

Použitie fyzikálno-chemických a biologických metód pri čistení odpadových vôd v potravinárskom priemysle

MILAN PIATRIK

Potravinársky priemysel patrí medzi významných znečisťovateľov vôd, najmä povrchových. Do nich sa najčastejšie vypúšťajú odpadové vody zo závodov tohto významného priemyselného odvetvia. Nadmerné zaťažovanie vodných recipientov znečisťujúcimi látkami z odpadových vôd má viac príčin. Predovšetkým ide o zastarané technologické zariadenia, pri ktorých vzniká veľké množstvo odpadov, vrátane kvapalných, o nevyhovujúce čistiarenské zariadenia, ktoré z rôznych príčin (napr. látkového aj hydraulického preťaženia, zastaranej technológie, častej poruchovosti atď.) dosahujú nízky nevyhovujúci čistiaci účinok.

Kvalita vypúšťaných vyčistených odpadových vôd takto nevyhovuje predpísaným limitom, ktoré určujú vodohospodárske orgány. V mnohých závodoch tohto rezortu čistiarenská technologická linka obsahuje len zariadenia na mechanické čistenie (napr. len sedimentačné nádrže) bez nevyhnutného biologického stupňa, príp. sa mechanicky predčistené odpadové vody vypúšťajú do verejnej kanalizácie. Okrem nadmerného znečisťovania vôd pri existujúcej nízkej úrovni technologického aj čistiarenskeho zariadenia vznikajú značné ekonomické straty, ktoré spôsobuje únik cenných látok, využiteľných napr. v krmovinárstve, fermentačnom priemysle a pod.

Medzi významných znečisťovateľov povrchových vôd v rámci VHJ LIKO patria aj závody Slovenských škrobární. V kukuričnej škrobárni v Boleráze sa uspokojivo nevyriešil problém čistenia odpadových vôd v existujúcej mechanicko-biologickej čistiarni

odpadových vôd (ČOV) a likvidácie čistiarenských kalov. V pšenično-zemiakovej škrobárni v Dolnom Oháji existujúce zachytávanie druhotných škrobov v málo účinných sedimentačných nádržiach preťažuje vodný tok Žitavy znečisťujúcimi látkami a spôsobuje straty hodnotnej suroviny využiteľnej na enzymatické spracovanie pri výrobe liehu. Podobné nedostatky sa vyskytujú aj v ďalších škrobárňach.

Aby sa mohli riešiť naznačené problémy a získali sa potrebné podklady na intenzifikačné opatrenia pri čistení odpadových vôd z výroby škrobu a tukových odpadových vôd, realizovali sa v minulom období viaceré modelové pokusy. Overovali sa v nich možnosti, ako použiť niektoré fyzikálnochemické a biologické metódy a ich kombinácie na čistenie odpadových vôd a zneškodňovanie biologických kalov, najmä čistiarenských z potravinárskeho priemyslu.



išlo o tieto modelové pokusy:

- čistenie škrobárenských odpadových vôd kombináciou sedimentácie, koagulácie a dvojstupňovej aktivácie,
- anaeróbnú stabilizáciu aktivovaného kalu z ČOV z výroby kukuričného škrobu v anaeróbnej náplňovej kolóne,
- čistenie vysokokonzentrovaných tukových odpadových vôd z výroby mäsových nátierok a hotových jedál elektroflotáciou,
- predčistenie odpadových vôd z výroby škrobu elektroflotáciou,
- spracovanie biologických kalov z ČOV použitím kombinácie elektrochemických metód (elektrokoagulácie a elektroflotácie),
- spracovanie primárnych a sekundárnych kalov z ČOV použitím koagulácie na zlepšenie podmienok zahusťovania sedimentáciou a vákuovej filtrácie.

Pri overovaní účinnosti modelového čistenia odpadových vôd z výroby kukuričného škrobu, pozostávajúceho z mechanic-

kého a fyzikálno-chemického predčistenia realizovaného sedimentáciou a koaguláciou a následného biologického čistenia dvojstupňovou aktiváciou, dosiahla sa celková účinnosť čistenia, vyjadrená pomocou BSK₅ v rozsahu od 95 do 99,8 %, pomocou CHSK od 85 do 99,8 % v závislosti od zloženia vstupnej odpadovej vody.

Dosiahnutie limitov, ktoré určili vodohospodárske orgány (vzhľadom na veľmi malú vodnatosť recipientu Trnávka sú veľmi prísne), podmieňujú účinné opatrenia v samom technologickom procese spracovania počiatočnej suroviny (kukurice). Ide najmä o obmedzenie vypúšťania vlákny a ostatných suspendovaných zložiek jednak zaradením vyrovnávacej nádrže pred vstupom odpadovej vody do ČOV a doplnením súčasnej čistiarenskej technologickej linky primárnou sedimentáciou a fyzikálno-chemickým predčistením odpadových vôd. Niektoré z týchto opatrení sa už realizovali.

