

Próba granulacji osadu czynnego w procesie ciągłej fermentacji metanowej

A. Wieczorek

H. Michalski

Katedra Inżynierii Bioprocessowej
Wydział Inżynierii Procesowej
i Ochrony Środowiska
Politechnika Łódzka

1. Wstęp

W współczesnym przemyśle jednym z istotnych problemów do rozwiązania jest oczyszczanie ścieków. W redukcji zanieczyszczeń organicznych szczególnie efektywne są metody biologiczne. Beztlenowy rozkład substancji organicznych ścieków do metanu i CO_2 złożony jest z szeregu reakcji biochemicznych, w których bierze udział różnorodna mikroflora. Właściwy proces fermentacji składa się z dwóch faz. W pierwszej zwanej kwaśną, cukry proste, aminokwasy i długołańcuchowe kwasy organiczne są metabolizowane przez drobnoustroje do niskowęglowych kwasów tłuszczowych i alkoholi, CO_2 i H_2 . W fazie drugiej wytworzone związki fermentowane są do metanu i CO_2 przez grupę bakterii metanogennych (*Methanobacterium*, *Methanococcus*, *Methanosarcina*), a ilość powstającej biomasy jest niewielka. Wówczas gdy ścieki zawierają błonnik, ligniny, pektyny i inne połączenia wielkocząsteczkowe, właściwą fermentację wyprzedzać muszą pro-

cesy hydrolityczne. W procesie tlenowym, natomiast, substancje organiczne ścieków utleniane są do CO_2 i H_2O , przy równoczesnym dużym przyroście biomasy bakteryjnej.

Tlenowa degradacja 1 kg ChZT wymaga dostarczenia około 2 kWh energii elektrycznej (mieszanie i napowietrzanie), oraz wytwarzane jest około 0,5 kg biomasy bakteryjnej (sucha substancja), zaś w procesie beztlenowym degradacja 1 kg ChZT daje 0,5 m³ biogazu (co odpowiada 0,4 kg paliwa ciekłego) i 0,1 kg biomasy bakteryjnej. Z danych tych wynika, że proces beztlenowy oczyszczania ścieków jest korzystniejszy w porównaniu z procesem tlenowym.

W przeszłości proces fermentacji beztlenowej stosowany był wyłącznie do stabilizacji i utylizacji osadów ściekowych. Przyczyną był dość długi czas trwania tego procesu, co przy dobowym zrzućie znacznych objętości ścieków stwarzało konieczność budowy dużych bioreaktorów. W ostatnich latach dzięki lepszemu poznaniu fermentacji metanowej, odpowiedniemu przygotowaniu materiału biologicznego oraz stosowaniu nowych konstrukcji bioreaktorów proces ten znacznie przyspieszono.

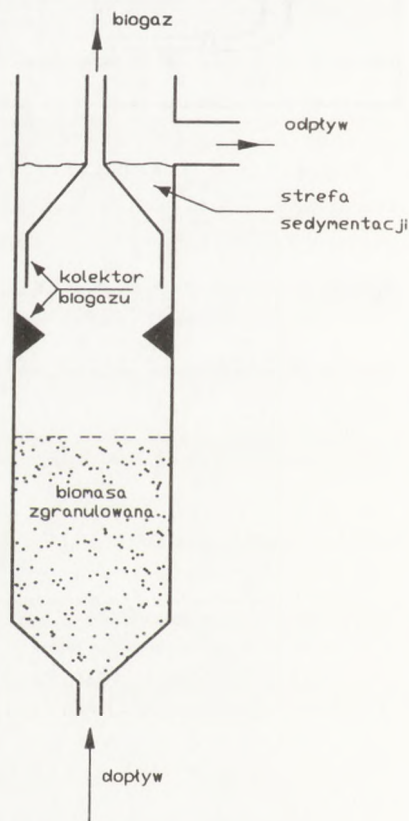
Najbardziej efektywnym typem bioreaktora stosowanym do beztlenowego oczyszczania ścieków jest tzw. reaktor UASB — *Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*. Konstrukcja bioreaktora UASB i zasady jego działania zostały opracowane przez Lettinga i współpracowników w końcu lat siedemdziesiątych (1). Obecnie stosowany on jest coraz szerzej w przemyśle cukrowniczym, skrobiowym, warzywniczym, drożdżowym, mleczarskim, gorzelniczym, papierniczym (2,3), a także do oczyszczania ścieków miejskich. Schemat działania bioreaktora typu UASB pokazuje rys. 1.

