

Jolanta BOHDZIEWICZ<sup>1</sup>, Ewa SROKA<sup>1</sup>

## ZASTOSOWANIE CIŚNIENIOWYCH TECHNIK MEMBRANOWYCH W OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW Z PRZEMYSŁU MIĘSNEGO

**Streszczenie.** Ścieki z przemysłu mięsnego oczyszczano w układzie kojarzącym procesy ultrafiltracji i odwróconej osmozy. W wyniku przeprowadzonym badań stwierdzono, że po pierwszym etapie oczyszczania nie mogły być one odprowadzone do odbiornika naturalnego, ponieważ charakteryzowały się zbyt wysokimi wartościami wskaźników zanieczyszczeń. Doczyszczanie ścieków w procesie odwróconej osmozy umożliwiło ponowne ich wykorzystanie w cyklu technologicznym.

## APPLICATION OF PRESSURE MEMBRANE TECHNIQUES FOR THE TREATMENT OF WASTEWATERS LOADED WITH ORGANIC COMPOUNDS

**Summary.** Wastewaters from the meat industry were treated in the system linking the processes of ultrafiltration and reversed osmosis. As a result of the carried out investigation studies it was reported that after the first stage of treatment they could not be discharged to natural receiving waters, since they were characterized by too high values of pollution indexes. By final treating in the process of reversed osmosis the wastewaters could be again used in the technological process.

### 1. Wprowadzenie

Do wód odpadowych szczególnie uciążliwych dla środowiska naturalnego należą ścieki z uboju i przetwórstwa mięsnego. Są one trudne do oczyszczania ze względu na duży ładunek zanieczyszczeń, specyfikę oraz nierównomierny zrzut przebiegający w sposób falowy. Naj-

---

<sup>1</sup> Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Akademicka 2a, 44-100 Gliwice, e-mail: jolaboh@polsl.gliwice.pl

częściej ścieki te oczyszczane są tradycyjnymi metodami złożeń biologicznych i metodą osadu czynnego, które jednak w większości przypadków nie gwarantują wymaganego stopnia usunięcia zanieczyszczeń [1].

W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się rozwojowi niekonwencjonalnych metod unieszkodliwiania ścieków. Wśród nich wymieniane są ciśnieniowe techniki membranowe, m.in. proces ultrafiltracji, zapewniający usunięcie ze wspomnianych wód odpadowych zawiesin, koloidów i związków wielkocząsteczkowych, oraz odwrócona osmoza, która pozwala na wyeliminowanie substancji mineralnych i małocząsteczkowych związków organicznych [2,3].

Oczyszczania ścieków z przemysłu mięsnego w układzie kojarzącym ciśnieniowe procesy membranowe umożliwiło uzyskanie wysokiego stopnia ich oczyszczenia i pozwoliło na ponowne wprowadzenie do cyklu produkcyjnego.

## 2. Aparatura

Proces ultrafiltracji prowadzono stosując urządzenie ciśnieniowe typu SEPA CF-HP z modułem płytowo - ramowym o powierzchni czynnej membrany 155 cm<sup>2</sup>. W jej skład wchodził zbiornik z roztworem zasilającym, pompa wysokociśnieniowa, wymiennik ciepła, manometry, moduł membranowy oraz zawór dławiący. Układ pracował w systemie cross-flow.

Proces odwróconej osmozy prowadzono w wysokociśnieniowym aparacie typu GH-100-400 amerykańskiej firmy Osmonics o pojemności 400 cm<sup>3</sup>. Układ pracował na membranach płaskich o powierzchni czynnej 36,3 cm<sup>2</sup>, w systemie dead-end.

