COD/m³·d. The effectiveness of COD removal was about 80%, and the biogas production 320 dm³/kg COD_{removed} with methane content of 67%.

Keywords: magneto-active filling, dairy wastewater, anaerobic reactor, biogas.

WSTĘP

Procesy beztlenowego oczyszczania ścieków są w ostatnich latach postrzegane jako rozwiązania uzasadnione z ekonomicznego i technologicznego punktu widzenia [Tabatabaei i in. 2010, Rodríguez i in. 2015, Tiwary i in. 2015]. Do zalet reaktorów fermentacyjnych należy zaliczyć niskie koszty eksploatacyjne [Kayranli i Ugurlu 2011], niewielkie kubatury bioreaktorów, co wpływa bezpośrednio na ograniczone zapotrzebowanie na powierzchnię inwestycyjną, niewielką ilość powstających osadów nadmiernych, które zwykle można wykorzystać jako bogaty w azot i fosfor nawóz, możliwość oczyszczania ścieków o znacznej ilości zanieczyszczeń oraz praca przy

wysokich poziomach obciążenia (OLR) komór fermentacyjnych [Jędrzejewska-Cicińska i Krzemieniewski 2010, Meyer i Edwards 2014]. Bioreaktory beztlenowe są zwykle zhermetyzowane co ogranicza możliwość rozprzestrzeniania odorów oraz aerozoli [Tiwary i in. 2015]. Istotnym efektem beztlenowej biodegradacji związków organicznych jest bogaty w CH₄ biogaz [Tabatabaei i in. 2010, Rodríguez i in. 2015].

Mimo niezaprzeczalnych zalet anaerobowych technologii oczyszczania ścieków, to z łatwością można wskazać niedoskonałości, które ograniczają możliwość ich powszechnego stosowania [Chan i in. 2009]. Wadą technik fermentacyjnych jest to, iż w procesie beztlenowym usunięcie związków biogenicznych (azotu i fosforu) wynika jedynie z

przyrostu biomasy osadu i zwykle nie przekracza 10% [Jędrzejewska-Cicińska i Krzemieniewski 2010]. Brak kompleksowego usuwania zanieczyszczeń eliminuje reaktory beztlenowe jako systemy pozwalające na oczyszczenie ścieków do poziomu pozwalającego odprowadzenie ich bezpośrednio do odbiornika. Wymusza to konieczność stosowania dodatkowych procesów technologicznych, takich jak chemiczne strącanie fosforu lub zastosowanie stopnia tlenowego. Metody te są skuteczne generują jednak dodatkowe koszty eksploatacyjne oraz zwiększają komplikacje technologiczne układu. W beztlenowych reaktorach z pełnym wymieszaniem obserwowane są również trudności z rozdzieleniem ścieków oczyszczonych od mikroflory fermentacyjnej, co może powodować odpływ biomasy bakteryjnej z reaktora.

Istnieje zatem konieczność poszukiwania rozwiązań, które poprawią efektywność technologii beztlenowych oraz uczynią je bardziej uniwersalnymi. Alternatywą dla obecnie stosowanych rozwiązań jest zastosowanie wypełnień, które wspomagają procesy sorpcji, wytrącania i wiązania związków biogennych. Udowodniono, iż skuteczne usuwanie fosforu w warunkach beztlenowych można osiągnąć dzięki wprowadzeniu jonów metali powstających w wyniku korozji elementów metalowych [Jędrzejewska-Cicińska i Krzemieniewski 2010]. Badania laboratoryjne oraz dowodzą, iż zastosowanie metody roztwarzania metali umożliwi całkowite usunięcie ortofosforanów oraz 90% redukcję stężenia fosforu organicznego. Opublikowane prace badawcze dowodzą, iż stałe pole magnetyczne może również bezpośrednio wpływać na poprawę końcowych efektów technologicznych fermentacji metanowej [Dębowski i in. 2014, Zieliński i in. 2014, Zieliński i in. 2015].

Prezentowane w niniejszym artykule wypełnienie magneto – aktywne jest rozwiązaniem innowacyjnym, które dotychczas nie było stosowane w systemach oczyszczania ścieków. Zastosowanie procesu wytlaczania mikroporującego pozwoliło na wytworzenie mikrosfer zwiększających powierzchnię aktywną dostępną dla mikroorganizmów osadu beztlenowego, co ogranicza wymywanie biomasy z reaktorów oraz zwiększa powierzchnię kontaktu ścieków z mikroflorą. Procesy oczyszczania ścieków wspomagane są dodatkowo poprzez wzbogacenie elementów wypełnienia domieszkami metali oraz magnetycznymi aktywatorami płynów. Właściwości kształtek związane z ich strukturą oraz dodatkowe oddziaływanie czyn-

ników katalitycznych pozwala na uzyskanie istotnie wyższej efektywności procesu oczyszczania ścieków oraz wytwarzania gazowych produktów metabolizmu bakterii beztlenowych, w stosunku do dotychczas stosowanych wypełnień.

