Raport z testów laboratoryjnych obróbki ścieków przemysłowych

Badania wykonano w laboratorium firmy Envirochemie przy wykorzystaniu ścieków dostarczonych przez firmę Ekos Poznań sp. z o.o.

luty 2012

1 WSTĘP ORAZ OPIS ZADANIA

W celu sprawdzenia beztlenowej obróbki ścieków zawierających dużą ilość substancji ropopochodnych, przeprowadzono specjalistyczne testy laboratoryjne.

Celem projektu było

- Charakterystyka ścieków surowych
- Beztlenowa obróbka dostarczonych ścieków oraz oznaczenie następujących parametrów:
  - Dzienna redukcja ChZT
  - Możliwy ładunek ChZT
  - Produkcja metanu
  - Ograniczenia procesu na skutek możliwych inhibicji

2 ANALIZA ŚCIEKÓW

Próbka pobrana 21 grudnia została dostarczona do laboratorium EnviroChemie (Rossdorf, Niemcy) 28. Ściek charakteryzował się żółtym zabarwieniem oraz znaczącą mętnością. Otrzymana próbka została zanalizowana w zewnętrznym laboratorium akredytowanym (wyniki przedstawiono w Tabela 1).

				516-11 EKOS
			Numer laboratoryjny	011197175
Parametr	**Jednostka**	**DL**	**Metoda**	
Homogeniczna próbka				
ChZT	mg/l	15	DIN 38409-H41	40400
Chlorki	mg/l	5	DIN EN ISO 10304-1	408
Siarczany	mg/l	5	DIN EN ISO 10304-1	142
Amoniak	mg/l	0,5	DIN 38406-E5	260
Azot-Amonowy	mg/l	0,4	DIN 38406-E5	200
Azot całkowity	mg/l	1	DIN EN 12260	820
Substancje lipofilowe	mg/l	5	DIN 38409-H56	2200
BZT	mg/l	3	DIN EN 1899-1	18300
Rozkład poprzez utlenianie				
Fosforany	mg/l	0,15	DIN EN ISO 17294-2	115
Fosfor całkowity	mg/l	0,05	DIN EN ISO 17294-2	38
Siarka	mg/l	0,05	DIN EN ISO 11885	117
Analiza ICP- rozkład poprzez utlenianie				
Glin	mg/l	0,1	DIN EN ISO 17294-2	2,0
Antymon	mg/l	0,1	DIN EN ISO 17294-2	< 0,1
Arsen	mg/l	0,1	DIN EN ISO 17294-2	< 0,1
Bar	mg/l	0,02	DIN EN ISO 17294-2	0,07
Beryl	mg/l	0,002	DIN EN ISO 17294-2	< 0,002
Ołów	mg/l	0,05	DIN EN ISO 17294-2	0,08
Bor	mg/l	0,01	DIN EN ISO 17294-2	78,2
Kadm	mg/l	0,005	DIN EN ISO 17294-2	< 0,005
Wapń	mg/l	0,1	DIN EN ISO 17294-2	189
Chrom całkowityl	mg/l	0,01	DIN EN ISO 17294-2	0,03
Żelazo	mg/l	0,02	analog DIN EN ISO 17294-2	46,2
Potas	mg/l	5	DIN EN ISO 17294-2	66
Kobalt	mg/l	0,02	DIN EN ISO 17294-2	0,03
Miedź	mg/l	0,01	DIN EN ISO 17294-2	0,09
Lit	mg/l	0,02	DIN EN ISO 17294-2	0,09
Magnez	mg/l	0,05	DIN EN ISO 17294-2	18,6
Mangan	mg/l	0,01	DIN EN ISO 17294-2	1,93

Molibden	mg/l	0,02	DIN EN ISO 17294-2	0,05
Sód	mg/l	5	DIN EN ISO 17294-2	343
Nikiel	mg/l	0,01	DIN EN ISO 17294-2	0,12
Fosfor	mg/l	0,05	DIN EN ISO 17294-2	28,2
Thallium	mg/l	0,02	DIN EN ISO 17294-2	< 0,020
Srebro	mg/l	0,01	DIN EN ISO 17294-2	< 0,01
Wanad	mg/l	0,01	DIN EN ISO 17294-2	0,02
Cynk	mg/l	0,1	DIN EN ISO 17294-2	2,27
Cyna	mg/l	0,05	DIN EN ISO 17294-2	< 0,05

Tabela 1: Analiza próbki ścieków

Ze wstępnej oceny wyników zewnętrznej analizy próbki ścieków wynika iż można zastosować procesy biologiczne do biodegradacji zawartych w ścieku substancji.