## 3. Obiekt badań

Badane ścieki pochodziły z Zakładów Mięsnych „UNILANG” we Wrzosowej, prowadzących przetwórstwo i ubojnię trzody chlewnej. Charakteryzowały się dużym ładunkiem zanieczyszczeń, znaczną ilością zawiesiny oraz wysokimi stężeniami azotu ogólnego i fosforu. Wartości podstawowych i eutroficznych wskaźników zanieczyszczeń wahały się w szerokich granicach w całym okresie cyklu produkcyjnego (ubój, przetwórstwo, mycie urządzeń). W tabeli 1 podano własności fizykochemiczne ścieków surowych po wstępnym oddzieleniu w separatorze tłuszczów oraz dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń wód odpadowych, które mogą być odprowadzane do odbiorników [4].

Tabela 1

Wskaźniki zanieczyszczenia ścieków surowych oraz ścieków oczyszczonych

| Wskaźniki zanieczyszczenia ścieków | Stężenia zanieczyszczeń w ściekach surowych [g/m <sup>3</sup> ] |                 | Ładunki zanieczyszczeń [kg/d] | Dopuszczalne wskaźniki zanieczyszczenia ścieków [g/m <sup>3</sup> ] [4] |
|------------------------------------|---|-----------------|-------------------------------|---|
|                                    | Zakres  | Wartość średnia | Wartość średnia               |   |
| ChZT                               | 2780 – 6720   | 4584            | 309,2                         | 150   |
| BZT <sub>5</sub>                   | 1200 – 3000   | 2100            | 126,8                         | 30  |
| Azot ogólny                        | 49 – 287  | 198             | 13                            | 30  |
| Fosfor ogólny                      | 15 – 70   | 32              | 2,1                           | 5*  |
| Zawiesina ogólna                   | 112 – 1743  | 396             | 26,1                          | 50  |
| Detergenty                         | 7 – 21  | 11,3            | 0,75                          | 5   |

\* Dla oczyszczalni o przepływie ścieków poniżej 2000 m<sup>3</sup>/d.

#### 4. Membrany

W badaniach zastosowano płaskie polisulfonowe membrany ultrafiltracyjne typu SEPA-H oznaczone symbolami HN i HZ, celulozową membranę DS-CQ, membrany kompozytowe o symbolu DS-GH, a także membranę do odwróconej osmozy z octanu celulozy SS-10. W tabeli 2 zestawiono zalecane przez producenta membran warunki ich pracy oraz charakterystykę separacyjną.

Tabela 2

Charakterystyka stosowanych membran ultrafiltracyjnych i osmotycznych [5]

| Rodzaj membrany | Współczynnik retencji * R [%] | Wielkość cut-off | Ciśnienie transmembranowe ΔP [MPa] |            | pH     | Max. temp. T [°C] |
|-----------------|-------------------------------|------------------|------------------------------------|------------|--------|-------------------|
|                 |                               |                  | rekomendowane                      | maksymalne |        |                   |
| HN              | -                             | 10K-50K          | 0,35                               | 2,07       | 0,5-13 | 100               |
| HZ              | -                             | 50-100K          | 0,17                               | 1,38       | 0,5-13 | 100               |
| DS-CQ           | -                             | 15-30K           | -                                  | 0,35       | 2-8    | 30                |
| DS-GH           | -                             | 2K               | -                                  | 2,7        | 2-11   | 90                |
| DS-GH           | -                             | 8K               | -                                  | 2,7        | 2-11   | 90                |
| SS-10           | 98                            | -                | 2,76                               | 6,90       | 2-8    | 50                |

\* Wyznaczany dla 1% roztworu NaCl.