Celem badań było określenie wpływu zastosowania wypełnienia aktywnego wytworzonego w procesie wytłaczania mikroporującego modyfikowanego poprzez dodatek odpowiednich ilości katalizatorów metalicznych i wprowadzenie aktywacji magnetycznej na efektywność oczyszczania ścieków mleczarskich oraz wydajność i skład jakościowy produkowanego biogazu w fermentacyjnym reaktorze fluidalnym z pełnym wymieszaniem eksploatowanym w skali ułamkowo-technicznej.

METODYKA BADAŃ

Eksperyment oparto na założeniu, iż po wprowadzeniu bioreaktora do parametrów technologicznych procesu oczyszczania ścieków następować będzie zwiększanie obciążenia komory ładunkiem związków organicznych (OLR) charakteryzowanych wskaźnikiem ChZT. Tego rodzaju zabieg technologiczny pozwolił na określenie dopuszczalnego poziomu ładunku zanieczyszczeń, które mogą zostać poddane procesom biodegradacji w reaktorze beztlenowym wyposażonym we fluidalne wypełnienie magneto-aktywne (RB-FMA). W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki związane z efektywnością oczyszczania ścieków oraz wydajnością i jakością produkowanego biogazu w zakresie testowanych obciążeń od 5,0 kg ChZT/m³·d do 10,0 kg ChZT/m³·d.

W eksperymencie wykorzystano syntetyczne ścieki mleczarskie sporządzone na bazie mleka w proszku. Tabela 1 przedstawia organizację eksperymentu, zakres stosowanych obciążeń oraz dawkę mleka w proszku zastosowaną przy preparowaniu modelowych ścieków mleczarskich.

Tabela 1. Organizacja eksperymentu

Table 1. Organization of the experiment

Etap	ORL [kg ChZT/m ³ ·d]	Dawka mleka w proszku [g/dm ³]
1	5,0	10
2	6,0	12
3	7,0	14
4	8,0	16
5	9,0	18
6	10,0	20

Ścieki przed wprowadzeniem do właściwej komory fermentacyjnej przetrzymywane były w zbiorniku retencyjnym. Charakterystykę podstawowych wskaźników zanieczyszczeń w testowanych ściekach mleczarskich przedstawiono w tabeli 2.

Eksplloatowaną w trakcie eksperymentów komorę fermentacyjną zaszczepiono osadem beztlenowym pochodzącym z zamkniętych komór fermentacyjnych (ZKF) Miejskiej Oczyszczalni Ścieków „Łyna” w Olsztynie. Charakterystyka stosowanego osadu beztlenowego została przedstawiona w tabeli 3.

Wykorzystane w badaniach fluidalne wypełnienie aktywne (FWA) zostało wytworzone z wykorzystaniem technologii wytłaczania mikroporującego z poli(chlorku winylu) plastyfikowane-

go, transparentnego w postaci granulatu. Producentem tego PVC jest firma Alfa Sp. z o.o. (Polska) a jego nazwa handlowa to Alfavinyl GFM/4 – 31 – TR. W trakcie wytwarzania elementów FWA dokonano modyfikacji PVC poprzez wprowadzenie do niego, środka porującego Hydrocerol 530 w postaci granulatu w ilości 0,8 % wag. (producent *Clariant Masterbatch*). PVC dodatkowo mieszano z czystymi chemicznie proszkami miedzi i żelaza, których producentem jest firma *Cometox*. Masa wprowadzanych domieszek metali wynosiła każdorazowo 5,0% wag. PVC stosowanego do produkcji kształtek.

Na podstawie wcześniej przeprowadzonych prac eksperymentalnych określono, iż odpowiednie właściwości magnetyczne uzyska się przy wprowadzeniu magneśców do 25% kształtek

Tabela 2. Charakterystyka ścieków surowych stosowanych w eksperymencie

Table 2. Characteristics of the wastewater used in the experiment

Wskaźnik	Jednostka	Etap/Obciążenie reaktora ładunkiem ChZT [kg ChZT/m ³ .d]		
		Etap 1/5,0	Etap 2/6,0	Etap 3/7,0
ChZT	mg O ₂ /dm ³	10012±108,4	12094±97,2	14109±138,3
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	8040±71,9	9737±101,6	11253±101,5
Azot ogólny	mg N/dm ³	293,5± 17,5	356±20,9	410±31,5
Azot amonowy	mg N-NH ₄ /dm ³	24,8±3,6	31,5±4,6	38,3±7,4
Fosfor ogólny	mg P/dm ³	61,1±6,9	73,32±11,7	85,4±6,9
Ortofosforany	mg P-PO ₄ /dm ³	9,3±1,4	12,1±2,6	16,2±3,2
Zawiesiny ogólne	mg s.m./dm ³	17,6±6,2	23,8±1,9	29,7±4,6
Wskaźnik	Jednostka	Etap/Obciążenie reaktora ładunkiem ChZT [kg ChZT/m ³ .d]		
		Etap 4/8,0	Etap 5/9,0	Etap 6/10,0
ChZT	mg O ₂ /dm ³	16233±173,8	18230±640,6	20740±890,2
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	14604±142,8	1470±980,5	16050±1070
Azot ogólny	mg N/dm ³	472±27,7	538±50,2	603±59,1
Azot amonowy	mg N-NH ₄ /dm ³	43,4±11,3	46,9±7,2	52,4±6,1
Fosfor ogólny	mg P/dm ³	97,1±9,3	103,1±20,4	119,02±13,5
Ortofosforany	mg P-PO ₄ /dm ³	19,8±2,7	17,1±2,4	20,6±1,9
Zawiesiny ogólne	mg s.m./dm ³	34,1±5,2	34,8±5,3	43,2±7,4

