

3. AE. GREENBERG & E. KUPKA: Tuberculosis Transmission by Waste Water — A review. Sew. Ind. Wastes. 29,524, 1957.
4. GA. HALL & P. W. JONES: I. Hyg., Camb. 80, 409-414, 1978.
5. I.A. HUDSON: Disposal of Sewage Sludge to Land: chemical and mikrobiological aspects of sludge to land policy. Water Pollution Control. vol. 79, No 3, 1980.
6. E.P. LARKIN, I.T. TIERNAY & R. SULLIVAN: Persistence of Virus on Sewage — Irrigated Vegetables. I. Environ. Eng. Div., ASCE. 102, 29-35, 1976.
7. PAHREN, R. HERBERT: An appraisal of the relative health risks associated with land application of municipal sludge. Presented at the 50-th Annual Conference of the Water Pollution Control Federation. Philadelphia, PA., October 2-6, 1977.
8. RUDOLFS, WILLEM, L. FALK, and ROBERT A. RAGOTZKIE: Contamination of vegetables grown in polluted soil. Sewage Ind. Wastes. 23, 253-268, 1951.
9. RUDOLFS, WILLEM, L. FALK, and ROBERT A. RAGOTZKIE: Contamination of vegetables grown in polluted soil: VI. Application of results. Sewage Ind. Wastes. 23, 992-100, 1951.
10. TIERNAY, I.T., R. SULLIVAN & E.P. LARKIN: Persistence of Polio Virus I in Soil and Vegetables Grown in Soil Previously Flooded with Inoculated Sewage Sludge or Effluent Appl. Environ. Microbiols. 33, 109-113, 1977.
11. **Working Group on Sewage Sludge to Land:** Public Health Implication of Microbial Content. Stevenage United Kingdom, 6-9, January 1981 (materiały dla WHO, nie publikowane).

mgr Czesław Okoń

Zespół Szkół Zawodowych, Węgrów

ZASTOSOWANIE FERMENTACJI METANOWEJ DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

W niniejszej pracy omówiono wyniki badań zastosowania procesu fermentacji metanowej przy oczyszczaniu ścieków wysoko obciążonych zanieczyszczeniami typu organicznego. 1)

W projektowanych i realizowanych oczyszczalniach ścieków dość często znajdują zastosowanie komory do fermentacji beztlenowej. Są one jednak zwykle usytuowane w gospodarce osadowej oczyszczalni. Fermentacja metanowa pozwala bowiem na stabilizację osadów ściekowych, zmianę ich struktury i częściowe zmniejszenie objętości. Jako substraty użyto dwa rodzaje ścieków:

- ciecz nadosadową po termicznej synerdzie osadów biologicznych nadmiernych
- ścieki po drożdżowaniu wywaru z gorzelnii.

Zastosowanie termicznej synerdzie w przeróbce osadów ściekowych powoduje wzrost obciążenia oczyszczalni, z której pochodzą, ładunkiem organicznym o 12—15%. W istniejących oczyszczalniach ścieków często pociąga to za sobą bardzo kosztowną rozbudowę części biologicznej. W nowo projektowanych obiektach również rosną koszty związane z koniecznością powiększenia części biologicznej. Podobny problem występuje przy innych rodzajach ścieków z dużą zawartością substancji organicznych. Ścieki te najczęściej oczyszcza się według ogólnie znanych tlenowych me-

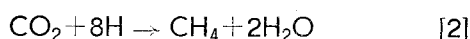
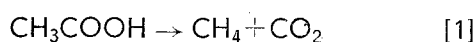
tod biologicznych. Rzadziej stosuje się — choć jest to przeważnie bardziej ekonomiczne — system dwustopniowego oczyszczania takich ścieków. W systemie tym I° stanowi fermentacja metanowa, a II° — osad czynny lub złoża biologiczne. W wyniku oczyszczania ścieków metodami tlenowymi powstają znaczne ilości kłopotliwych osadów (40—70% usuniętego ładunku zanieczyszczeń), zaś podczas fermentacji metanowej ilości powstałych osadów nie przekraczają 5% usuniętego ładunku organicznego. Głównym produktem fermentacji metanowej jest wysokokaloryczny gaz fermentacyjny co ma określone znaczenie podczas obserwowanego kryzysu energetycznego.