## 5. Metodyka badań i oznaczenia analityczne

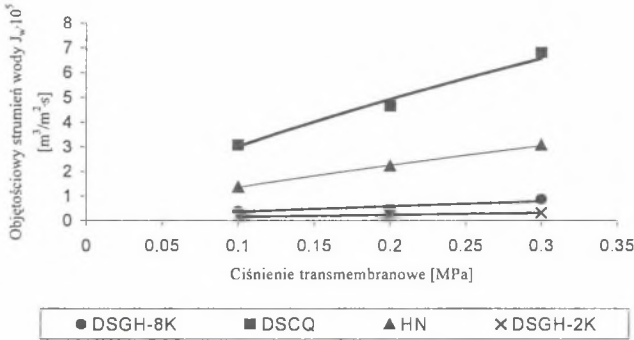
Ścieki surowe po przefiltrowaniu przez filtr piaskowy o uziarnieniu od 0,2 mm do 0,4 mm poddawano oczyszczaniu ultrafiltracyjnemu, dzięki czemu usuwano z nich zawiesinę i substancje wielkocząsteczkowe. W procesie filtracji ciśnieniowej dla poszczególnych membran stosowano ciśnienia transmembranowe zalecane przez producenta i liniową prędkość przepływu filtrowanego medium nad powierzchnią membrany wynoszącą 2 m/s. Następnie permeat ultrafiltracyjny doczyszczano w procesie odwróconej osmozy. Parametry operacyjne procesu wynosiły odpowiednio: ciśnienie 2,0 MPa, natomiast szybkość obrotowa mieszadła kształtowała się na poziomie 200 obr./min. Efektywność obu procesów membranowych oceniano w oparciu o stopnie usunięcia ze ścieków zanieczyszczeń oraz wielkości strumieni permeatów. Wyznaczono również zależności średnich objętościowych strumieni permeatów od czasu prowadzenie procesu.

Stężenia azotu ogólnego, fosforu oraz ChZT określano stosując testy z wykorzystaniem fotometru SQ118 firmy Merck [5]. Pomiaru BZT<sub>5</sub> dokonano metodą respirometryczną przy użyciu butli pomiarowych OxiTOP firmy WTW [7], suchą masę osadu wyznaczano metodą wagową [8], natomiast stężenie tlenu, pH i temperaturę przy użyciu pH/tlenomierza mikrokomputerowego typu CX – 315 firmy ELMETRON.

## 6. Omówienie wyników

W pierwszym etapie badań określono właściwości transportowe membran ultrafiltracyjnych. Zaobserwowano, że dla każdej z przebadanych membran wielkości objętościowych strumieni wody wzrastały wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego, a wyznaczone zależności miały charakter funkcji potęgowych.

Przy zmianie ciśnień w zakresie wartości od 0,1 MPa do 0,3 MPa stwierdzono we wszystkich przypadkach w przybliżeniu dwukrotny wzrost strumienia permeatu. Otrzymane zależności zilustrowano na rysunku 1.

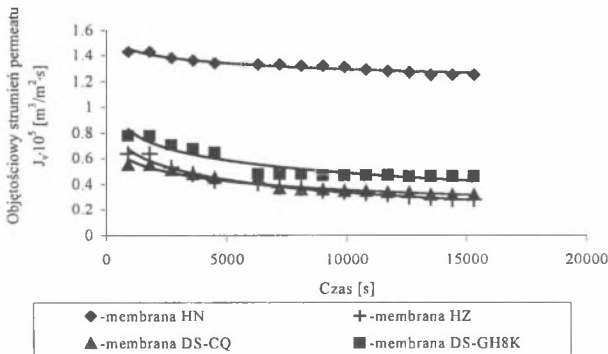


Rys. 1. Zależność objętościowego strumienia wody od ciśnienia transmembranowego dla membran ultrafiltracyjnych

Fig. 1. Dependence of volumetric water flux on transmembrane pressure for ultrafiltration membranes

W procesie ultrafiltracji ścieków, dla każdego rodzaju membran, objętościowe strumienie permeatów były około dwukrotnie niższe w porównaniu z wielkościami strumieni uzyskanyymi podczas filtracji wody dejonizowanej (rys. 2).

Największą wydajnością charakteryzowała się membrana HN, dla której strumień permeatu zmalał o 12% przy 30% stopniu jego odzysku. Najniższe szybkości filtracji zaobserwowano w przypadku membran HZ i DS-CQ. Objętościowe strumienie permeatów po 4 godzinach prowadzenia ultrafiltracji i przy 15% stopniu odzysku permeatu zmalały odpowiednio o 56% i 41%. Wyznaczone dla wszystkich przebadanych membran zależności objętościowych strumieni permeatów od czasu prowadzenia procesu ultrafiltracji miały charakter funkcji logarytmicznej.

