

Marcin Bizukojć¹ Karina Michalska², Anna Pazera¹,

¹Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź ²Instytut Włókiennictwa, Łódź;

WPŁYW PRZEMYSŁU MLECZARSKIEGO NA ŚRODOWISKO. STANDARDOWE METODY ZAGOSPODAROWANIA ODPADÓW I ŚCIEKÓW POPRODUKCYJNYCH

Streszczenie

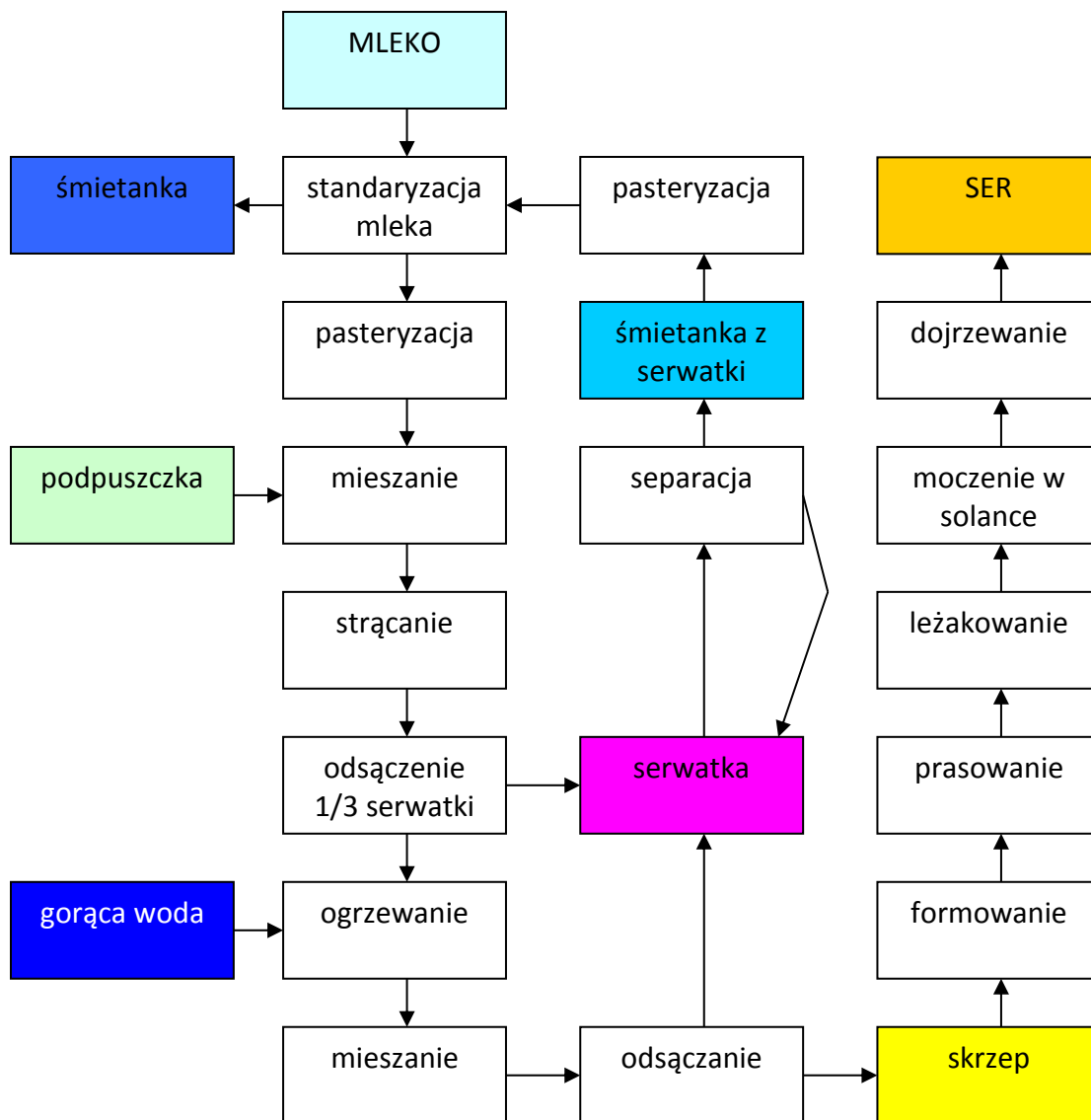
W niniejszym opracowaniu przedstawione zostały podstawowe informacje dotyczące produkcji zakładów mleczarskich ze szczególnym uwzględnieniem wytwarzanych przez nie strumieni odpadowych: odpadów organicznych oraz ścieków. Szczególną uwagę poświęcono sposobom postępowania z tymi strumieniami odpadowymi. Przedstawiono tradycyjne sposoby zagospodarowania serwatki poprzez różne sposoby jej recyklingu oraz zagadnienia oczyszczania ścieków z zakładów mleczarskich w różnych układach technologicznych.

Strumienie odpadowe typowego zakładu mleczarskiego i ich potencjalne oddziaływanie na środowiska

W wyniku procesów produkcyjnych w zakładach mleczarskich powstaje co najmniej kilka strumieni odpadów oraz ścieki. Odpady podlegają Ustawie z dnia 14 grudnia 2012 roku o odpadach, do której aktem wykonawczym, na tę chwilę, jest rozporządzenie ministra środowiska w sprawie katalogu odpadów, pochodzące jeszcze z 2001 roku. W tymże katalogu odpadów odpady z przemysłu mleczarskiego przyporządkowane są do grupy 02 jako odpady pochodzące z przetwórstwa żywności. Oznaczone są kodem podgrupy 02 05 jako „Odpady z przemysłu mleczarskiego”. Należą do nich surowce i produkty nieprzydatne do spożycia oraz przetwarzania o kodzie 02 05 01, osady z zakładowych oczyszczalni ścieków - 02 05 02, odpadowa serwatka - 02 05 80 oraz inne niewymienione odpady - 02 05 99. Na pierwszy rzut oka przemysł mleczarski wydaje się należeć do tych grup przemysłu, które nie są zbyt szkodliwe dla środowiska. Odpady z tego przemysłu nie zawierają bowiem żadnych substancji niebezpiecznych ani niebezpiecznych właściwości, więc żadna z wyżej wymienionych grup odpadów nie jest oznaczona gwiazdką jako odpady niebezpieczne w katalogu odpadów. Jednak właściwości fizykochemiczne tych odpadów, szczególnie duża zawartość biodegradowalnych substancji organicznych, sprawia, że mogą być groźne po przedostaniu się do środowiska. Ich stosunkowo łatwy rozkład biologiczny wymaga zużycia dużych ilości tlenu, co może zniszczyć życie biologiczne wyższych organizmów w każdym odbiorniku wód powierzchniowych, gdyby np. takie ciekłe odpady jak serwatka przedostały się do nich. Osady ściekowe z mleczarni są uciążliwe, jak każde osady ściekowe z oczyszczalni ścieków komunalnych, ze względu na ich ilość, jaka powstaje przy oczyszczaniu biologicznym wysokoobciążonych ścieków w warunkach tlenowych. Jednak zwykle nie zawierają one żadnych substancji niebezpiecznych. O ściekach będzie mowa w ostatnim podrozdziale, gdyż nie podlegają one pod wyżej wspomnianą Ustawę o odpadach. To wszystko sprawia, że mleczarnie są uznawane za zakłady uciążliwe dla środowiska i są obiektem szczególnej kontroli służb ochrony środowiska. Przyjrzyjmy się zatem dokładniej strumieniom odpadów wytwarzanych przez mleczarnie.