Beztlenowy rozkład substancji organicznych znajdujących się w ściekach polega na hydrolizie dużych cząstek organicznych do kwasów tłuszczowych, a następnie ich zgazowaniu. Przekształceń dużych cząstek substancji organicznych w półprodukty, podlegające zgazowaniu dokonują bakterie heterotroficzne określane „kwasotwórcze”. Są to na ogół bakterie fakultatywne. Są one mniej wrażliwe na zmiany odczynu pH i temperatury, a ich czas generacji wynosi od kilku do kilkunastu godzin.

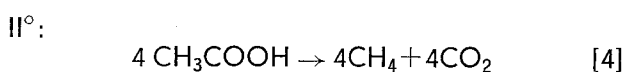
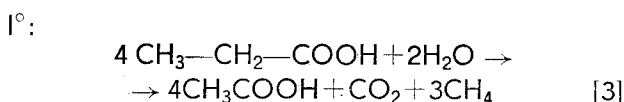
Bakterie metanowe są organizmami ściśle beztlenowymi. Są one specyficzne dla produktów

1) Badania wykonano w laboratorium B.P. Biprowód, Warszawa. Autor dziękuje Biuru za udostępnienie laboratorium do omawianych badań.

i półproduktów, które mogą rozkładać. Każdy gatunek może fermentować tylko względnie ograniczoną grupę prostych związków organicznych do metanu. Stąd do całkowitej stabilizacji beztlenowej określonych ścieków potrzeba również określonych gatunków bakterii, wytwarzających metan. Specyficzność bakterii metanowych względem substratów można dobrze zilustrować przykładem pełnego przefermentowania kwasu walerianowego, do którego potrzebne są aż trzy różne gatunki bakterii metanowych. Każdy z kwasów organicznych o dłuższych łańcuchach będzie rozkładany bakteryjnie do kwasu masłowego lub propionowego, a następnie octowego i metanu. Dwie główne drogi powstawania metanu — to biologiczny rozkład kwasu octowego i redukcja bakteryjna dwutlenku węgla:



Natomiast np. kwas propionowy podlega dwustopniowej degradacji bakteryjnej:



Bakterie metanowe jako ścisłe beztlenowce są bardzo wrażliwe na zmiany odczynu pH i temperatury. Są one najbardziej aktywne w dwóch zakresach temperatur:

- w zakresie mezofilowym 30 — 35°C.
- w zakresie termofilowym 50 — 60°C.

Optymalny zakres pH dla bakterii metanowych wynosi 6,4 — 7,2. Bakterie metanowe mają względnie długie czasy generacji w granicach od nieco mniej niż 2 dni, do powyżej 20 dni. Fakt ten ma duże znaczenie praktyczne, gdyż oczywiste jest, że nie można obniżyć czasu retencji w komorach fermentacyjnych poniżej czasu generacji, albo też trzeba stosować recyrkulację bakterii metanowych.

Substraty do badań

a) Ciecz nadosadowa po termicznej synerzie osadów biologicznych nadmiernych z oczyszczalni ścieków rafineryjnych i petrochemicznych:

Ścieki te powstawały w wyniku kondycjonowania zagęszczonych osadów biologicznych nadmiernych w autoklawie laboratoryjnym. Stosowano: ciśnienie ok. 1470 kPa (15 at), temperaturę 185—190°C i czas zatrzymania 30 min. Po kondycjonowaniu i sedymentacji zdekantowaną ciecz zbierano z kolejnych prób razem i przechowywano w chłodni w temperaturze ok. 0°C. Charakterystykę kolejnych porcji surowej cieczy nadosadowej po termicznej synerzie przedstawiono w tabeli 1. b) Ścieki po drożdżowaniu wywaru z gorznelni w Raciborzu:

Tabela 1
CHARAKTERYSTYKA CIECZY NADOSADOWEJ PO TERMICZNEJ SYNERZIE NADMIERNYCH OSADÓW BIOLOGICZNYCH

Oznaczenia	Jednostka	I próbka	II próbka	III próbka	IV próbka (średnio)
Odczyn	pH	7,1	7,2	7,2	7,2
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	6800	7930	8740	7850
ChZT	"	26200	11800	15200	17700
Sucha pozostałość	mg/dm ³	10760	9730	12150	11210
Pozostałość po prażeniu	"	1130	1120	1970	1410
Substancje lotne	% s. masy	80	88	85	86
Lotne kwasy tłuszczowe	mg CH ₃ COOH/dm ³	571	748	942	759

Ścieki do badań pobierano bezpośrednio z wirówek, oddzielających mleko drożdżowe w kolejnych trzech dniach produkcyjnych Zakładu. Do badań fermentacji stosowano ścieki uśrednione. Charakterystykę poszczególnych próbek ścieków przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2
CHARAKTERYSTYKA ŚCIEKÓW PO ZDRODŻOWANIU WYWARU Z GORZNELNI

Oznaczenia	Jednostka	I próbka	II próbka	III próbka	średnio
Odczyn	pH	4,6	4,7	3,9	—
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	22000	13300	17000	17400
ChZT	"	26400	14800	22400	21200
Siarczany	mg SO ₄ /dm ³	11400	8000	8000	9100
Sucha pozostałość	mg/dm ³	45300	35700	39200	40000
Pozostałość po prażeniu	"	20300	15600	15800	17200
Substancje lotne	% s. masy	55	57	58	57
Lotne kwasy tłuszczowe	mg CH ₃ COOH/dm ³	1100	1300	900	1100

Na podstawie przedstawionych wyników analiz próbek poszczególnych ścieków można stwierdzić, że zarówno ciecz nadosadowa po termicznej synerzie, jak też ścieki po drożdżowaniu wywaru z gorznelni są bardzo silnie obciążone związkami organicznymi, a ścieki z gorznelni także związkami mineralnymi (szczególnie wysokie są stężenia siarczanów).

Porównując oba te rodzaje ścieków można stwierdzić, że stosunek ChZT do BZT₅ w ściekach po synerzie osadów jest bliski wartości 2, a w ściekach z gorznelni bliski wartości 1. Ścieki z gorznelni powinny się zatem łatwiej oczyszczać biologicznie.

Metodyka badawcza i aparatura

Jako komory fermentacyjne zastosowano butle szklane z dolnym tubusem o pojemności 5 dm³. Całkowita objętość każdej butli była dokładnie cehowana. Dolny tubus wykorzystywano do dozowania świeżych ścieków i pobierania próbek ścieków przefermentowanych. Badania prowadzono według metodyki opracowanej przez Chmielowskiego [1].

Gaz, powstający w trakcie fermentacji zbierał się w komorze, zmieniając panujące w niej ciśnienie. Rolę zaworów gazowych pełniły membrany z mię-

sistey gumy umocowane w specjalnych uchwytach w górnych otworach butli. Membrany te umożliwiały pomiar ciśnienia, wytwarzanego gazu fermentacyjnego oraz redukcję ciśnienia do atmosferycznego. Ciśnienia mierzono przy użyciu igieł iniekcyjnych połączonych z manometrem różnicowym. Membrany te nawet po kilkudziesięciu ułkciach wytrzymywały ciśnienia do ok. 1500 hP. Zawartość komór była mieszana 2 razy na dobę. Raz na dobę z komór fermentacji pobierano próbki ścieków do analiz oraz dozowano odpowiednią objętość (zgodną z założonym czasem retencji) ścieków surowych. Do tego celu służyła strzykawka lekarska o poj. 200 cm³