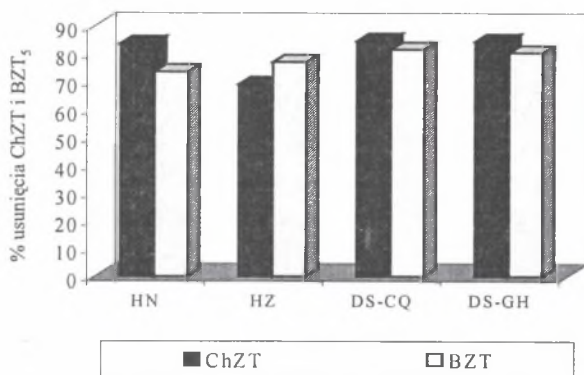


Rys. 2. Zależność objętościowego strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego dla membran ultrafiltracyjnych

Fig. 2. Dependence of volumetric permeate flux on the duration of ultrafiltration process

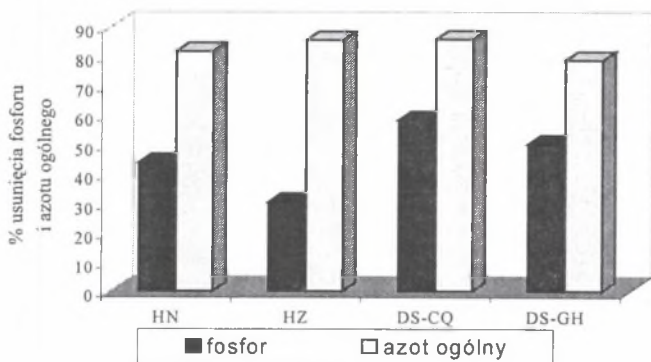
O efektywności procesów decydowały jednak nie tylko wielkości objętościowych strumieni permeatów, ale także stopnie usunięcia ChZT, BZT<sub>5</sub>, fosforu, azotu ogólnego i amonowego.

W zależności od rodzaju stosowanej membrany obserwowano różny stopień obniżenia wartości poszczególnych wskaźników zanieczyszczenia (rys.3, 4).



Rys. 3. Stopień usunięcia ChZT i BZT<sub>5</sub> ze ścieków surowych w procesie ultrafiltracji

Fig. 3. Removal level of ChZT and BZT<sub>5</sub> from raw wastewaters in the ultrafiltration process



Rys. 4. Stopień usunięcia fosforu i azotu ogólnego ze ścieków surowych w procesie ultrafiltracji

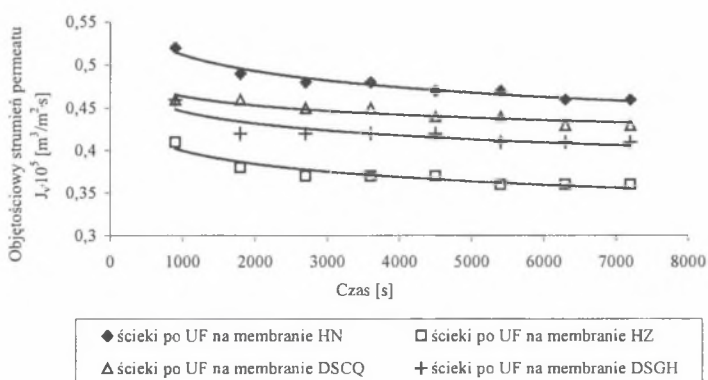
Fig. 4. Removal level of phosphorus and total nitrogen from raw wastewaters in the ultrafiltration process

Najwyższe współczynniki retencji związków azotu i fosforu oraz zmniejszenie wartości wskaźników ChZT i BZT<sub>5</sub> uzyskano na membranie DS-CQ. Stopień usunięcia ba-

nych zanieczyszczeń wynosiły odpowiednio: 58%, 85,9%, 84,6% i 81,5%. Ponieważ bardzo zbliżony stopień oczyszczania ścieków otrzymano w procesie ultrafiltracji prowadzonym na membranie HN, charakteryzującej się dwukrotnie większym objętościowym strumieniem permeatu w porównaniu ze strumieniem uzyskanym na membranie DS-CQ ( $J_v=1,3 \times 10^{-5}$  [ $m^3/m^2 \times s$ ]), została ona uznana za najkorzystniejszą i zastosowana w dalszych badaniach.