Mleczarnie wytwarzają technologiczne odpady ciekłe i stałe. Do odpadów ciekłych należy maślanka, która jest produktem ubocznym przetwarzania śmietany na masło. Przypisać można jej kod 02 05 99. Skład chemiczny maślanki zależy od wykorzystywanego mleka. Przeciętnie maślanka zawiera 91-92% wody, 3,8-4,2% laktozy, 3-3,4% związków azotowych, 0,1-1% tłuszczu oraz około 0,7% innych związków mineralnych (w tym związki wapnia). W przypadku maślanki trudno jest ten odpad traktować jako uciążliwy, gdyż może być ona wykorzystywana do wtórnego przerobu jako półprodukt do produkcji maślanki spożywczej lub niektórych rodzajów serów topionych [1-2]. Krótko mówiąc, wszyscy spożywamy maślanekę w różnej formie.

Drugim głównym odpadem ciekłym przemysłu mleczarskiego jest serwatka o kodzie 02 05 80. Powstaje ona w wyniku przetwarzania mleka w sery. Właśnie serwatka wywołuje wiele kontrowersji i jest odpadem, który potocznie uznawany jest za ten najgroźniejszy dla środowiska. Przykładowy schemat blokowy linii produkcyjnej mleczarni wytwarzającej sery półtwarde ze szczególnym uwzględnieniem serwatki przedstawiony jest na rys. 1. W przemyśle mleczarskim pojawiają się także odpady wtórne. Należą do nich oczywiście wyżej wspomniane osady ściekowe o kodzie 02 05 02, a wśród nich dość charakterystyczny dla tego przemysłu osad z tłuszczowników w postaci silnie uwodnionej, zanieczyszczonej substancji przypominającej masło.



Rys. 1. Schemat linii produkcyjnej sera półtwardego z zaznaczeniem etapów, na których powstaje serwatka [3]

Metody postępowania z serwatką

Serwatka jest produktem ubocznym powstającym przy wytwarzaniu każdego sera. Jej rodzaj i skład zależy od typu produkowanego sera. Najczęściej wyróżnia się trzy rodzaje serwatek. Ich głównym wyróżnikiem jest odmienne pH, na które wpływa sposób wytworzenia skrzepu z mleka. Są to:

- serwatka słodka (podpuszczkowa), która powstaje przy produkcji serów twardych, półtwardych, miękkich i kazeiny podpuszczkowej. Jej pH mieści się w przedziale 5,9-6,3;
- serwatka kwaśna, która powstaje przy produkcji twarogów. Jej pH mieści się w przedziale 4,3 – 4,6;
- serwatka kazeinowa, powstająca przy produkcji kazeiny o pH równym 4,6-4,7.

W przypadku serów twardych i miękkich (serwatka słodka) do wytrącenia skrzepu stosuje się enzym pochodzenia zwierzęcego, czyli podpuszczkę. Serwatka kwaśna z produkcji twarogów to efekt wytrącenia skrzepu kwasem mlekowym, będącym produktem fermentacji bakterii mlekowych. Przy produkcji kazeiny stosuje się do strącania skrzepu mocne kwasy mineralne, jak siarkowy i solny. Zawartość substancji organicznych w serwatkach mieści się w zakresie następujących wartości: sucha masa 4,5–7,3%, tłuszcz 0,02–0,4%, białko 0,4–1,1%, laktoza 4–5% i składniki mineralne 0,4–0,8% [1-2]. Szczegółowy skład różnego rodzaju serwatek podaje de Wit (2001) [3]. Zestawiono je w Tabeli 1. Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) dla serwatki jest ogromne i może sięgać nawet $60000 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$, BZT₅ 2000 mg l^{-1} , a azotu Kjeldahla (N_{og}) nawet 600 mg N l^{-1} .

Tabela 1. Skład serwatki z produkcji różnych serów [3]

Składnik (g l ⁻¹)	Serwatka z produkcji kazeiny	Serwatka twarogowa	Serwatka z sera Gouda (ser twardy)	Serwatka z sera Camembert (ser miękki)
Sucha masa	65,0	65,0	65,0	65,0
białko	6,0	6,0	6,2	6,2
azot niebiałkowy	2,0	2,2	2,4	2,4
laktoza	47,0	40,0	47,0	45,0
tłuszcze	0,3	0,3	0,5	0,5
Składniki mineralne jako popiół	7,9	7,9	5,3	5,6
wapń	1,6	1,6	0,6	0,6
fosfor	1,0	1,0	0,7	0,7
kwas mlekowy	0,2	0,6	0,2	0,3
pH	4,7	4,5	6,4	6,0

Chociaż, jak już wcześniej wspomniano, na mocy polskiego prawa serwatka jest odpadem, to jednak należy pamiętać, że serwatka jest źródłem wielu składników odżywczych. Jej szczegółowy skład na przykładzie serwatki z produkcji sera Gouda przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Szczegółowy skład serwatki z produkcji sera typu Gouda [3]