W bioreaktorach typu UASB wykorzystywane są zdolności bakterii beztlenowych do samoistnego łączenia się w makroskopowe agregaty — kłaczkę i tworzenia granulek o średnicy kilku milimetrów. Głównymi zaletami stosowania biomasy bakteryjnej w postaci zgranulowanej są:

— duża szybkość sedymentacji (możliwość uzyskania krótkiego hydraulicznego czasu zatrzymania),

— możliwość uzyskania wysokiego stężenia biomasy bakteryjnej w bioreaktorze,

— duża właściwa szybkość degradacji zanieczyszczeń (jako wynik wysokiego stężenia



Rys. 1. Schemat bioreaktora typu UASB.

biomasy i morfologii granulek),

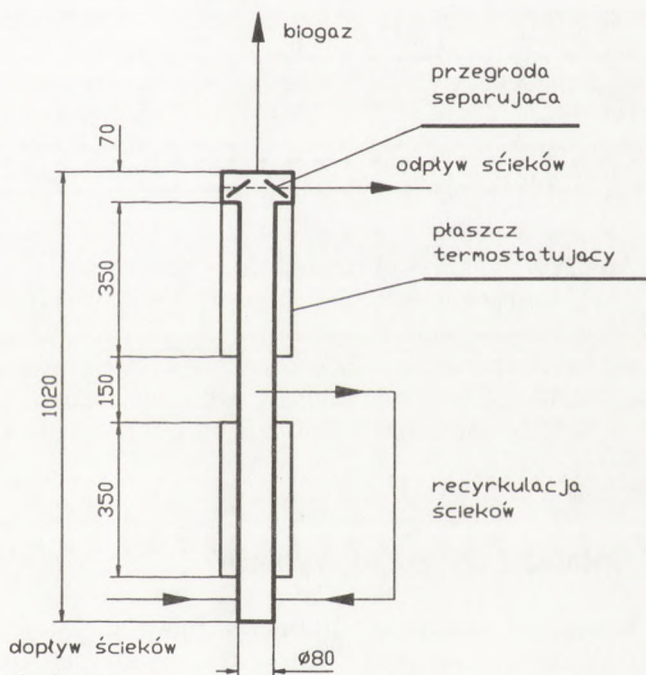
— eliminacja dodatkowego zbiornika sedymentacyjnego dla zawracania biomasy.

Uzyskanie biomasy bakteryjnej w postaci granulek oraz utrzymanie ich stabilności w warunkach procesowych są największymi problemami przy stosowaniu bioreaktorów typu UASB, ponieważ zależne jest to od wielu czynników. Do najważniejszych zaliczyć można: skład ścieków, temperaturę, pH, właściwą szybkość degradacji zanieczyszczeń, konfigurację bioreaktora i warunki hydrodynamiczne.

W pracy tej przeprowadzono próbę uzyskania zgranulowanej biomasy bakteryjnej w bioreaktorze typu UASB.

2. Materiały i metody

Bioreaktor i warunki operacyjne. Stanowisko badawcze do ciągłego oczyszczania ścieków zaprojektowano i zbudowano w Katedrze Inżynierii Bioprocusowej Politechniki Łódzkiej. Zasadniczym elementem stanowiska jest metalowo-szklany bioreaktor o objętości roboczej $V_R=6,48 \text{ dm}^3$. Stosunek wysokości do średnicy bioreaktora wynosi około 12. Schemat bioreaktora pokazany jest na rys. 2. Bioreaktor zasilano syntetycznymi ściekami od dołu przy użyciu



Rys. 2. Schemat bioreaktora badawczego.

pompy perystaltycznej, natomiast oczyszczone ścieki odbierano od góry za pomocą przelewu umieszczonego w strefie sedymentacyjnej. Temperaturę w bioreaktorze utrzymywano na poziomie $35 \pm 1^\circ\text{C}$ za pomocą ultratermostatu połączanego z płaszczem wodnym bioreaktora. Recyrkulację cieczy fermentacyjnej realizowano przy użyciu pompy perystaltycznej.