- Wysokie stężenie ChZT sugeruje nadrzędność beztlenowej obróbki ścieków.
- ChZT/BZT = 2.2 wskazuje na biodostępność zawartych w ścieku substancji organicznych.
- ChZT/S = 324 brak toksyczności związanej z wysokim stężeniem siarkowodoru.
- ChZT:N:P = 800:16:0.75 (optymalny 800:5:1) wskazuje na niewielki nadmiar azotu oraz niewielki niedobór fosforu.

Punkty krytyczne:

- Z Tabela 1 wynika wysoka zawartość substancji lipofilowych ($C_{subst\ lipofil.}$ = 2200 mg/l). Substancje lipofilowe / długołańcuchowe kwasy tłuszczowe mogą wykazywać toksyczne działanie na biodegradację w procesach beztlenowych.
- Wysokie stężenie boru (78.2 mg/L) może wpływać toksycznie na procesy biologiczne.

Dodatkowo w laboratorium EnviroChemie przeprowadzono pomiar pH, potencjału redox, suchej masy (s.m.), lotnych substancji stałych, przewodności elektrycznej oraz ChZT. Wyniki przedstawiono w Tabela 2.

Parametr	Jednostka	Próbka ścieków
pH	-	6,51
Potencjał redoxl	mV	39
s.m.	g/l	13,57
LSS	g/l	11,62
Przewodność elektr.	mS/cm	5,77
ChZT (próbka homogeniczna)	g/l	47

Tabela 2: Wewnętrzna analiza próbki ścieków

Wyniki analiz wskazują takża na wysoką zawartość substancji organicznych przy określonej przewodności elektrycznej oraz wartości pH.

3 PROCES BEZTLENOWEJ OBRÓBKI ŚCIEKÓW

3.1 Opis postępowania

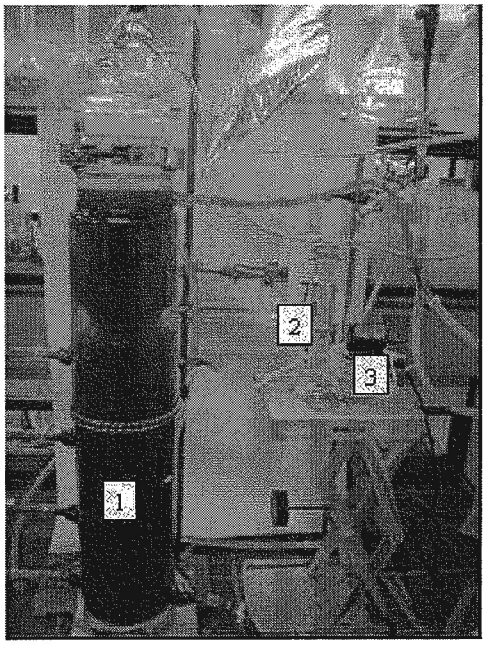
Testy laboratoryjne beztlenowej obróbki ścieków zostały przeprowadzone w reaktorze ($V_{całkowita}$= 4 dm^3) z osadem beztlenowymlity (peletowym, $V_{złoża\ osadu}$~ 2 dm^3) (Rysunek 1). Proces został przeprowadzony w temperaturze 37°C ut rzymywanej za pomocą łaźni wodnej. Przepływ ścieków w kierunku od dna reaktora ku górze utrzymywany był za pomocą pompki perystaltycznej.

Ściek sutowy doprowadzano do reaktora w sposób półciągły za pomocą pompki dozującej. Powstający metan mierzono za pomocą miernika metanu w sposób ciągły w trakcie testów laboratoryjnych. CO_2 absorbowany był w płuczce zawierajcej 10% roztwór NaOH.

W trakcie testów oznaczano następujące parametry (pomiary wykonywane codziennie):

- ChZT na odpływie (testy kuwetowe)
- Lotne kwasy tłuszczowe (LKT)
- Pomiar pH (reactor oraz odpływ)

Dodatkowo do układu dozowano żelazo (470 µl $FeCl_3/dm^3$ ścieków) oraz miesznin ę pierwiastków śladowych.