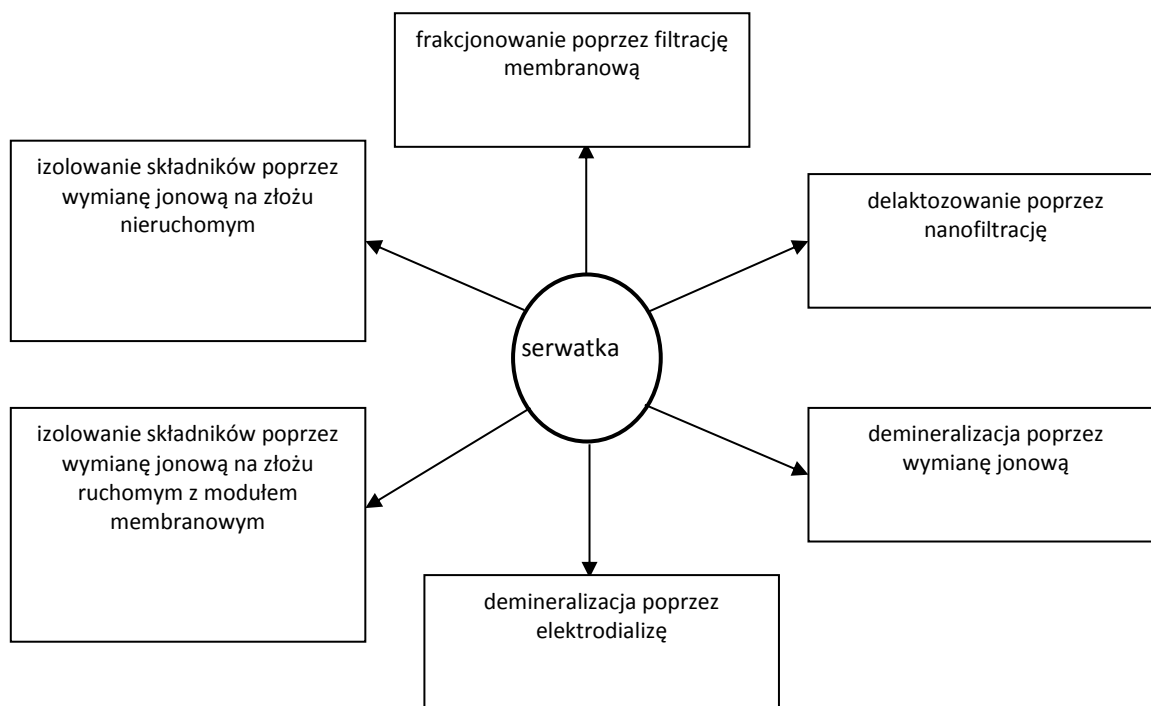
woda (g l ⁻¹)			935
sucha masa	węglowodany (g l ⁻¹)	laktoza	47
	tłuszcz mleczny (g l ⁻¹)	trójglicerydy	0,25
dwuglicerydy		0,05	
kwasy tłuszczowe		0,05	
fosfolipidy		0,15	
składniki mineralne (g l ⁻¹)	wapń	0,6	
	magnez	0,1	
	fosfor	0,7	
	potas	1,5	
	chlorki	1,1	
	sód	0,5	
białka (g l ⁻¹)	β-laktoglobuliny	3,0	
	α-laktalbuminy	1,2	
	serum albumin	0,4	
	immunoglobulina-G	0,7	
	pepton kazeinowy	0,6	
	inne białka	0,3	
azot niebiałkowy (mg l ⁻¹)	mocznik	80	
	aminokwasy	25	
	cholina	15	
	kwas orotowy	12	
witaminy (mg l ⁻¹)	B ₅ kwas pantotenowy	4,0	
	B ₂ (ryboflawina)	1,5	
	C (kwas askorbinowy)	1,5	
	B ₆ (pirydoksyna)	0,5	
pierwiastki śladowe (mg l ⁻¹)	cynk	1,5	
	żelazo	0,6	
	jod	0,5	
	miedź	0,2	
inne białka (mg l ⁻¹)	immunoglobulina A	50	
	laktoferyna	45	
	laktoperoksydaza	25	
	lizozym	2	

Skład serwatki, zawartość cennych składników sprawia, że tradycyjnym sposobem postępowania z serwatką, przede wszystkim z serwatką słodką, jest jej dalsze wykorzystanie w przemyśle spożywczym. Zwrócić należy

uwagę na fakt, że takie postępowanie jest w pełni zgodne z hierarchią postępowania z odpadami, wedle której trzecim w kolejności sposobem postępowania z odpadami jest poddanie ich recyklingowi. Poniżej przedstawione technologie przetwarzania serwatki są zgodne z ustawową definicją recyklingu.

Technologie przetwarzania serwatki

W tym podrozdziale przedstawione zostaną technologie przetwarzania serwatki. Polegają one na odzysku poszczególnych składników z serwatek, bądź też na oczyszczaniu ich z wybranych, niepożądanych w dalszych zastosowaniach, składników. Do tych metod należą frakcjonowanie, delaktozowanie, demineralizacja, wydzielanie składników oraz zateżnienie przez odparowanie i suszenie (rys. 2).



Rys. 2. Metody przetwarzania serwatki [3]

Frakcjonowanie serwatki przeprowadza się z wykorzystaniem technik membranowych. Umożliwiają one rozdzielenie składników serwatki o różnych masach cząsteczkowych. Na podstawie listy składników serwatki zawartej w Tabeli 2 można zauważyć, że zakres mas cząsteczkowych tychże składników jest ogromny: od kilkudziesięciu Daltonów dla składników mineralnych, poprzez laktozę (342 Da), aż do białek o masie cząsteczkowej rzędu tysięcy Daltonów. Najczęściej stosuje się kilka membran o różnej wielkości porów i *cutoff* (najmniejsza masa cząsteczkowa molekuly, która jest w 90% zatrzymywana przez membranę) oraz szeroki zakres ciśnień (siła napędowa procesu filtracji membranowej). Dla oddzielenia tłuszczów i bakterii wystarczy mikrofiltracja. Oddzielenie białek wymaga ultrafiltracji, natomiast dla laktozy konieczne jest zastosowanie membran nanofiltracyjnych. Odwodnienie serwatki z jej jednoczesną demineralizacją to już domena odwróconej osmozy. W tym przypadku w permeacie występuje wyłącznie woda, a retentatem są silnie zagęszczone pozostałe rozpuszczone składniki. Należy jednak pamiętać, że nie zawsze permeat czy retentat są użyteczne i czasem wymagają dalszego przetwarzania jako odpady wtórne, np. w procesach biodegradacji beztlenowej [4].