W procesie ultrafiltracji ścieków nie udało się jednak obniżyć stężenia żadnego z zanieczyszczeń do poziomu wartości określonych w Rozporządzeniu Ministra OŚNiL z dnia 5 listopada 1991 (tabela 1). W filtracji niskociśnieniowej na membranie HN uzyskano permeat, w którym stężenie fosforu wynosiło 18,7 [ $mg/dm^3$ ], stężenie azotu ogólnego – 57,8 [ $mg/dm^3$ ], natomiast wartości ChZT i BZT<sub>5</sub> odpowiednio kształtowały się na poziomie 634 [ $mgO_2/dm^3$ ] i 600 [ $mgO_2/dm^3$ ]. Można więc stwierdzić, że ultrafiltracja ścieków z przemysłu mięsnego jako proces jednostkowy nie zapewnia odpowiedniego stopnia ich oczyszczenia. W związku z tym podczyszczone ścieki poddawano dodatkowemu oczyszczaniu w procesie odwróconej osmozy.

Podobnie jak dla procesu filtracji niskociśnieniowej wyznaczono zależności objętościowych strumieni permeatów od czasu prowadzenia procesu (rys. 5).



Rys. 5. Zależność objętościowego strumienia permeatu od czasu prowadzenia procesu odwróconej osmozy ścieków podczyszczonych w procesie ultrafiltracji

Fig. 5. Dependence of volumetric permeate flux on the duration of reversed osmosis involving the wastewaters pretreated in the ultrafiltration process

Miały one również charakter funkcji logarytmicznej, a wysokie wartości współczynników korelacji świadczyły o prawidłowym doborze równań do otrzymanych wyników pomiarów.

W procesie odwróconej osmozy uzyskano oczekiwane efekty. Stopień usunięcia zanieczyszczeń ze ścieków był na tyle wysoki, że można je było odprowadzić do odbiornika naturalnego lub ponownie wykorzystać w cyklu technologicznym.

W tabeli 3 przedstawiono końcową charakterystykę ścieków oczyszczonych w układzie hybrydowym kojarzącym ultrafiltrację z odwróconą osmozą.

Tabela 3

Wskaźniki zanieczyszczenia ścieków po ich oczyszczaniu w układzie kojarzącym procesy ultrafiltracji i odwróconej osmozy

| Wskaźnik zanieczyszczeń | Jednostka                         | Ścieki surowe | Ścieki oczyszczone w procesie ultrafiltracji | Ścieki oczyszczone w procesie odwróconej osmozy |             |
|-------------------------|-----------------------------------|---------------|--|---|-------------|
|                         |                                   |               |  | stężenie  | % usunięcia |
| ChZT                    | mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> | 3880          | 634  | 2,3   | 99,8        |
| BZT <sub>5</sub>        | mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> | 3200          | 600  | 2,0   | 99,9        |
| Azot ogólny             | mg/dm <sup>3</sup>                | 316,5         | 57,8   | 1,45  | 99,5        |
| Fosfor                  | mg/dm <sup>3</sup>                | 33,4          | 18,7   | 0,34  | 98,9        |

## 7. Podsumowanie

Proces ultrafiltracji surowych ścieków z przemysłu mięsnego nie zapewnił odpowiedniego stopnia ich oczyszczenia. Odprowadzanie otrzymanych strumieni permeatów do odbiornika było niemożliwe z uwagi na wysokie wartości podstawowych i eutroficzných wskaźników zanieczyszczenia. Po doczyszczeniu ścieków w procesie odwróconej osmozy można je było ponownie wykorzystać w cyklu technologicznym przez wprowadzenie do obiegu zamkniętego. Stopień usunięcia zanieczyszczeń był bardzo wysoki i wynosił w większości przypadków powyżej 99% (ChZT=2,3 [mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>], BZT<sub>5</sub>=2,0 [mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>], stężenie fosforu - 0,34 [mg/dm<sup>3</sup>], stężenie azotu ogólnego - 1,45 [mg/dm<sup>3</sup>]).