Butle umieszczone były w termostacie w temperaturze 32 ± 3°C. Jak już wspomniano, ilości wytwarzanego gazu mierzono przez pomiar ciśnienia w komorze. Przy stałej i znanej objętości przestrzeni gazowej w komorze, stałej temperaturze prowadzenia procesu i objętości masy fermentującej można obliczyć, na podstawie pomiarów zmian ciśnienia gazu w komorze, objętości wytwarzanego gazu w jednostce czasu. Obliczenia przyjęto jak dla gazów doskonałych, co w warunkach niniejszego doświadczenia nie powodowało większych błędów.

Badania prowadzono metodą ciągłą przy 100% początkowym zaszczepieniu komór osadem technicznie przefermentowanym. W konkretnym przypadku były to osady z komory fermentacyjnej ścieków z drożdźowni.

Przebieg i wyniki badań

a) Ciecz nadosadowa po termicznej synerzie: Próby fermentacji prowadzono w komorach laboratoryjnych przy założonych następujących czasach retencji: 6, 7 dnia, 10 dni, 13 dni, 20 dni i to w dwóch równoległych komorach. Miało to na celu porównywanie wyników z analogicznych komór oraz zapewniało ciągłość badań w przypadku uszkodzenia jednej z nich.

Analizy kontrolne ścieków po fermentacji wykonywano dopiero po co najmniej trzykrotnej wymianie całej pojemności roboczej komór. Wyniki analiz cieczy nadosadowej po fermentacji przedstawiono w tabeli 3. Na ich podstawie można stwierdzić, że przy wszystkich przebadanych czasach retencji fermentacja metanowa pozwoliła na znaczne usunięcie ładunku zanieczyszczeń. Dla

Tablica 3
CHARAKTERYSTYKA PRZEFERMENTOWANEJ CIECZY NADOSADOWEJ PO TERMICZNEJ SYNERZIE OSADÓW BIOLOGICZNYCH

Oznaczenia	Jednostka	I komora	II komora	III komora	IV komora
Czas retencji	doły	6,7	10	13	20
Odczyn	pH	7,3	7,2	7,2	7,2
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	2900	1500	1050	950
ChZT	"	6400	4600	3800	3400
Usunięcie BZT ₅	%	63	80	86	87
Usunięcie ChZT	%	54	65	72	75
Produkcja gazu	dm ³ /kg usuniętych ciał lotnych	650	680	710	710

tej serii badań za optymalny należy uznać 10-dniowy czas retencji.

Jednak pomimo bardzo dużego obniżenia stężeń związków organicznych, ścieki oczyszczone są jeszcze silnie zanieczyszczone. Dlatego fermentacja metanowa przy oczyszczaniu cieczy po termicznej synerzie może być tylko pierwszym stopniem oczyszczania. Niewątpliwą zaletą tego procesu jest produkcja dużych ilości energetycznie cennego gazu fermentacyjnego.

b) Ścieki po drożdźowaniu wywaru z gorzelnii:

Próby fermentacji metanowej tych ścieków prowadzono w sposób analogiczny. Założono następujące czasy retencji: 6,7 dni, 10 dni i 15 dni. Wyniki analiz ścieków przefermentowanych przedstawiono w tabeli 4. Ścieki z gorzelnii bardzo łatwo podlegały fermentacji metanowej. Optymalny czas retencji wynosił 6,7 doby. Przy takim czasie wskaźnik BZT₅ zmniejszył się o ok. 90%, a ChZT o 65%. W tym przypadku wyniki są lepsze, niż przy fermentacji cieczy nadosadowej po termicznej synerzie.