Demineralizację serwatki stosuje się ze względu na znaczący wpływ soli w niej zawartych na jej smak. Najczęściej przeprowadza się ją poprzez wymianę jonową. Najpierw wprowadza się serwatkę na mocny kationit podstawiony jonami wodorowymi. W efekcie usunięte zostają kationy metali (głównie wapnia) zawarte w serwatce, a jej pH obniża się do 1,5. Następnie stosuje się mocny anionit podstawiony jonami wodorotlenowymi. Prowadzi to do poniesienia pH serwatki do poziomu 8 i usunięcia obecnych w niej anionów (np. chlorków czy siarczanów). Regenerację takich jonitów przeprowadza się roztworami mocnych mineralnych kwasów i zasad, co oczywiście prowadzi do powstania ciekłych odpadów wtórnych z regeneracji żywic jonowymiennych. Opcjonalnie demineralizację można prowadzić z wykorzystaniem elektrodializy. W tym

przypadku aparat jest wyposażony w membrany jonowymiennie (anionitowe i kationitowe), a ruch jonów wymuszany jest poprzez przyłożenie do komory stałego prądu elektrycznego. W efekcie uzyskuje się odmineralizowaną serwatkę i solankę.

Białka zawarte w serwatce są często cenne z punktu widzenia ich zastosowań w zdrowym żywieniu czy medycynie. Oddzielenie ich od serwatki przeprowadzić można technikami filtracji żelowej i chromatografii preparatywnej. Techniki te są typowe dla rozdzielania mieszanin białek i pozwalają na bardziej selektywne oddzielenie pożądaných cząsteczek niż filtracja membranowa. Serwatkę przed rozdzieleniem chromatograficznym poddaje się najpierw mikrofiltracji w celu ochrony złoża w kolumnach chromatograficznych przed zapychaniem. Rozdział chromatograficzny może być prowadzony za pomocą chromatografii jonowymiennie (wykorzystuje się różne wartości punktów izoelektrycznych białek zawartych w serwatce) lub chromatografii powinowactwa (wykorzystuje się różnice hydrofobowości/hydrofilowości białek).

Składnikiem, który występuje w serwatce w największym stężeniu, jest laktoza. Jej odzysk prowadzony jest najczęściej poprzez krystalizację. Przeprowadza się ją ze zatężonej serwatki albo z serwatki odbiałczanej (permeat po ultrafiltracji). Należy pamiętać, że usunięcie laktozy jest często niezbędne przed dalszym przetwarzaniem serwatki, szczególnie przy jej dalszym zagęszczaniu, czy odzysku niektórych składników. Wynika to z powodu słabej rozpuszczalności laktozy w wodzie (216 g l^{-1}). Jest to niewiele np. w porównaniu do innych disacharydów (np. sacharoza 2115 g l^{-1}). Zagęszczanie serwatki metodami ewaporacyjnymi i membranowymi grozi wytrącaniem się kryształów laktozy w postaci monohydratu i zapychaniem wrażliwych membran.

Ostatecznym sposobem przetworzenia serwatki jest, choć energochłonne, jej suszenie.

Serwatka w produktach spożywczych

Po przetworzeniu serwatki lub jej składniki stosuje się w wielu produktach. Szeroki wachlarz tych zastosowań został przedstawiony na rys. 3 wraz z zastosowanymi wcześniej metodami jej przetwarzania.

Tabela 3. Zastosowania serwatki do wzbogacania produktów spożywczych i farmaceutycznych wraz z zastosowanymi metodami jej przetwarzania *Źródło: J.N. de Wit, Lecturer's handbook on whey and whey products (2001)*

Składniki serwatki w wyrobach żywnościowych i farmaceutycznych							
Ślodycze	Wyroby piekarnicze	Wyroby mięsne i rybne	Żywność dla dzieci	Żywność dietetyczna	Farmaceutyki	Nutraceutyki	Produkty mleczarskie
czokolada	chleb	szynka	preparaty dla noworodków	preparaty odchudzające	tabletki	białka aktywne biologicznie	jogurt
ciastka	herbatniki	surimi	preparaty dla niemowlaków	preparaty żywnościowe dla osób chorych	preparaty do inhalacji	probiotyki	napoje mleczne smakowe
batoniki	ciasta	mielonki i inne rozdrobnione wędliny	preparaty dla starszych dzieci	preparaty żywnościowe dla osób starszych	suplementy diety	prebiotyki	lody

Wiele z tych produktów zawiera znaczące ilości serwatki. Oto kilka przykładów. Polewa czekoladowa może zawierać nawet 18% serwatki słodkiej. Serwatka działa spulchniająco na pieczywo, a jej dodatek do herbatników podnosi w nich zawartość wybranych aminokwasów, szczególnie lizyny, leucyny i aminokwasów siarkowych. W wędlinach serwatka (2%) pełni funkcję stabilizującą i utrzymującą wilgotność. Natomiast preparaty farmaceutyczne, prebiotyczne i probiotyczne, to wykorzystanie rzadkich składników odżywczych i mikroelementów zawartych w serwatce (Tabela 2).

Oprócz wyżej przedstawionych dość złożonych metod przetwarzania serwatki, często stosuje się najprostsze rozwiązanie w celu jej pozbycia się. Służy ona po prostu jako karma dla zwierząt gospodarskich

Ścieki z zakładów mleczarskich

Ścieki w przemyśle mleczarskim pochodzą przeważnie z mycia instalacji do produkcji mleka i jego przetworów. Charakter zanieczyszczeń (mleko, tłuszcz mleczny, śmietana) sprawiają, że ścieki te są wysokoobciążone