## Literatura

1. Koziorowski B., Kucharski J.: Ścieki przemysłowe, Warszawa 1964.
2. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.: Techniki membranowe w ochronie środowiska, Gliwice 1997.
3. Bohdziewicz J., Bodzek M., Łobos E., Sroka E.: Treatment of wastewater from meat industry applying the process of direct chemical precipitation combined with pressure driven membrane techniques, materiały konferencyjne nt: Proceedings of engineering with mem-



- branes (V.1), Edited by Sussana Luque, Jose R. Alwares, 3-6 czerwca, Granada, Spain 2001, 381-387.
4. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z 5 listopada 1991r., w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i do ziemi, Dziennik Ustaw Nr 116, poz.501.
  5. Performance characteristic of reverse osmosis, nonfiltration and ultrafiltration spiral wound permeates – Osmonics.
  6. Instrukcja obsługi, Fotometr SQ 118, MERCK.
  7. Instrukcja obsługi, Oznaczanie BZT metodą manometryczną, Oxi Top, firmy WTW.
  8. Hermanowicz W. (red.): Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Arkady, Warszawa 1998.

### Abstract

Raw wastewaters having passed through a sand filter of the grain size from 0.2 to 0.43 mm were subjected to pressure filtration on ultrafiltration membranes, by which the suspension and large-molecular substances were removed. The permeate obtained in this process was then subjected to reversed osmosis.

The efficiency of those processes was dependent on the value of volumetric permeate flux and the removal level of ChZT, BZT<sub>5</sub>, phosphor, total and ammonium nitrogen.

In the ultrafiltration process of wastewaters, for each type of membrane, the values of volumetric permeate flux were twice lower as compared with the flux values obtained during the filtration of deionized water. The highest yield was exhibited by the membrane HN, for which the permeate flux decreased by 12% with 30% of the permeate being recovered. The lowest filtration rates were observed in the case of membranes HZ and DS.-CQ. Volumetric permeate fluxes after 4 hour-long ultrafiltration and with 15% recovery of permeate decreased respectively by 56% and 41%.

The highest retention coefficients of nitrogen and phosphor compounds and the decrease of indexes ChZT and BZT<sub>5</sub> were obtained on the membrane DS-CQ. The removal levels of the investigated effluents were respectively: 58%, 85.9%, 84.6 and 81.5%. Since a very similar level of wastewater treatment was obtained in the ultrafiltration process with the application of HN membrane, and it was characterized by twice as high volumetric permeate flux as compared to the flux obtained on the membrane DS-CQ, it was considered to be the most advantageous from among the investigated ones, and it was applied in further investigation studies.

Yet, in the ultrafiltration process of wastewaters, it was not possible to lower the concentration of any of the effluents to the level defined by the Regulation of the Minister of Environment Protection dated 5 November 1991 (Table 1). The low-pressure filtration on the NH membrane yielded permeate in which the concentration of phosphor was 18.7 [mg/dm<sup>3</sup>], the concentration of total nitrogen – 57.8 [mg/dm<sup>3</sup>] and the values of ChZT and BZT<sub>5</sub> had the levels respectively 634 [mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>] and 600 [mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>]. Hence, we can say that the ultrafiltration of wastewaters from the meat industry as a unit process does not ensure a satisfactory level of their treatment. Therefore, after the ultrafiltration process, the pretreated wastewaters were subjected to reversed osmosis.

In the process of reversed osmosis the expected effects were obtained. The removal level of effluents from wastewaters was very high and therefore they could be discharged to natural receiving waters or reused in the technological cycle.