Tabela 3. Charakterystyka osadu beztlenowego stosowanego w eksperymencie

Table 3. Characteristics of the anaerobic sludge used in the experiment

Parametr	Jednostka	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
pH	–	7,07 – 7,81	–
Uwodnienie	%	97,09	0,82
Sucha masa	%	2,91	0,82
Substancje lotne	% s. m.	62,74	3,01
Popiół	% s. m.	47,26	2,73
CSK	s	503,9	28,29
ChZT odcieku	mg O ₂ /dm ³	793,6	49,62
OWO odcieku	mg/dm ³	506,2	38,21

umieszczanych w reaktorze [Dębowski i in. 2014, Zieliński i in. 2015]. Charakterystykę stosowanych w trakcie eksperymentów magnesów neodymowych zaprezentowano w tabeli 4.

Układ technologiczny oczyszczania ścieków mleczarskich eksploatowany w skali ułamkowej – technicznej składał się ze zbiornika retencyjnego oraz RB-FMA. Schemat układu technologicznego eksploatowanego podczas eksperymentów zaprezentowano na rysunku 1.

Zbiornik retencyjny miał objętość całkowitą 1000 dm³ oraz objętość czynną 600 dm³. Reaktor wyposażony był w mieszadło o osi pionowej, które pracowało z wydajnością 30 obrotów/minutę. W zbiorniku retencyjnym raz na 48 h przygotowywane były modelowe ścieki mleczarskie. W celu uzyskania ścieków o odpowiednim stężeniu monitorowanych w trakcie eksperymentu zanieczyszczeń do 600 dm³ wody wodociągowej wprowadzano i rozpuszczano odpowiednią ilość mleka w proszku (Tabela 1). Ze zbiornika retencyjnego ścieki były wprowadzane do reaktora fermentacyjnego z częstotliwością 24 razy w ciągu doby przez okres 10 minut z wykorzystaniem pompy krzywkowej o wydajności 75 dm³/h. W zbiorniku wyrównawczo-retencyjnym w wyniku mieszania zachodziło rozpuszczanie mleka w proszku oraz proces hydrolizy i częściowego

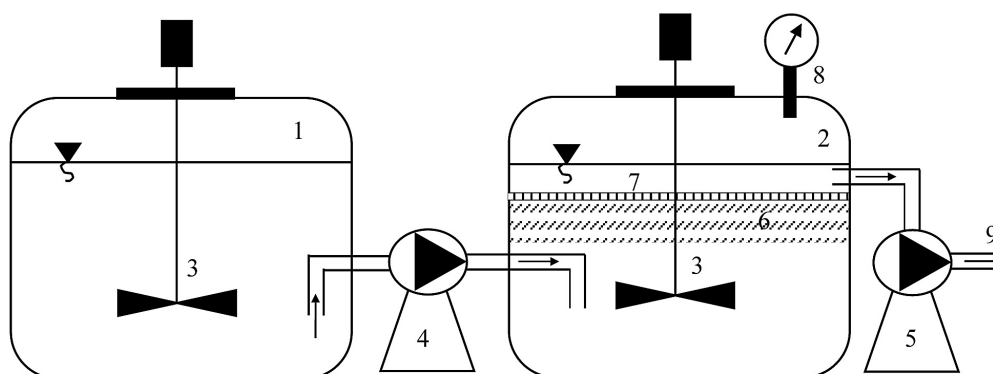
transferu substancji organicznych do fazy rozpuszczonej.

RB-FMA skonstruowany został na bazie zbiornika o objętości całkowitej 1000 dm³ oraz objętości czynnej 600 dm³. Reaktor, podobnie jak zbiornik hydrolizy, wyposażony był w mieszadło o osi pionowej, które pracowało z wydajnością 60 obrotów/minutę. Mieszadło pracowało w następującym reżimie czasowym 30 minut pracy/30 minut przerwy. Dzięki gęstości testowanego wypełnienia aktywnego, mniejszej do gęstości zawartości reaktora (mieszanina osadu beztlenowego oraz ścieków), w trakcie mieszania zbiornik funkcjonował na zasadzie reaktora kontaktowego z wypełnieniem fluidalnym. Ilość wypełnienia aktywnego wprowadzonego do reaktora wynosiła 200 dm³. W trakcie przerwy pracy mieszadła następowała flotacja stosowanego wypełnienia aktywnego i utworzenie warstwy filtracyjnej w górnej części zbiornika.