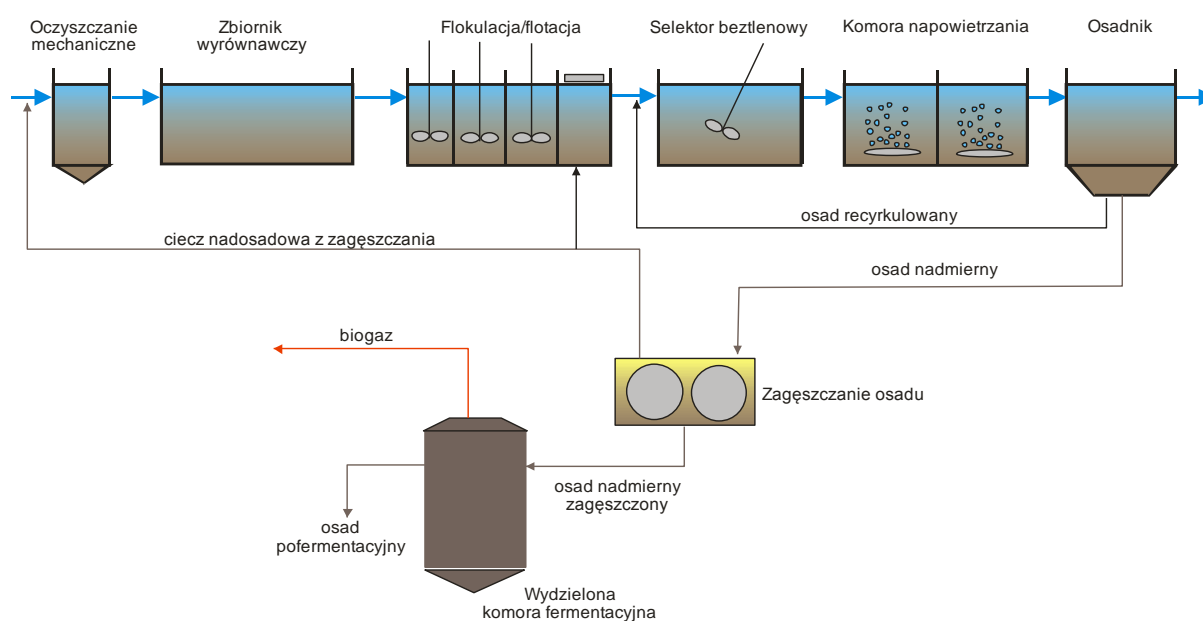
substancjami organicznymi w porównaniu do zwykłych ścieków komunalnych. Ogólnie charakterystykę ścieków mleczarskich można opisać następująco: na tonę przerobionego mleka jest wytwarzane od 0,8 do 2,5 kg BZT₅, ChZT jest zazwyczaj równe 1,5 BZT₅, co zdecydowanie oznacza, że ścieki mleczarskie są bardzo łatwo biodegradowalne, choć wymagają dużej ilości tlenu do rozłożenia dużej ilości organicznych zanieczyszczeń. Poziom TSS (zawiesiny ogólnej) waha się od 100 do 1000 mg l⁻¹, zaś biogeny występują w następujących stężeniach: 10-100 mg l⁻¹ fosforu ogólnego, a poziom azotu ogólnego wynosi najczęściej 6% poziomu BZT₅. Interesujące może być porównanie, które składniki ścieków mleczarskich przyczyniają się do takiego, a nie innego poziomu obciążenia organicznego. Zatem 1 kg tłuszczu mlecznego to aż 3 kg ChZT, 1 kg laktozy odpowiada 1,13 kg ChZT, zaś 1 kg białka mlecznego to 1,36 kg ChZT [5]. Dodatkowo warunki utrzymywania higieny w takich zakładach stawiają duże wymagania przed środkami myjącymi, zawierającymi przez to znaczące ilości środków powierzchniowo czynnych, zarówno anionowych jak i niejonowych. Biodegradowalność środków powierzchniowo czynnych nie zawsze jest wysoka, a charakter tych cząsteczek również przyczynia się do znacznego zwiększenia obciążenia tych ścieków substancjami organicznymi. Środki powierzchniowo czynne mają również negatywny wpływ na żywotność mikroorganizmów odpowiedzialnych za rozkład zanieczyszczeń organicznych w ściekach. Szczegółowy skład ścieków mleczarskich zależnie od profilu produkcji przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Skład ścieków mleczarskich [6]

Parametr	Jednostka	Rodzaj produkcji							
		mycie	sery	kazeina	twarogi	masło	mleko w proszku	sery topione	spożywcze mleko
pH		9,6	7,0	6,4	6,6	7,5	7,6	7,2	7,2
ChZT	mg O ₂ l ⁻¹	1200	3950	1360	3420	1055	2090	1450	2090
BZT ₅	mg O ₂ l ⁻¹	515	1760	1300	1900	690	1135	875	1160
Utlenialność	mg O ₂ l ⁻¹	290	500	480	1020	200	575	485	550
Sucha pozostałość	mg O ₂ l ⁻¹	-	2020	1800	1920	1100	1090	3250	1460

Oczyszczanie ścieków mleczarskich metodami konwencjonalnymi – układy przepływowe.

Typowe metody oczyszczania ścieków mleczarskich opisane zostały poniżej. W dużych mleczarniach funkcjonują klasyczne układy przepływowe do oczyszczania ścieków mleczarskich (rys. 3).



Rys. 3. Typowy schemat oczyszczalni poprodukcyjnych ścieków mleczarskich. Opracowanie własne z podstawie różnych źródeł i opisów

Należy zwrócić uwagę, że przy oczyszczaniu ścieków mleczarskich duży nacisk kładzie się na metody mechaniczne i chemiczne. Ścieki mleczarskie, oprócz substancji rozpuszczonych, zawierają emulsje (samo mleko jest emulsją) oraz zawiesiny, np. tłuszczów. W pierwszym etapie polegającym na destabilizacji emulsji, strącaniu i koagulacji, podnosi się pH do poziomu 8,5 i dodaje koagulant. W efekcie wytrącają się drobne kłaczkowe cząstki, które wcześniej tworzyły emulsję. Taka zawiesina w kolejnym etapie jest intensywnie mieszana z flokulantem polimerowym, aby jak najlepiej wyrównać jego stężenie w całej objętości zbiornika. Następnie ścieki wchodzi do strefy wolnego mieszania, w której drobne kłaczkowe cząstki tworzą większe agregaty zdolne do chwytania pęcherzyków powietrza. Rozpoczyna się wtedy etap DAF (*Dissolved Air Flotation*), czyli flotacji przy pomocy pęcherzyków powietrza. Polega to na tym, że cząstki powiązane z pęcherzykami powietrza unoszą się do góry i są mechanicznie zbierane z powierzchni cieczy. Aby to przeprowadzić, oczyszczone ścieki wychodzące z komory napowietrzania dodatkowo napowietrza się pod zwiększonym ciśnieniem. Wprowadza się je następnie do flotatora, w którym następuje szybkie obniżenie ciśnienia do poziomu ciśnienia atmosferycznego. Wtedy pęcherzyki się powiększają i wędrują ku górze przyczepiając się do skoagulowanych cząstek. Osad z DAF jest kierowany do odwodnienia w prasach filtracyjnych, aż do uzyskania 20-30% cząstek stałych. Po tej obróbce ścieki trafiają do bioreaktora w celu degradacji substancji rozpuszczonych [7].