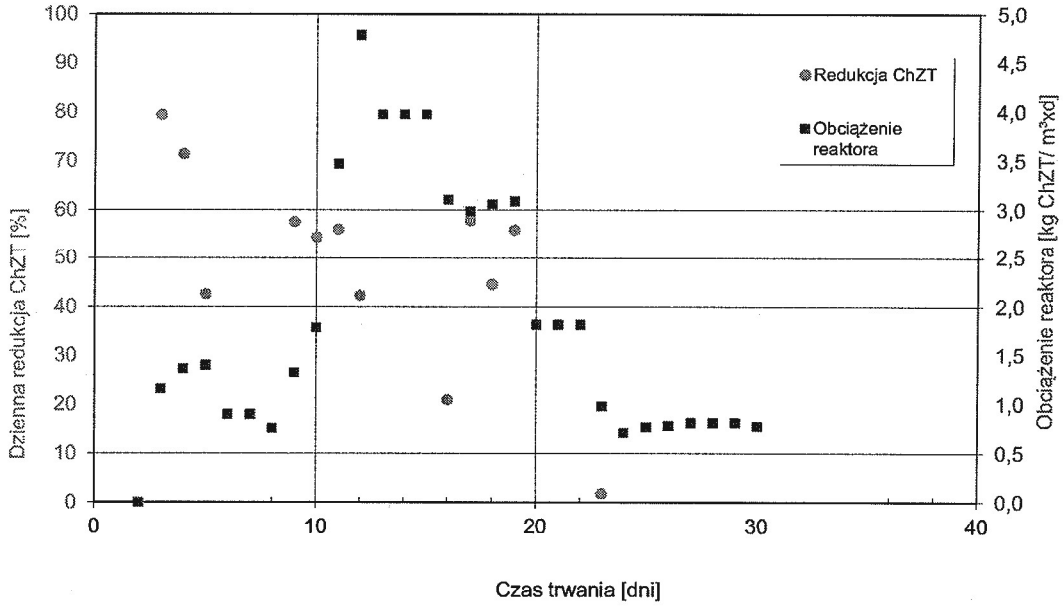
1. **Reaktor**
2. **Płuczka CO_2**
3. **Liczink biogazu**

Rysunek 1: Instalacja laboratoryjna do obróbki beztlenowej ścieków

3.2 Wyniki

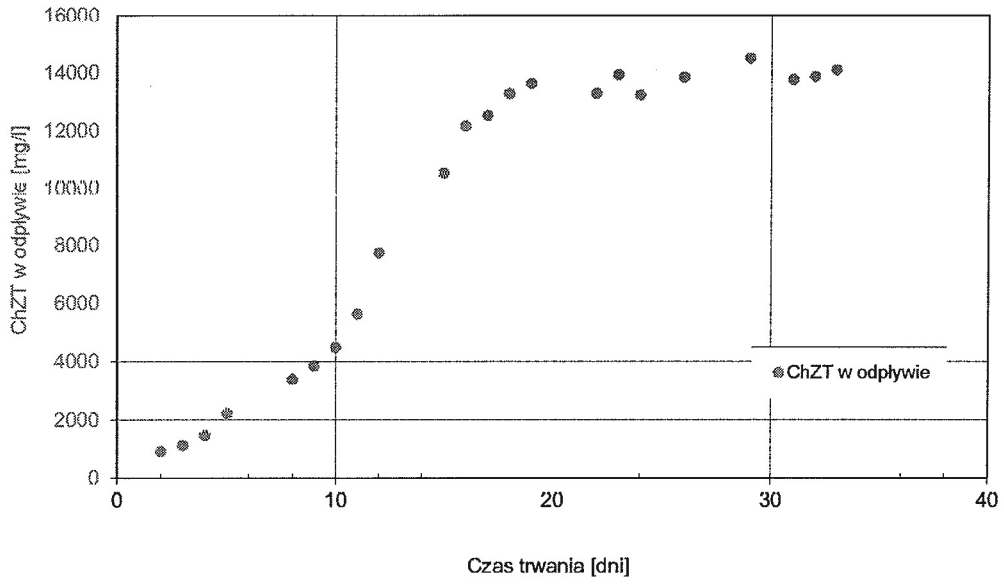
Czas trwania testów laboratoryjnych beztlenowej obróbki dostarczonych ścieków wynosił 30 dni. W tym czasie nastąpiła wymiana objętości reaktora 1,3 raza. Oznacza to iż nie osiągnieto stanu równowagi.

Rysunek 2 przedstawia dzienną redukcję ChZT oraz obciążenie reaktora.