Zastosowanie tego rodzaju rozwiązania technologicznego umożliwiło kontakt wypełnienia aktywnego z biomasą w całej objętości reaktora w czasie mieszania, natomiast w czasie przerwy następowała flotacja i uformowanie warstwy filtracyjnej (10 min.) oraz filtracja ścieków oczyszczonych odpływających z układu technologicznego (10 min.), co wpływało bezpośrednio na

Tabela 4. Parametry techniczne stosowanych magnesów stałych
Table 4. Technical parameters of the permanent magnets used in the experiment

Średnica [mm]	Wysokość [mm]	Strumień magnetyczny [mWb]	Moment magnetyczny [mWb · m]	Indukcja magnetyczna w geometrycznym środku powierzchni bieguna magnetycznego przy dystansie 0,7 mm [T]	Indukcja magnetyczna blisko krawędzi powierzchni bieguna magnetycznego (maksymalna) przy dystansie 0,7 mm [T]	Udźwig [kg]
10 ± 0,1	5 ± 0,1	~3952 · 10 ⁻³	~450,528 · 10 ⁻⁶	~0,368	~0,384	~0,85



Rys. 1. Schemat układu technologicznego eksploatowanego podczas eksperymentów: 1 – zbiornik hydrolizy, 2 – reaktor fermentacji właściwej, 3 – mieszadła, 4 – pompa krzywkowa, 5 – pompa jelitowa, 6 – warstwa wypełnienia magneto – aktywnego, 7 – siatka ograniczająca, 8 – ujęcie biogazu z licznikiem, 9 – odpływ ścieków oczyszczonych
Fig. 1. Scheme of the technological system: 1 – hydrolysis tank, 2 – fermentation tank, 3 – mixer, 4 – pump, 5 – intestinal pump, 6 – magneto-active filling, 7 – limiting grid, 8 – biogas outflow, 9 – outflow of treated wastewater

ograniczenie wymywania osadu beztlenowego z fermentora i zmniejszenie koncentracji zanieczyszczeń w odpływie. Ścieki oczyszczone odprowadzane były z układu technologicznego poprzez króciec zlokalizowany pod zwierciadłem cieczy za pośrednictwem pompy jelitowej o wydajności 75 m³/h. Po odprowadzeniu ścieków oczyszczonych poza reaktor następowało wprowadzenie ścieków surowych. Ścieki surowe dozowane były do dolnej części reaktora fermentacyjnego z częstotliwością 24 razy/dobę przez okres 10 minut, ze zbiornika retencyjnego. Schemat pracy eksploatowanego układu technologicznego przedstawiono w tabeli 5.

W eksploatowanych reaktorach czas ogrzewania pozostawał w funkcji temperatury. Uruchomienie grzałek sterowane było poprzez sterownik termiczny, gdy temperatura spadła poniżej założonych wartości 35 °C uruchamiane zostawały systemy grzewcze. Gdy czujnik temperaturowy umieszczony we wnętrzu reaktora wskazywał odpowiednią wartość temperatury następowało automatyczne odcięcie zasilania grzałek. Przyjęto histerezę ± 1 °C.

Z częstotliwością raz na dobę analizowano jakość ścieków oczyszczonych pod kątem zawartości ChZT z wykorzystaniem spektrofotometru DR 5000 – Hach Lange. Pomiar jakości biogazu realizowany był za pomocą miernika Lxi 430 firmy GasData. Okresowo dokonywano sprawdzenia

poprawności wskazań miernika za pomocą chromatografu gazowego GC Agilent 7890 A. Chwilowy oraz całkowity przepływ biogazu mierzono w trybie ciągłym za pomocą przepływomierza firmy Allborg SS-Body.

Analizę statystyczną uzyskanych wyników wykonano w oparciu o pakiet STATISTICA 10.0 PL. Weryfikację hipotezy dotyczącej rozkładu każdej badanej zmiennej określono na podstawie testu W Shapiro–Wilka. W celu stwierdzenia istotności różnic między zmiennymi przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Sprawdzenia jednorodności wariancji w grupach dokonano z wykorzystaniem testu Levene'a. W celu określenia istotności różnic między analizowanymi zmiennymi test RIR Tukeya. W testach przyjęto poziom istotności $\alpha = 0,05$.