Etap biologiczny oczyszczania to selektor beztlenowy, którego zadaniem jest polepszenie właściwości osadu czynnego. Chodzi tu szczególnie o zapobieganie nadmiernego rozwoju niektórych bakterii nitkowych, które mogą powodować puchnięcie osadu i pogorszenie jego właściwości sedymentacyjnych. W komorze napowietrzania zachodzi usuwanie związków węgla oraz proces nityfikacji. Oczyszczone ścieki są oddzielane od osadu w osadniku. Wysokie obciążenie związkami organicznymi sprawia, że oczyszczalnia ścieków mleczarskich generuje dużą ilość osadu nadmiernego. Z tego powodu bardzo ważnym elementem jest odpowiednia gospodarka osadami ściekowymi. W najbardziej klasycznym układzie osad po zagęszczeniu jest kierowany do wydzielonych komór fermentacyjnych (WKF) w celu wytworzenia biogazu. Takie rozwiązanie podobne jest do standardowego postępowania z osadami ściekowymi pochodzącymi z dużych oczyszczalni ścieków komunalnych. Odciek z zagęszczania osadu jest zwracany do ciągu oczyszczania ścieków, powodując korzystne ich rozcieńczenie. Pozostaje na koniec kwestia zagospodarowania osadu pofermentacyjnego. Po odwodnieniu i stabilizacji, np. chemicznej albo biologicznej (tlenowej), może on stanowić cenny nawóz. Jego wykorzystanie jest znacznie efektywniejsze i bezpieczniejsze niż osadów pochodzących z oczyszczania ścieków komunalnych. Dzieje się tak dlatego, że takie osady zawierają znacznie mniej bądź prawie wcale metali ciężkich. Co więcej - nawet surowe osady ściekowe z oczyszczania ścieków mleczarskich są stosunkowo ubogie w mikroorganizmy chorobotwórcze, będące jednymi z największych zagrożeń jakie niosą osady ściekowe z oczyszczania ścieków komunalnych.

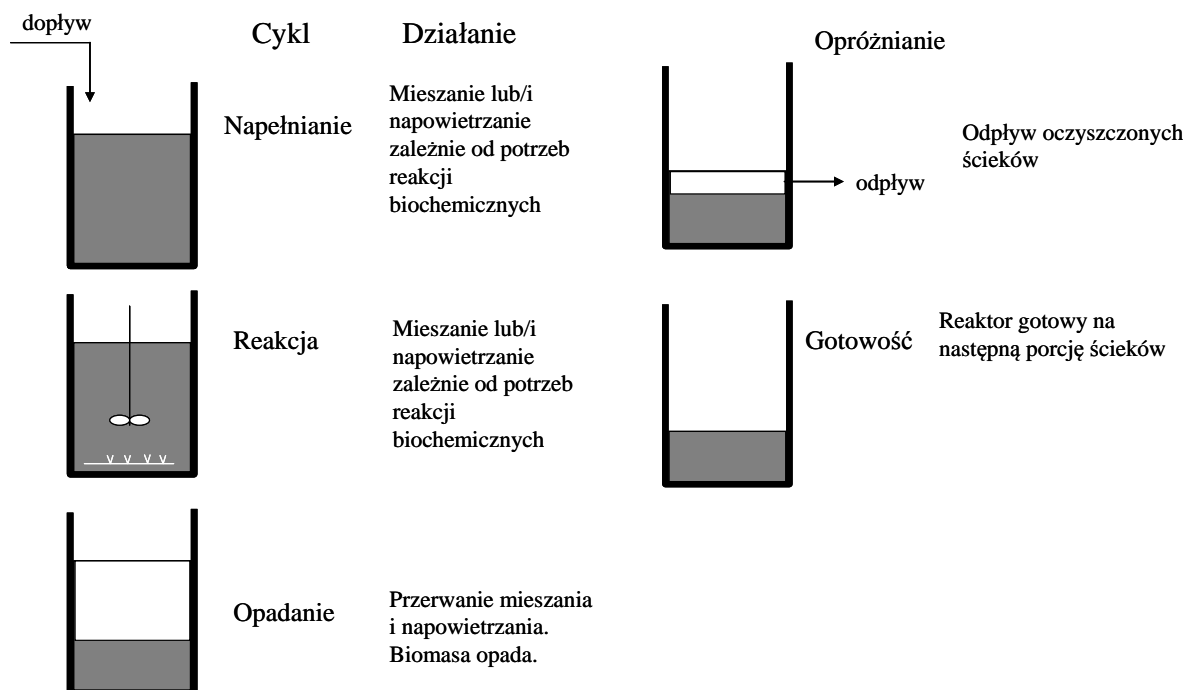
Oczyszczanie ścieków mleczarskich metodami konwencjonalnymi – bioreaktor SBR

Przy mniejszych przepływach ścieków mleczarskich nie ma potrzeby stosowania złożonych układów o działaniu ciągłym. Jest to szczególnie istotne dla małych i średnich mleczarni, dla których koszt budowy układów przepływowych byłby zbyt wysoki. Stąd więcej uwagi w tym opracowaniu poświęcone zostanie tego typu rozwiązaniom. Układy przepływowe można wtedy zastąpić bioreaktorami typu SBR (*Sequencing Batch Reactor*), zwanymi też po polsku bioreaktorami porcjowymi. Są to bioreaktory okresowe, w których oczyszczanie ścieków przeprowadza się poprzez zastosowanie sekwencji określonych zdarzeń (rys. 4).

Pierwszy etap to napełnianie bioreaktora połączone często z jego mieszaniem w celu uzyskania dobrego kontaktu między ściekami a osadem czynnym w nim zawartym. Czas trwania tego etapu zależy od tego, z jakim natężeniem przepływu wypływają ścieki z instalacji produkcyjnej i jaka jest objętość bioreaktora. Drugi etap to etap reakcji biologicznej, czyli biodegradacji zanieczyszczeń zawartych w ściekach. W celu usunięcia związków węgla zawartość bioreaktora jest intensywnie napowietrzana i mieszana. Uzyskane warunki tlenowe sprzyjają również nityfikacji. Denityfikacja jednak w takich bioreaktorach jest czasami utrudniona, gdyż do jej zajścia wymagany jest brak napowietrzania oraz obecność niewielkich ilości organicznego źródła węgla. Po fazie reakcji wyłączane jest mieszanie i napowietrzanie, a osad zaczyna sedymentować. Wtedy też może zachodzić denityfikacja ścieków. Czas odpadania powinien być jak najkrótszy i zależy od tego, czy kłaczkowe osady są prawidłowo ukształtowane. Czas trwania cyklu bioreaktora SBR trwa od 6 do 8 godzin, zaś całkowity czas zatrzymania ścieków, czyli HRT (*Hydraulic Retention Time*) od 1 do 4 dób. Bioreaktory SBR w zastosowaniach do ścieków mleczarskich pozwalają na uzyskanie wysokich stopni usunięcia związków węgla, nawet przy początkowym poziomie ChZT równym $10\ 000\ \text{mg l}^{-1}$. Wynosi on około 80%. W przypadku usuwania azotu Kjeldahla waha on się w granicach od 38 do 75%.