Tablica 4
CHARAKTERYSTYKA PRZEFERMENTOWANYCH ŚCIEKÓW PO DROŹDŹOWANIU WYWARU Z GORZELNII

Oznaczenia	Jednostka	I komora	II komora	III komora
Czas retencji	doły	6,7	10	15
Odczyn	pH	7,2	7,3	7,2
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	1500	950	900
ChZT	"	7500	6000	5000
Usunięcie BZT ₅	%	91	94	95
Usunięcie ChZT	"	65	72	76
Produkcja gazu	dm ³ /kg usuniętych ciał lotnych	680	680	730

Należy tutaj podkreślić, że w obu przypadkach nie prowadzono recykulacji osadów, odprowadzanych z przefermentowanymi ściekami. Skrócenie czasu retencji poniżej 7 dni jest możliwe tylko przy zastosowaniu recykulacji osadów, ponieważ z uwagi na długi czas generacji bakterii metanowych, ich usuwanie z układu jest szybsze niż ich przyrost.

Obecnie autor prowadzi badania nad fermentacją metanową mezofilową ścieków wysokoobciążonych z recykulacją osadu. Nie są one zakończone lecz już wstępne wyniki upoważniają do stwierdzenia, iż skrócenie czasu retencji przez recykulację będzie możliwe. Odnosi się to szczególnie do ścieków z przemysłu spożywczego.

W wyniku fermentacji metanowej uzyskuje się — oprócz znacznego zmniejszenia ładunku zanieczyszczeń w ściekach — gaz fermentacyjny. Przedstawione w tabelach 3 i 4 ilości gazu są niższe, niż podawane przez innych autorów. Różnice te wynikają zapewne stąd, że oznaczane, jako części lotne, substancje organiczne są powiększone o mineralne części lotne (np. o węglany), które jak wiadomo nie fermentują.

Uzyskiwany w doświadczeniach gaz fermentacyjny zawierał ok. 70% metanu; resztę stanowił dwutlenek węgla oraz inne domieszki takie, jak wodor, siarkowodor. Szczególnie dużo siarkowodoru

znajdowało się w gazie po fermentacji ścieków z gorzelnii. Wynikało to z dużego stężenia siarczanów w tych ściekach. (Związane jest to z faktem wzbogacania wywaru przed zdrożdżaniem związkami azotu w postaci siarczanu amonu. Siarczany, a zatem i siarkowodor można wyeliminować przez zastosowanie innych związków azotu, np. azotanu amonowego).

Omówienie wyników

Fermentacja metanowa w oczyszczaniu ścieków jest jak dotychczas mimo jej oczywistych zalet rzadko stosowana w Polsce. Podczas fermentacji powstaje wysokokaloryczny gaz fermentacyjny, którego wartość opałowa, przy racjonalnym zagospodarowaniu, znacznie przekracza ilości ciepła zużywanego na utrzymanie odpowiedniej temperatury w komorach. W wyniku fermentacji powstają znikome w stosunku do metod tlenowych, ilości osadów, które nie mają większego wpływu na i tak kosztowną i kłopotliwą gospodarkę osadową oczyszczalni.

Przedstawione tu wyniki dotyczą fermentacji cieczy po termicznej synerozie oraz wywaru po zdrożdżowaniu. Ścieki te różnią się znacznie składem chemicznym. Pomimo tych różnic uzyskane efekty oczyszczania, a szczególnie skład gazu fermentacyjnego i jego ilości, z jednostki usuniętych części lotnych, są zbliżone. Fermentacja metanowa może być zatem z powodzeniem stosowana do ścieków wysokoobciążonych substancjami organicznymi lecz biologicznie rozkładalnymi, takimi jak: węglowodany, tłuszcze, alkohole, estry, białka, sole kwasów organicznych itp., bez względu na źródła ich powstawania.