Rysunek 2: Dzienna redukcja ChZT oraz obciążenie reaktora

W trakcie pierwszych 12 dni obciążenie ChZT reaktora systematycznie zwiększano do 4.8 kg ChZT/m³ d. W tym czasie dzienna redukcja ChZT stale spadała (od ~80% do 50% redukcji ChZT i mniej). Degradacja ChZT została obliczona na podstawie bilansu ChZTz uwzględnieniem akumulacji ChZT w reaktorze. W trakcie testów stężenie ChZT w reaktorze oraz w odpływie stale wzrastało. Rysunek 3 przedstawia stężenie ChZT w odpływie z reaktora beztlenowego.

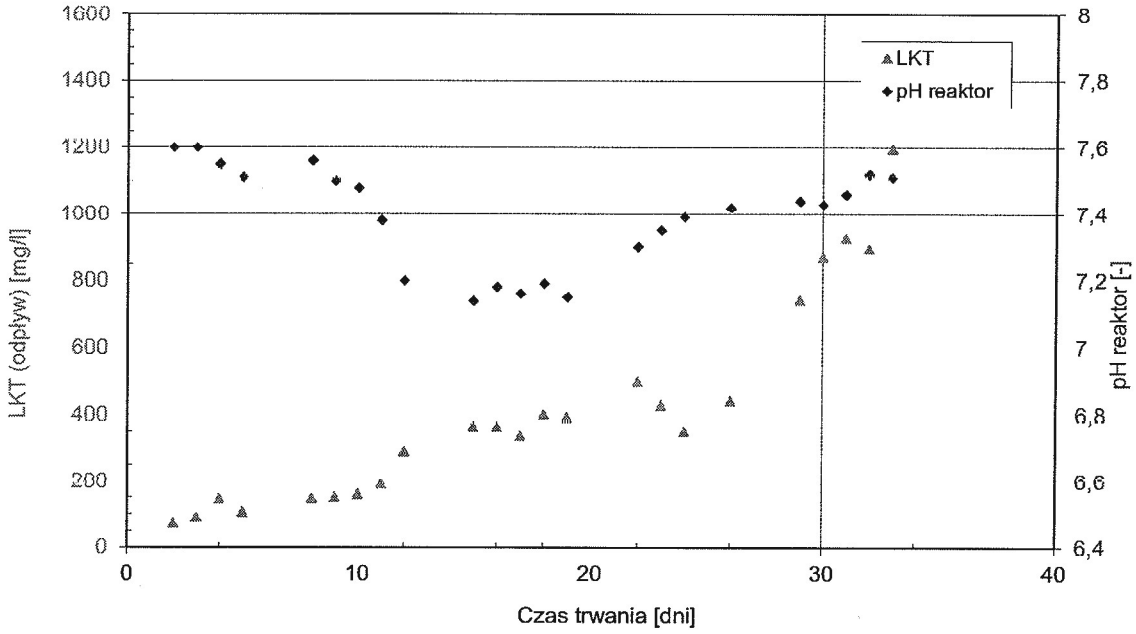


Rysunek 3: Stężenie ChZT w odpływie z reaktora.

Po 20 dniach testów ładunek ChZT stopniowo zmniejszano aż do 1 kg ChZT/m³ d I utrzymywano do zakończenia testów laboratoryjnych. Mimo podjętych działań obserwowano dalszy spadek redukcji ChZT (mniej niż 20% redukcji ChZT w końcowej fazie testów).