Szczegółowy sposób pracy bioreaktora SBR do oczyszczania ścieków mleczarskich przedstawiają Wu i in. (2008) [8]. Całkowity czas cyklu to 8 godzin, z czego 1 godzinę trwa proces anaerobowy (tylko mieszanie), 3 godziny proces aerobowy (napowietrzanie i mieszanie), 2 godziny proces anoksydacyjny (tylko mieszania, denityfikacja)

i dalej kolejna, 1 godzina procesu aerobowego w celu usunięcia resztek węgla. Do tego dochodzi 50 minut na opadanie osadu i 10 minut na odprowadzenie ścieków. HRT w tym przypadku wynosi 5,3 doby, a SRT (*Sludge Retention Time*) - 40 dób. W takich warunkach przy obciążeniu osadu ładunkiem zanieczyszczeń na poziomie $0,125 \text{ kg COD kg}^{-1} \text{ osadu d}^{-1}$, uzyskać można usunięcie ChZT na poziomie 99% (poniżej $55 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$ na wylocie) oraz stopnie usunięcia dla azotu Kjeldahla, azotu amonowego, fosforu ogólnego i fosforu rozpuszczonego równe odpowiednio 96,7%, 92,4%, 95,9% i 94,0%.

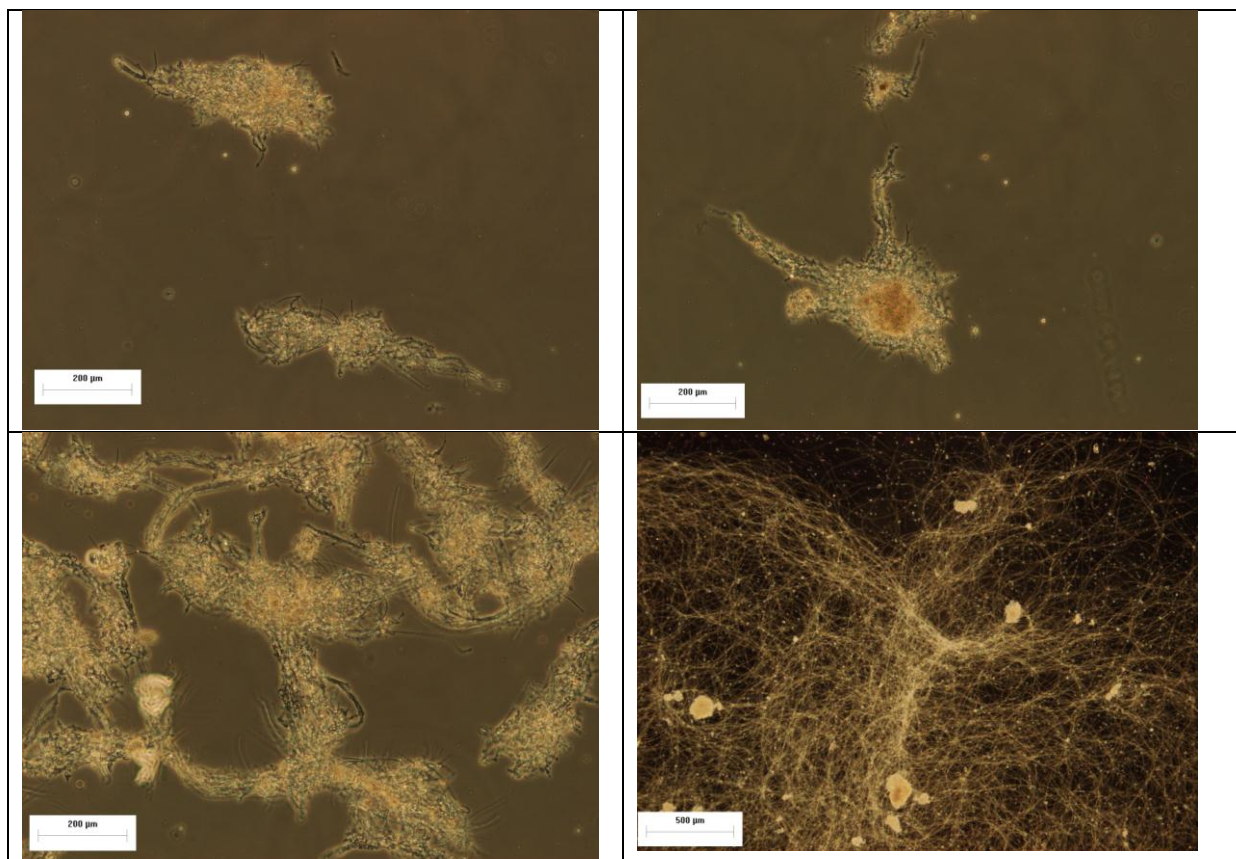


Rys. 4. Zasada działania bioreaktora typu SBR do oczyszczania ścieków. *Opracowanie własne*

Problemem bioreaktorów SBR mogą być zakłócenia w opadaniu kłaczków. Są one podobne jak w układach przepływowych i są związane z rozwojem niepożądanych gatunków bakterii nitkowych (rys. 5).