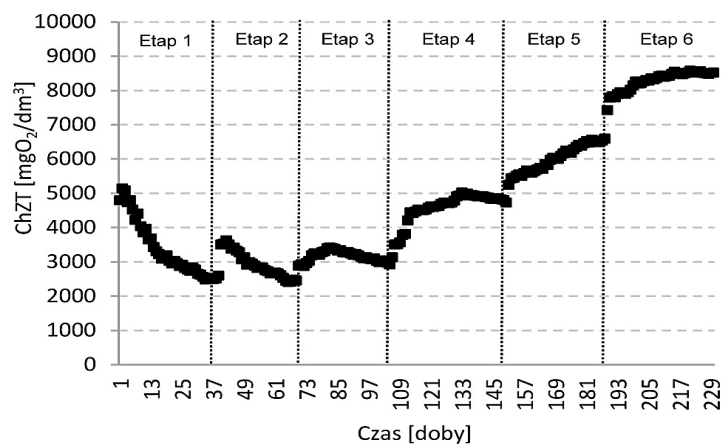
WYNIKI

W trakcie eksploatacji RB-FMA przy obciążeniu 5,0 kg ChZT/m³ x d po 30 dniach prowadzenia procesu na odpływie uzyskano stabilną wartość ChZT, która wynosiła około 3000 mg O₂/dm³ (rys. 2). Sprawność usuwania ChZT ze ścieków oscylowała wokół poziomu 67%. Ładunek zanieczyszczeń organicznych usunięty w procesie oczyszczania mieścił się w zakresie od 1,47 kg ChZT/d do 2,25 kg ChZT/d (rys. 3). Zwięk-

Tabela 5. Schemat pracy eksploatowanego reaktora beztlenowego

Table 5. Scheme of anaerobic reactor work

Powtarzalny cykl pracy bioreaktora zachodzący w ciągu jednej godziny			
Brak mieszania – 30 minut			
Mieszanie – 30 minut	10 minut – flotacja wypełnienia i utworzenie warstwy filtracyjnej w górnej części reaktora	10 minut – odpływ ścieków oczyszczonych przez utworzoną warstwę filtracyjną z wypełnienia magneto-aktywnego	10 minut – dozowanie ścieków surowych w dolnej części zbiornika



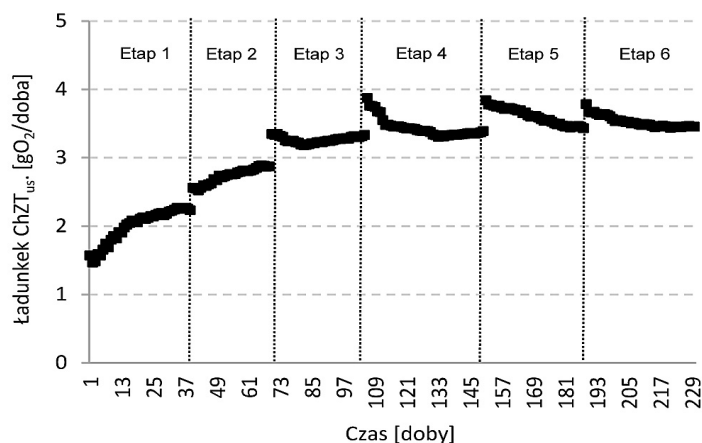
Rys. 2. Zmiany wartości wskaźnika ChZT w ściekach oczyszczonych

Fig. 2. Changes of the COD concentration in treated wastewater

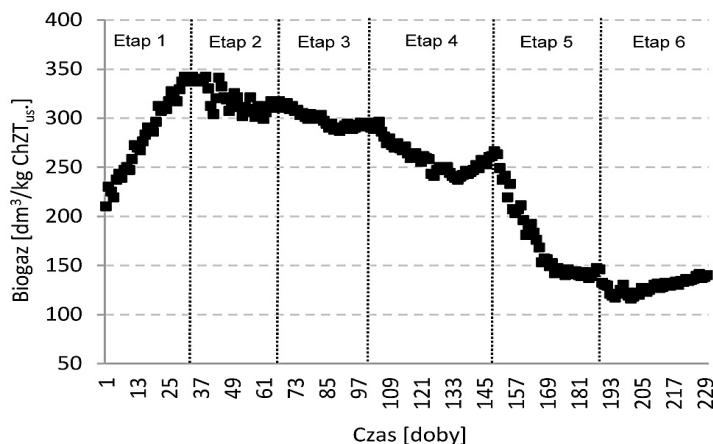
szenie OLR do poziomu 6,0 – 7,0 kg ChZT/m³·d pozwoliło na uzyskanie porównywalnych ($p = 0,05$) wartości ChZT w odpływie, przy obserwowanej sprawności oczyszczania bliskiej 80% (rys. 2). Zastosowanie wyższego OLR wpływało na istotny ($p = 0,05$), systematyczny wzrost stężenia ChZT w ściekach oczyszczonych. Podczas testowania OLR na poziomie 10,0 kg ChZT/m³·d koncentracja ChZT na odpływie wynosiła średnio 8540 mg O₂/dm³, przy sprawności degradacji bliskiej wartości 60% (rys. 2). Usunięty ładunek ChZT obserwowany w etapach do 4 do 6 był porównywalny ($p = 0,05$) i wynosił blisko 3,60 g ChZT/d (rys. 3).