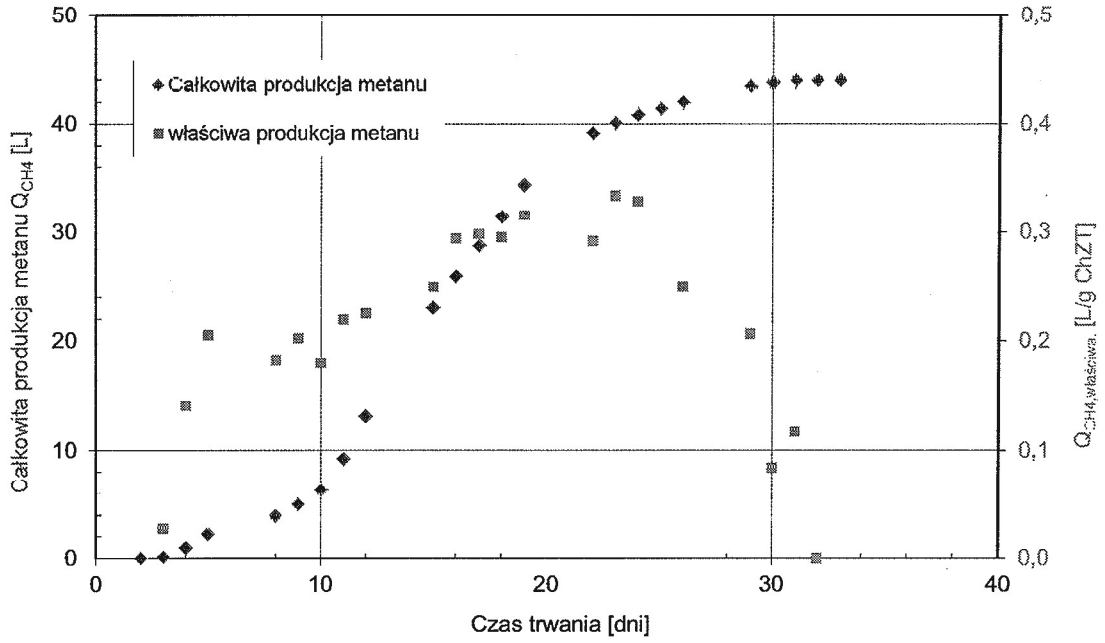
Stężenie ChZT w odpływie z reaktora beztlenowego stale rosło osiągając wartość 15000 mg/l ChZT. Istnieje wysokie prawdopodobieństwo iż w przypadku kontynuacji testów, stężenie ChZT wciąż by rosło.

Wraz ze wzrostem stężenia ChZT na odpływie wzrastało także stężenie LKT osiągając wartość 900 mg/l (Rysunek 4). Tendencja wzrostowa utrzymywała się aż do zakończenia testów mimo częściowej stabilizacji ChZT na odpływie (14000 – 15000 mg/l). Wysokie stężenie LKT świadczy o zaburzonej konwersji związków organicznych do metanu i wskazuje na inhibicję metanogenezy. Wartość pH w układzie wynosiła zawsze powyżej 7.1.



Rysunek 4: Lotne kwasy tłuszczowe (LKT) oraz wartości pH w reaktorze

Rysunek 5 przedstawia produjcję metanu (całkowitą oraz właściwą). Można zaobserwować iż produkcja metanu zachowuje tendencję analogiczną do parametrów analizowanych powyżej. Aż do dnia 20 testów laboratoryjnych obserwowano wytwarzanie metanu, która spadła do zera w wyniku inhibicji procesu beztlenowego.



Rysunek 5: Produkcja metanu (całkowita oraz specyficzna)

W trakcie pierwszych 20 dni testów maksymalna właściwa produkcja metanu wynosiła 0,27 l $_{CH4}$/g $ChZT_{rozłożonego}$. Pod koniec testów wartość ta spadła do około 0,07 l $_{CH4}$/g $ChZT_{rozłożonego}$ osiągając ostatecznie wartość zero. Istnieje możliwość iż bakterie wytwarzające metan obumarły lub uległy inhibicji na skutek składników ścieków bądź produktów ich rozkładu.

4 PODSUMOWANIE ORAZ WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych testów wynika iż:

Pomimo redukcji obciążenia ChZT reaktora (z 4.8 kg ChZT/m³ d do 0.8 kg ChZT/m³ d)

- Dzienna redukcja ChZT stale spadała osiągając wartość niższą niż 20% redukcji ChZT
- Stężenie ChZT na odpływie stale rosło osiągając wartość ~ 15000 mg/l ChZT
- Stężenie LKT stale rosło osiągając watość 900 mg/l LKT
- Właściwa produkcja metanu spadła do 0,07 l $_{CH4}$/g $ChZT_{rozłożonego}$ w końcowej fazie testów zanikając praktycznie cłkowicie na zakończenie testów.

Istnieje możliwość iż bakterie wytwarzające metan obumarły lub uległy inhibicji na skutek składników ścieków bądź produktów ich rozkładu. Na podstawie przeprowadzonych testów

laboratoryjnych nie można jednoznacznie stwierdzić iż wynikła inhibicja zaszła na skutek nagomadzenia substancji toksycznych, nie degradowalnych czy też produktów ich rozkładu.

Bazując na powyższych wynikach, zaleca się zaprzestania dalszych testów obróbki beztlenowej dostarczonej próbki ścieków.

Roßdorf, 14 Luty 2012

EnviroChemie GmbH
Technology for Water

i.V. Dr
Markus Engelhart

Enviro-Chemia Polska Sp. z o.o.
Technologia wodno-ściekowa

Prezes Zarządu
Tomasz Fortuński