W bioreaktorach typu SBR do oczyszczania ścieków mleczarskich można wykorzystywać osad granulowany [9]. Kuliste cząstki takiego osadu mają zwykle średnią średnicę około 2,5 mm, z czego powierzchniowa warstwa o grubości 65-95 μm jest warstwą tlenową. Gęstość takich granул to około 40 kg SS/m^3 . Zależnie od utrzymywanego w bioreaktorze poziomu stężenia tlenu, grubość warstwy tlenowej osadu granulowanego może być zmienna. W ten sposób można manipulować osadem w kierunku usuwania związków węgla (silne napowietrzenie), czy związków azotu (denitryfikacja) podczas słabszego napowietrzania. Przy stosowaniu takiego osadu całkowity cykl bioreaktora SBR może wynosić między 360 a 480 minut, a obciążenie ściekami powinno być wyższe od $4,5 \text{ kg ChZT m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ dla uzyskania optymalnych warunków usuwania związków węgla i azotu. Zwiększenie obciążenia węglem sprzyja wtedy pełnemu usunięciu azotu. Inni autorzy podają, że przy zastosowaniu osadu granulowanego 90% całkowitego ChZT, 80% azotu Kjeldahla oraz 67% fosforu ogólnego może być usunięte przy 50% wymianie ścieków w bioreaktorze SBR i przy 8 godzinnym cyklu pracy bioreaktora [10]. Należy podkreślić, że stosowanie osadu granulowanego wydatnie ułatwia oddzielenie go ze ścieków i uniknąć można negatywnych efektów puchnięcia osadu.

Rozwinięciem technologii bioreaktorów typu SBR jest bioreaktor MBBR (*Moving Bed Biofilm Reactor*, reaktor z ruchomym złożem biologicznym). Jest to wysokowydajna technologia oczyszczania ścieków, dobrze sprawdzająca się w oczyszczaniu ścieków mleczarskich. Proces MBBR opiera się o wykorzystanie błony biologicznej, czyli biofilmu, który narasta na specjalnie zaprojektowanych elementach z tworzywa, zanurzonych w całej objętości reaktora wykonanego z polietylenu wysokiej gęstości (PEHD). Elementy MBBR zostały zaprojektowane tak, by zapewniały jak największą powierzchnię czynną (od $200\text{-}1200 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) dla błony biologicznej i optymalne warunki do życia dla różnych kultur mikroorganizmów. Z hydrodynamicznego punktu widzenia działanie tego bioreaktora niczym nie różni się od bioreaktora SBR z tym, że nie występuje faza opadania osadu, gdyż jest on na stałe związany z podłożem wewnątrz bioreaktora. Taka technologia minimalizuje produkcję osadu nadmiernego. Obecnie w ponad 40 krajach na całym świecie istnieje około 450 dużych oraz około 110 000 małych i średnich oczyszczalni bazujących na technologii z wysokowydajną błoną biologiczną.



Rys. 5. Obrazy osadu czynnego z bioreaktora SBR do oczyszczania ścieków z mleczarni; zdjęcia górne osad dobrze sedimentujący, zdjęcia dolne osad źle sedimentujący ze względu na rozwój niekorzystnych bakterii nitkowych.
Opracowanie własne.

Podsumowanie

Odpady ciekłe (serwatka, maślanka) i ścieki przemysłu mleczarskiego są niewątpliwie uciążliwe dla środowiska nie przez to, że zawierają substancje niebezpieczne, ale z powodu wysokiego stężenia rozpuszczonych substancji organicznych. Te, jeśli przedostaną się do środowiska, będąc jednocześnie substancjami łatwo biodegradowalnymi, pozbawiają zbiorniki wodne tlenu. Nastąpić może wtedy całkowite wyginięcie wyższych form życia biologicznego. Z faktu wysokiego obciążenia substancjami organicznymi (serwatka oraz ścieki z mycia instalacji) wynikają dodatkowe kłopoty z oczyszczaniem tych ścieków metodami klasycznymi. Chociaż ścieki daje się bez problemu oczyścić metodami tlenowymi, to wydatek energetyczny na ich napowietrzanie jest tu stosunkowo wysoki. W przypadku serwatki nie byłoby to w ogóle możliwe bez jej rozcieńczenia, zatem w tym przypadku znacząca rolę odgrywają metody recyklingu, czyli przetwarzania do ponownego wykorzystania, bądź uzyskania z serwatki cennych składników odżywczych. To postępowanie jest korzystne z punktu widzenia mleczarni, gdyż serwatka posiada pewną wartość handlową.

Można jednak spojrzeć na ścieki i serwatkę z innego punktu widzenia i zaproponować alternatywne podejście do przetwarzania tych dwóch strumieni odpadowych. Może to być przetworzenie zawartej w nich materii organicznej w źródło energii odnawialnej, czyli biogaz, o czym będzie mowa w dalszych rozdziałach niniejszej monografii

Publikacja powstała w ramach projektu „Naukowcy dla gospodarki województwa łódzkiego” współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego”.

Bibliografia

- [1] S. Ziajka, 1997. *Mleczarstwo - zagadnienia wybrane*. Wydawnictwo AR-T, Olsztyn.
- [2] E. Jurczak, 2003. *Mleko, produkcja, badanie, przerób*. Wydawnictwo SGGW, Warszawa.
- [3] J.N. de Wit, 2001. Lecturer's handbook on whey and whey products. European Whey Products Association. Bruksela, Belgia.
- [4] M. Zieliński, M. Dębowski, M. Krzemieniewski, 2007. Możliwość beztlenowej biodegradacji zanieczyszczeń zawartych w permeacie po nanofiltracji serwatki kwaśnej. *Rocznik Ochrony Środowiska*, 9: 199-210.
- [5] <http://www.ecologixsystems.com/industry-dairy.php>
- [6] B. Bartkiewicz, K. Umiejewska, 2010. *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. PWN, Warszawa.
- [7] <http://www.hydroflotech.com>
- [8] X. Wu, J. Zhu, C. Miller 2008. Dairy Milking Wastewater Treatment Using a Lab-Scale Sequencing Batch Reactor (SBR) *Transactions of the ASABE*. 51(3): 1057-1065.
- [9] M. Wichern, M. Lübken, H. Horn. 2008. Optimizing sequencing batch reactor (SBR) reactor operation for treatment of dairy wastewater with aerobic granular sludge. *Water Sci Technol* 58(6):1199-206.
- [10] N. Schwarzenbeck . J. M. Borges . P. A. Wilderer 2005. Treatment of dairy effluents in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor *Appl Microbiol Biotechnol* 66: 711–718.

Abstract

Basic information concerning the production of dairy industry with the special attention paid to the waste stream generated by them were presented in this article. Much attention was also paid to the methods of the treatment of waste streams. The traditional methods of whey processing by means of recycling and selected issues of dairy wastewater treatment by means of various technologies were discussed.

Key words

dairy factory, organic waste, whey, wastewater treatment, sequencing batch bioreactor