W 1 etapie wydajność produkcji biogazu rosła wraz z czasem eksploatacji, co związane było z wpracowaniem układu technologicznego. W początkowym okresie produkcja kształtowała się na średnim poziomie około 330 dm³/d i 220 dm³/kg ChZT_{us.} (rys. 4). Po 30 dniach eksploatacji uzyskano istotnie wyższą ($p = 0,05$) i stabilną wydajność produkcji biogazu, która wynosiła blisko

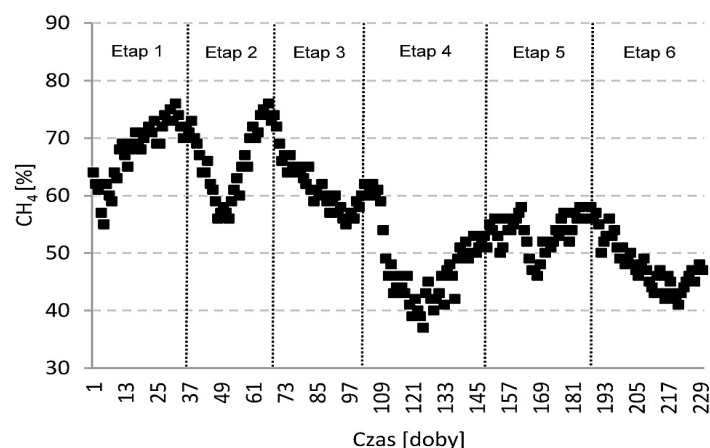
760 dm³/d. Zawartość CH₄ mieściła się w granicach od 55% na początku eksperymentu do 76% po wpracowaniu RB-FMA (rys. 5). Zwiększenie OLR do poziomu 6,0 kg ChZT/dm³·d spowodowało zwiększenie ilości wytwarzanego biogazu do poziomu 840 dm³/d. Stwierdzono jednak, iż w początkowej fazie pracy RB-FMA wydajność produkcji oraz jakość produkowanego biogazu była bardzo niestabilna (rys. 4). Dotyczyło to głównie zawartości CH₄ w biogazie, która wynosiła od 56% w początkowej fazie do 75% po ustabilizowaniu procesu (rys. 5). Zastosowanie OLR na poziomie 7,0 kg ChZT/m³·d skutkowało zmniejszeniem wydajności jednostkowej produkcji biogazu do wartości 280 dm³/kg ChZT_{us.} (rys. 4). Procentowa zawartość metanu ustabilizowała się na poziomie bliskim 60%, natomiast dobową produkcję tego komponentu gazu fermentacyjnego wyniosła około 600 dm³ CH₄/d. Eksploatacja RB-FMA przy wyższych wartościach OLR skutkowała systematycznym i istotnym obniżeniem efektywności produkcji biogazu. Bardzo wyraź-



Rys. 3. Wartości ładunku ChZT usuniętego w procesie oczyszczania oczyszczonych
Fig. 3. COD loading removal during wastewater treatment process



Rys. 4. Jednostkowa ilość wyprodukowanego biogazu przypadająca na ładunek ChZT usuniętego.
Fig. 4. Amount of biogas production on COD loading removal



Rys. 5. Procentowa zawartość metanu w produkowanym biogazie
 Fig. 5. Percentage content of methane in produced biogas

nie zaburzenie procesu związane z zawartością metanu obserwowano przy OLR 8,0 kg ChZT/dm³ x d. Zawartość metanu spadła od poziomu 60% do około 40% (rys. 5).

DYSKUSJA

Beztlenowe reaktory filtracyjne o różnorodnej konstrukcji są z powodzeniem stosowane w technologii oczyszczania wysokostężonych ścieków z przemysłu spożywczego. W beztlenowych reaktorach typu filtracyjnego, do których należą również reaktory fluidalne, powszechnie stosowanymi materiałami filtracyjnymi są muszle [Najafpour i in. 2010], węgiel drzewny, kształtki z tworzyw sztucznych [Qazi i in. 2011, Anderson i in. 1994], spiekane szkło [Anderson i in. 1994, Ince i in. 2000], kształtki ceramiczne, kamienie naturalne i żwir [Qazi i in. 2011], pumeks [Alves i in. 2001]. Wypełnienie filtracyjne stanowi dodatkową powierzchnię do wzrostu mikroorganizmów oraz może odgrywać znaczącą rolę w procesie usuwania zawieszin ze ścieków [Haridas i in. 2005].

W prezentowanych badaniach zastosowano aktywowane wypełnienie z kształtek PCV wzbogacone katalizatorami metalicznymi zawierającymi Cu i Fe. Udowodniono, że zawartość katalizatorów umożliwiła skuteczne usuwanie zawieszin, związków organicznych oraz fosforu ze ścieków. Podobne wnioski przedstawili w swojej pracy Jędrzejewska-Cicińska i Krzemieniewski [2010], którzy wykorzystywali kształtki stalowe jako wypełnienie reaktora UASB w procesie oczyszczania ścieków mleczarskich. W zależności od zastosowanego OLR skuteczność usuwania związków fosforu oraz związków organicznych