Efekty uzyskane przy oczyszczaniu cieczy nadosadowej po termicznej synerozie w komorach fermentacji są zbliżone do podawanych przez innych autorów. Kalbskopf [2] uzyskał w badaniach półtechnicznych zmniejszenie BZT₅ o ok. 70%, przy 10-dniowym czasie retencji, a produkcja gazu wynosiła ok. 600 dm³/kg ciał lotnych. Podobnie zgodne są wyniki uzyskane podczas badań fermentacji metanowej ścieków z gorzelnii prowadzonych przez Tomczyńską [3]. Przykładowo średniej wielkości gorzelnia odprowadza w ciągu doby ok. 350 m³ ścieków o ładunku ChZT wynoszącym ok. 10 Mg. Zakładając, że z 1 kg usuniętego ładunku ChZT powstaje 600 Ndm³ gazu, jego ilość wyniesie 6000 Nm³/d o wartości opałowej 5000 — 6000 kcal/Nm³.

Podobnie jak gorzelniane, również ścieki z innych gałęzi przemysłu spożywczego są podatne na fermentację metanową. Mogą to być ścieki z produkcji drożdży konsumpcyjnych, kwasu cytrynowego, stężone z zakładów mięsnych, gnojowica i inne. Istnieje możliwość szybkiego zastosowania tej

metody podczyszczania ścieków w oparciu o krajowe konstrukcje wydzielonych komór fermentacyjnych, jakie używane są do fermentacji osadów ściekowych.

Na ogół ścieki po fermentacji nie mogą być bezpośrednio odprowadzane do odbiornika lecz powinny być oczyszczane metodami tlenowymi. Połączenie beztlenowej fermentacji metanowej z biologicznymi metodami tlenowymi może prowadzić do znacznej obniżki kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych oczyszczania. Jeszcze raz wypada podkreślić, że poza efektywnym oczyszczaniem ścieków uzyskuje się odzysk energii w postaci gazu fermentacyjnego. Dlatego przy wyborze i podejmowaniu decyzji odnośnie metod oczyszczania ścieków silnie obciążonych substancjami organicznymi winna być przeprowadzona szeroka i szczegółowa analiza techniczno-ekonomiczna.

Wnioski

1. Ścieki wysoko obciążone związkami organicznymi biologicznie rozkładalnymi mogą być bardzo efektywnie oczyszczane przy zastosowaniu systemu dwustopniowego, w którym I^o stanowi fermentacja metanowa. Przy fermentacji metanowej ilości powstających osadów ściekowych w stosunku do metod tlenowych są znikome.
2. Przy oczyszczaniu tych samych ścieków konwencjonalnymi metodami tlenowymi nie tylko traci się bezpowrotnie energię w nich zawartą ale jeszcze dodatkowo zużywa jej znaczne ilości na wprowadzenie tlenu do ścieków. Wytworzony w trakcie fermentacji gaz pokrywa zapotrzebowanie na podgrzewanie komór fermentacyjnych. Na ten cel zużywa się tylko ok. 25% wytworzonego gazu. Pozostały gaz może być dowolnie wykorzystany jako źródło energii cieplnej.
3. Czas retencji w komorach fermentacji bez recyrkulacji wynosi 7—10 dni. Może on być krótszy pod warunkiem utrzymywania stałego odpowiednio wysokiego stężenia bakterii metanowych (osadów) w komorze. W tym celu musi być stosowana recyrkulacja osadów.

LITERATURA

1. J. CHMIEŁOWSKI: Kinetyka i mechanizm fermentacji metanowej. Zeszyt Naukowy Politechniki Śląskiej Gliwice, 1966.
2. K.M. KALBSKOPF: Thermal conditioning tests of activated sludge and anaerobic digestion tests of the filtrates. Wat. Research 6: 517 (1972).
3. J. TOMCZYŃSKA: Charakterystyka i unieszkodliwianie odcieków po zdrożdżowaniu wywaru z dodatkiem melasy. Instytut Przemysłu Fermentacyjnego. Praca nie publikowana 1970.