Inokulum. Inokulację bioreaktora przeprowadzono osadem czynnym pochodzącym z przemysłowej oczyszczalni ścieków z Mazowieckich Zakładów Przemysłu Spirytusowego „POLMOS” w Józefowie. Do inokulacji użyto 2 dm^3 osadu o stężeniu 15 gVSS/dm^3 .

Ścieki modelowe. W badaniach stosowano ścieki modelowe o składzie zbliżonym do ścieków przemysłu papierniczego. Źródłem węgla były: kwas octowy, kwas propionowy i kwas masłowy. ChZT ścieków wynosiło $3,95 \text{ gO}_2/\text{dm}^3$, a stosunek ChZT:N:P był równy 107:3,4:1. pH ustalano na poziomie $6,0 \pm 0,1$ przy użyciu NaOH. Skład podłoża podany jest w tab. 1.

TABELA 1
SKŁAD ŚCIEKÓW MODELOWYCH (6)

Składnik	Stężenie mg/dm^3	RMS	Stężenie mg/dm^3
kwas octowy	2000	$\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2000
kwas propionowy	500	H_3BO_3	50
kwas masłowy	500	ZnCl_2	50
K_2HPO_4	200	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500
$(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$	650	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50
NaHCO_3	2250	AlCl_3	30
ekstrakt drożdżowy	100	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	368	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100
roztwór metali śladowych (RMS)	2 cm^3	stężony HCl woda destylowana	2 cm^3 do 1 dm^3

Analizy. Wykonano następujące oznaczenia:

- Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową (7),
- zawiesiny ogólne (TS) (7),
- zawiesiny lotne (VSS) (7),
- szybkość sedymentacji (w cylindrze miarowym 1 dm^3 i $D=5 \text{ cm}$) (8),
- ilość biogazu określano metodą objętościową w cylindrze miarowym.

3. Analiza i dyskusja wyników

Wstępna adaptacja drobnoustrojów inokulacyjnego osadu aktywnego w bioreaktorze trwała 29 dni, w trakcie których utrzymywano stałe warunki procesowe. Szybkość zasilania $92 \text{ cm}^3/\text{h}$, tj. $\text{HRT}=2,93$ doby. Szybkość liniowa

cieczy w bioreaktorze (liczona na przekrój aparatu) wynosiła 0,069 m/h. Początkowe natężenie zasilania ściekami wynosiło $\text{ChZT}=1,346\text{gO}_2/\text{dm}^3\cdot\text{d}$ przy obciążeniu $0,291\text{gO}_2/\text{gVSS}\cdot\text{d}$.

W pierwszych dniach procesu nie zaobserwowano różnicy w stężeniach zawiesiny w cieczy odpływającej z bioreaktora w stosunku do cieczy w bioreaktorze (ciecz w bioreaktorze była praktycznie jednorodna).