(jako COD) ze ścieków były odpowiednio wyższe o 16,4–68,1% oraz 1,0–3,1% w reaktorze z kształtkami stalowymi w porównaniu z rezultatami uzyskanymi w konwencjonalnym systemie UASB. Zhang i in. [2011] zanotowali 53% wzrost wydajności usuwania COD ze ścieków w reaktorze UASB z kształtkami żelaza w porównaniu do efektów obserwowanych w fermentorze bez elementów żelaznych. Shi et al. [2011] uzyskali wzrost efektywności usuwania COD ze ścieków o 8,7–14,9% oraz fosforanów o ponad 68,5% w reaktorze UASB z proszkiem Fe⁰ w porównaniu do efektów uzyskanych w układzie bez żelaza. Wu et al. (2015) uzyskali 70,9% wzrost wydajności usuwania fosforanów oraz 27,6% wzrost eliminacji COD ze ścieków z hodowli świń stosując metodę zero valent iron (ZVI). Jeon i in. [2003] wykorzystali pierścienie stalowe jako wypełnienie beztlenowego reaktora fluidalnego (UAFBR) (Upflow Anaerobic Fluidised Bed Reactor) w procesie oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych uzyskując wzrost wydajności usuwania związków organicznych oraz fosforu ze ścieków.

Proces korozji związków żelaza stymuluje procesy biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych poprzez modyfikowanie beztlenowych warunków środowiskowych panujących w reaktorze tj. zmniejszenie potencjału oksydo-redukcyjnego (OPR) oraz wzrostu pojemności buforowej [Zhang i in. 2011, Wu i in. 2015]. W systemach beztlenowego oczyszczania ścieków katalizatory metaliczne w formie Fe⁰ stanowi donor elektronów dla bakterii metanowych i denitryfikacyjnych [Karri i in. 2005]. W warunkach beztlenowych ma miejsce korozja żelaza wywołana gazowym H₂, a powstający CO₂ jest redukowany do CH₄ przez bakterie metano-

we hydrogenotroficzne takie jak *Methanococcus thermolithotrophicus*, *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Methanospirillum hungatei* [Wu i in. 2015].

Magnetyczne właściwości wypełnienia aktywnego zastosowanego w prezentowanych badaniach mogły przyczynić się do zwiększenia aktywności metabolicznej mikroorganizmów beztlenowego osadu. Według Ji i in. [2010] oraz Yavuz i Çelebi [2000] odpowiednia wartość indukcji magnetycznej nie przekraczająca 17,8 mT stymuluje aktywność mikroorganizmów, a tym samym do zwiększa skuteczność oczyszczania ścieków. Stosując stałe pole magnetyczne o indukcji 0,4–0,6 T Krzemieniewski i in. [2004] uzyskali wzrost skuteczności usuwania COD, azotu amonowego oraz ortofosforanów ze ścieków bytowo-gospodarczych i mleczarskich odpowiednio o 25–55%, 50–66%, 87–90% w stosunku do wartości uzyskanych w układzie bez pola magnetycznego. Pole magnetyczne modyfikuje również właściwości płynów takie jak lepkość, entalpia, napięcie powierzchniowe, co może mieć wpływ na skuteczniejszą migrację z reaktora gazowych produktów metabolizmu mikroorganizmów beztlenowego osadu.

Z przeglądu literatury wynika, że reaktory filtracyjne stanowią doskonałe rozwiązanie w technologii oczyszczania ścieków mleczarskich [Kardag i in. 2015]. Większość dotychczasowych doświadczeń koncentruje się jednak na konstruowaniu reaktorów hybrydowych, które charakteryzują się znacznie wyższą skutecznością usuwania zanieczyszczeń ze ścieków oraz wyższą wydajnością produkcji metanu. Dalsze badania powinny koncentrować się na opracowaniu takiego wypełnienia reaktorów beztlenowych, które zapewni nie tylko wysoką efektywność generowania bioenergii i eliminacji zanieczyszczeń organicznych, ale również związków biogenych ze ścieków.

WNIOSKI

W trakcie badań stwierdzono, iż okres wpracowania i adaptacji RB-FMA przy obciążeniu 5,0 kg ChZT/m³·d wynosił około 30 dni. Po tym czasie eksploatacji uzyskiwano stabilne efekty końcowe związane z biodegradacją substancji organicznych oraz efektywnością produkcji biogazu. Stwierdzono, iż zwiększanie OLR do 7,0 kg ChZT/m³·d nie wpływało istotnie na ogra-

niczenie efektywności oczyszczania ścieków. Istotny spadek efektywności oczyszczania ścieków oraz wydajności fermentacji metanowej stwierdzono w wariancie, w którym RB-FMA eksploatowano przy OLR powyżej 8,0 kg ChZT/m³·d. W tej części badań obserwowano szybki spadek wartości pH.