Po 29 dniach pracy bioreaktora, ChZT w odpływającej cieczy wynosiło $496\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ (redukcja 88,5%). Ciecz odpływająca była klarowna, a zawiesina biomasy sięgała do około 1/2 wysokości bioreaktora. Biomasa była w formie drobnych kłaczków, których szybkość sedymentacji wynosiła około $0,122\text{m}/\text{h}$. Przez następne 10 dni prowadzono proces przy wyższej szybkości zasilania $165\text{cm}^3/\text{h}$ ($\text{HRT}=1,64$ doby). Prędkość liniowa cieczy w bioreaktorze wynosiła $0,122\text{m}/\text{h}$. ChZT w odpływie wzrosło do $586\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ (redukcja 85,2%). Średnia szybkość produkcji biogazu była $0,160\text{dm}^3/\text{h}$, zaś jego ilość w przeliczeniu na ubytek ChZT wynosiła $0,288\text{dm}^3/\text{gO}_2$. Ponieważ oprócz wyższego ChZT zaobserwowano również pojawienie się kłaczków biomasy w odpływie z bioreaktora, obniżono szybkość zasilania bioreaktora do $122\text{cm}^3/\text{h}$ ($\text{HRT} = 2,21$ doby), a prędkość liniowa cieczy w bioreaktorze spadła do wartości $0,082\text{m}/\text{h}$. Analizy wykonane po 18 dniach pracy bioreaktora w wymienionych warunkach wykazały, że ChZT w odpływie zostało obniżone do wartości $89\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ (redukcja 97,8%), a ciecz odpływająca ponownie była klarowna. Zmniejszyła się również średnia szybkość produkcji biogazu do $0,139\text{dm}^3/\text{h}$, zaś jego ilość w przeliczeniu na zredukowany ChZT wynosiła $0,295\text{dm}^3/\text{gO}_2$. Przez dalsze 7 dni prowadzono fermentację przy szybkości zasilania zwiększonej do wartości $180\text{cm}^3/\text{h}$ ($\text{HRT} = 1,5$ doby). Prędkość liniowa cieczy w bioreaktorze wynosiła $0,139\text{m}/\text{h}$. ChZT w odpływie z bioreaktora było równe $76\text{mgO}_2/\text{dm}^3$. Szybkość produkcji biogazu wzrosła do $0,202\text{dm}^3/\text{h}$. Przez następne 21 dni proces fermentacji prowadzono po ponownym zmniejszeniu szybkości zasilania do $105\text{cm}^3/\text{h}$ ($\text{HRT} = 2,57$ doby).

Prędkość liniowa cieczy w bioreaktorze wynosiła $0,079\text{m}/\text{h}$. ChZT w cieczy odpływającej z bioreaktora zmalała do $69\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ (redukcja 98,3%), zaś produkcja biogazu zmalała do $0,117\text{dm}^3/\text{h}$. Ilość tworzonych biogazu w przeliczeniu na zredukowany ChZT wynosiła $0,288\text{dm}^3/\text{gO}_2$. Ciecz opuszczająca bioreaktor była klarowna. Zmniejszyła się wysokość osadu w bioreaktorze. W pobranej próbce osadu zaobserwowano drobne ziarnistości ($0,05 - 0,15\text{mm}$), których szybkość sedymentacji wynosiła $2,9 - 4,0\text{m}/\text{h}$. Po 85 dniach fermentacji ponownie zwiększono szybkość zasilania do $160\text{cm}^3/\text{h}$ ($\text{HRT} = 1,69$ doby) i prowadzono przez kolejne 8 dni. ChZT w cieczy odpływającej zmalało do wartości $55\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ (redukcja 98,6%), zaś produkcja biogazu wzrosła do $0,181\text{dm}^3/\text{h}$. Ilość tworzonych biogazu $0,290\text{dm}^3/\text{gO}_2$. Ciecz odpływająca była klarowna, a złoże osadu zalegało dolną część bioreaktora. W próbce osadu pobranego z dna bioreaktora stwierdzono ziarnistości od $0,25$ do $0,5\text{mm}$, a szybkość sedymentacji osadu wynosiła $19,0 - 24,0\text{m}/\text{h}$.

W 93 dniu fermentacji zwiększono szybkość zasilania do $250\text{cm}^3/\text{h}$ ($\text{HRT} = 1,08$ doby). Prędkość liniowa cieczy w bioreaktorze wynosiła $0,187\text{m}/\text{h}$.

TABELA 2
ZESTAWIENIE WYNIKÓW BEZTLENOWEJ FERMENTACJI METANOWEJ W BIOREAKTORZE TYPU UASB

Czas fermentacji	Objętośćowa szybkość zasilania	Objętośćowa szybkość recyrkulacji	Względna prędkość przepływu przez bioreaktor	Obciążenie bioreaktora ściekami	ChZT odpływu	Redukcja ChZT	Produkcja biogazu	HRT	Szybkość zużycia ChZT	Produkcja biogazu z ubytku ChZT
doby	cm ³ /h	cm ³ /h	m/h	g O ₂ /dm ³	mg O ₂ /dm ³	%	dm ³ /h	doby	g O ₂ /dm ³ ·d	dm ³ /g O ₂
29	92	252	0,069	1,346	456	88,5	-	2,93	1,191	-
39	165	450	0,122	2,414	586	85,2	0,160	1,64	2,056	0,288
57	122	290	0,082	1,785	89	97,8	0,139	2,21	1,744	0,295
64	180	520	0,139	2,633	76	98,1	0,202	1,51	2,583	0,290
85	105	290	0,079	1,536	69	98,3	0,117	2,57	1,509	0,288
93	160	450	0,121	2,341	55	98,6	0,181	1,69	2,310	0,290
126	250	600	0,187	3,657	180	95,4	0,272	1,08	3,491	0,289

Po 33 dniach fermentacji przy tej szybkości zasilania, ChZT w cieczy odpływającej było $180 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ (95,4% redukcji). Szybkość produkcji biogazu wzrosła do $0,272 \text{ dm}^3/\text{h}$, zaś jego wydajność wynosiła $0,289 \text{ dm}^3/\text{gO}_2$. Analiza pobranego osadu z bioreaktora wykazała obecność dużej ilości ziaren o średnicy od 0,3 do 0,7 mm. Szybkość sedymentacji osadu wynosiła ok. 20 – 50 m/h. Stężenie jonów wodorowych w cieczy odpływającej z bioreaktora było niezależne od szybkości zasilania i wahało się w granicach 7,9 – 8,1 jednostki. Zestawienie wyników fermentacji metanowej podane jest w tab. 2. Wyniki testu sedymentacji osadu czynnego przedstawia tab. 3.

Przeprowadzony eksperyment beztlenowej fermentacji ścieków w przepływowym bioreaktorze typu UASB wykazał, że można uzyskać w prosty sposób osad czynny w postaci zgranulowanej. Okres uzyskania zgranulowanego osadu czynnego trwa około 120 – 150 dni przy zachowaniu odpowiednich warunków procesowych. Wymiary granulek osadu czynnego wynoszą 0,3 – 0,7 mm, a szybkość ich sedymentacji zawiera się w granicach 20 – 50 m/h.

TABELA 3
ZESTAWIENIE WYNIKÓW TESTÓW SEDYMENTACJI W RÓŻNYCH OKRESACH FERMENTACJI

Czas fermentacji	Średnia prędkość sedymentacji	Rozmiary granulek
doły	m/h	mm
33	0,9 – 1,2	tylko kłaczkki
82	2,9 – 4,0	0,05 – 0,15
110	19,0 – 24,0	0,25 – 0,5
151	20 – 50	0,3 – 0,7

Literatura

- Letting G., van Velsen S.W., Hobma W., de Zeeuw W., Klapwilk A., (1980), *Biotechnol. Bioeng.*, 22, 699 – 734.
- Letting G., Hushoff-Pol L.W., Hobma S.W., Grin P., de Jong P., Roersma R., Ijssert P., (1983), *Proc. of the Eur. Symp. Anaerobic Waste Water treatment*, 25 – 27 Nov, Noordwijkerhout, The Netherlands, 411.
- de Zeeuw W., (1987), *Proc. of the GASMAT-Workshop*, 25 – 27 Oct, Lunteren, The Netherlands, 133.
- Letting G., Roersma R., Grin P., (1983), *Biotechnol. Bioeng.*, 25, 1701 – 1723.
- Kosaric N., Błaszczuk R., (1990), *Adv. in Biochem. Engineering/Biotechnology*, 42, 27 – 62.
- Kosaric N., Błaszczuk R., Orphan L., (1990), *Wat. Res.*, 24(12), 1473 – 1477.
- Hermanowicz W., (1976), *Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa, 647 – 649.
- Woof J.B., (1962), *J. Inst. Brew*, 68, 315.

Granulation of biomass in continuous anaerobic digestion

Summary

The development of granular sludge in the UASB reactor was investigated in bench scale (6,48 dm³). The different substrate loading rates were used during experiment. A synthetic medium based on volatile fatty acid was used. Digested sewage sludge from distillery wastewater treatment plant was used as a seed. The granules of ca. 0,5 mm diameter had developed after about 120 days of operation. The settling rate of these granules was 20 - 50 m/h.

Key words:

anaerobic digestion, granulation, UASB reactor.

Adres dla korespondencji:

A. Wieczorek, H. Michalski, Katedra Inżynierii Bioprocessowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 175, 90 - 924 Łódź.