LITERATURA

1. Alves M.M, Vieira J.A, Pereira R.M, Pereira M.A., Mota M. 2001. Effects of lipids and oleic acid on biomass development in anaerobic fixed-bed reactors. Part II: Oleic acid toxicity and biodegradability. *Water Res.* 35, 264.
2. Anderson G.K., Kasapgil B., Ince O. 1994. Comparison of porous and non-porous media in upflow anaerobic filters when treating dairy wastewater. *Water Res.* 28, 1619.
3. Chan Y.J., Chong M.F., Law C.L., Hassell D.G. 2009. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chem. Eng. J.* 155, 1.
4. Dębowski M., Zieliński M., Krzemieniewski M., Brudniak A. 2014. Effect of magneto-active filling on the effectiveness of methane fermentation of dairy wastewaters. *Int. J. Green Energy* DOI: 10.1080/15435075.2014.909362.
5. Haridas A., Suresh S., Chitra K.R., Manilal V.B. 2005. The Buoyant Filter Bioreactor: a high-rate anaerobic reactor for complex wastewater-process dynamics with dairy effluent. *Water Res.* 39, 993.
6. Ince O., Ince B.K., Donnelly T. 2000. Attachment, strength and performance of a porous media in an upflow anaerobic filter treating dairy wastewater. *Water Sci. Technol.* 41, 261.
7. Jędrzejewska-Cicińska M., Krzemieniewski M. 2010. Effect of corrosion of steel elements on the treatment of dairy wastewater in a UASB reactor. *Environ. Technol.* 31, 585.
8. Jeon S.J., Kim H.S., Lee Y.W. 2003. Effect of iron media on the treatment of domestic wastewater to enhance nutrient removal efficiency. *Process Biochem.* 38, 1767.
9. Ji Y., Wang Y., Sun J., Yan T., Li J., Zhao T., Yin X., Sun C. 2010. Enhancement of biological treatment of wastewater by magnetic field. *Bioresour. Technol.* 101, 8535.
10. Karadag D., Köroğlu O.E., Ozkaya B., Cakmakci M. 2015. A review on anaerobic biofilm reactors for the treatment of dairy industry wastewater. *Process Biochem.* 50, 262.
11. Karri S., Sierra-Alvarez R., Field J.A. 2005. Zero valent iron as an electron-donor for methanogen-

- esis and sulfate reduction in anaerobic sludge. *Biotechnol. Bioeng.* 30, 810.
12. Kayranli B., Ugurlu A. 2011. Effects of temperature and biomass concentration on the performance of anaerobic sequencing batch reactor treating low strength wastewater. *Desalination* 278, 77.
 13. Krzemieniewski M., Dębowski M., Dobrzyńska A., Zieliński M. 2004. Chemical oxygen demand reduction of various wastewater types using magnetic field-assisted fenton reaction. *Water Environ. Res.* 76, 301.
 14. Meyer T., Edwards E.A. 2014. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. *Water Res.* 65, 321.
 15. Najafpour G.D., Komeili M., Tajallipour M., Asadi M. 2010. Bioconversion of Cheese Whey to Methane in an Upflow Anaerobic Packed Bed Bioreactor. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 24, 111.
 16. Qazi J.I., Nadeem M., Baig S.S., Baig S., Syed Q. 2011. Anaerobic Fixed Film Biotreatment of Dairy Wastewater. *Middle-East J. Sci. Res.* 8, 590.
 17. Rodríguez A., Quiroz G., Femat R., Méndez-Acosta H.O., León J. 2015. An adaptive observer for operation monitoring of anaerobic digestion wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 269, 186.
 18. Shi R., Xu H., Zhang Y. 2011. Enhanced treatment of wastewater from the vitamin C biosynthesis industry using a UASB reactor supplemented with zero-valent iron. *Environ. Technol.* 32, 1859.
 19. Tabatabaei M., Rahim R.A., Abdullah N., Wright A.D.G., Shirai Y., Sakai K., Sulaiman A., Hassan M.A. 2010. Importance of the methanogenic archaea populations in anaerobic wastewater treatments. *Process Biochem.* 45, 1214.
 20. Tiwary A., Williams I.D., Pant D.C., Kishore V.V.N. 2015. Emerging perspectives on environmental burden minimisation initiatives from anaerobic digestion technologies for community scale biomass valorization. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42, 883.
 21. Wu D., Zheng S., Ding A., Sun G., Yang M. 2015. Performance of a zero valent iron-based anaerobic system in swine wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 286, 1.
 22. Yavuz H., Çelebi S.S. 2000. Effects of magnetic field on activity of activated sludge in wastewater treatment. *Enzyme Microbial Technol.* 26, 22.
 23. Zhang Y., Jing Y., Quan X., Liu Y., Onu P. 2011. A built-in zero valent iron anaerobic reactor to enhance treatment of azo dye wastewater. *Water Sci. Technol.* 63, 741.
 24. Zieliński M., Dębowski M., Krzemieniewski M., Brudniak A. 2015. Effectiveness of dairy wastewater treatment in anaerobic reactors with magnetoactive filling. *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 34, 427.
 25. Zieliński M., Dębowski M., Krzemieniewski M., Dudek M., Grala A. 2014. Effect of the constant magnetic field with various values of magnetic induction on the effectiveness of dairy wastewaters treatment under anaerobic conditions. *Pol. J. Environ. Stud.* 23, 255.