Anaeróbná stabilizácia aktivovaného kalu z ČOV z výroby kukuričného škrobu sa skúmala na kombinovanej anaeróbnej náplňovej kolóne s recirkuláciou. Účinnosť a priebeh anaeróbného rozkladu

kalu sa sledovali komplexnými a skrátenejšími rozbormi odpadových vôd na vstupe a výstupe a sledovaním produkcie a zloženia bioplynu. Najvyššia účinnosť sa dosiahla pri zaťažení $4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ a čase zdržania 5 dní pri teplote 35 až 37 °C, a to 98,5 % vzhľadom na BSK₅, a 97,1 % vzhľadom na CHSK. Anaeróbny rozklad kalov na anaeróbnej náplňovej kolóne sa ukázal ako vysoko stabilný, schopný sa adaptovať na zmenu privádzaného zaťaženia v rozsahu od 1 do $8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Anaeróbnym rozkladom sa zlepšila štruktúra kalu, dosiahla sa dobrá odvodniteľnosť stabilizovaného kalu pri nízkej priemernej špecifickej produkcii biomasy $0,04 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CHSK}$ a priemernej špecifickej produkcii bioplynu $420 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CHSK}$.

Z dosiahnutých výsledkov vyplývalo, že anaeróbny rozklad biologických kalov je vhodný postup na praktické riešenie kalového hospodárstva ČOV. Stabilizovaný kal možno odvodňovať a vysúšať na kalových poliach a použiť ho ako hnojivo v poľnohospodárstve. Kalovú vodu možno dočistiť na existujúcej mechanickeo-biologickej ČOV.

Zníženie obsahu tukov v rámci mechanického predčistenia je aktuálne najmä v závodoch mäsového priemyslu, hydinných závodoch, mliekárňach, tukových závodoch a ďalších. Pre nízku účinnosť najčastejšie používaných zariadení na zachytávanie tukov, t. j. lapačov tukov sa overovala možnosť použiť elektroflotáciu na separáciu tukov z vysokokonzentrovaných odpadových vôd z výroby mäsových nátierok a hotových jedál.

Čistenie vysokokonzentrovaných mäsových vývarov sa uskutočnilo v dvoch stupňoch. V prvom stupni sa bez chemickej úpravy odpadovej vody separovali tuky a časť bielkovín, podľa možnosti v čo najčistejšom stave, aby sa mohli využiť ako prísada do krmív. V druhom stupni v úsilí dosiahnuť čo najnižšie zvyškové znečistenie sa pred elektroflotáciou upravovala predčistená odpadová voda dávkovaním hydroxidu vápenatého ($150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), chloridu železitého ($350 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) a polyelektrolytu (Bubond 60 v koncentrácii $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

Takým postupom sa dosiahol celkový čistiaci účinok, odstránili sa tuky 99,8 %, účinok vzhľadom na CHSK bol 76,1 %, vzhľadom na BSK₅ bol 85,4 %, pokiaľ ide o nerozpustené látky 98,25 % a o rozpustené látky 28,3 %. Spotreba elektrickej energie sa pohybovala v rozmedzí od 0,95 do $3,6 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$.

Výhodou dvojstupňového usporiadania elektroflotácie je, že sa v prvom stupni odstráni všetky voľné a časť emulgovaných tukov v čistej forme. V druhom stupni sa po chemickej predúprave odpadová voda vyčistila na zvyškový obsah tukov $38 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, čím sa dosiahlo splnenie limitu zvyškového znečistenia na vypúšťanie odpadových vôd do verejnej kanalizácie, určeného hodnotou $55 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Pritom možno získať bielkovinovo-tukový koncentrát s 82- až 96-percentným obsahom tukov a bielkovín.

Možnosť použiť elektroflotáciu samu alebo v kombinácii s koaguláciou sa overovala pri predčistení odpadových vôd z pšeničnej škrobárne s cieľom zachytiť druhotné škroby s väčšou účinnosťou v porovnaní so súčasnou málo účinnou separáciou v sedimentačných nádržkách. Zachytený druhotný škrob možno využiť pri výrobe alkoholu. Okrem zachytenia cennej suroviny by sa týmto opatrením podstatne znížilo zaťaženie málo vodnatého recipientu (Žitavy) a perspektívne plánovaného biologického stupňa ČOV.

Realizovanými experimentmi sa overovala vhodnosť a množstvo použitých koagulačných činidiel tak, aby sa navrhovanou úpravou podstatne nezhoršila kvalita druhotných škrobov z hľadiska jeho ďalšieho fermentačného využitia. Overovala sa aj vhodnosť rôznych druhov elektród. Anódu tvoril grafit, katódou bol železný alebo hliníkový plech. Ako hlavné koagulačné činidlo sa používali chlorid železitý a síran hlinitý, ako pomocné koagulačné činidlo slúžili vápno a polyelektrolyt.

Separácia škrobu elektroflotáciou bez prídavku koagulačných činidiel mala nízku účinnosť (okolo 30 %). Ukázalo sa, že použitie Fe-C elektród je vhodné s hlinitými soľami a použitie Al-C elektród so železitými soľami. Prítomnosť polyelektrolytu pomáha vytvárať dobre flotovateľné vločky. Zvyšovanie jeho množstva neovplyvňuje významne separačný účinok, ale priaznivo vplyva na zníženie spotreby elektrickej energie. Aj v tomto prípade úprava pH dávkovaním vápna mala priaznivý vplyv na výsledný separačný účinok. Pri vyšších dávkach koagulačného činidla je vhodné na úpravu pH použiť miesto vápna hydroxid sodný. Účinnosť odstránenia škrobu sa pohybovala v rozmedzí 92 až 95 %.

Väčšina biologických kalov z potravinárskeho priemyslu obsahuje cenné látky, najmä škrob a iné polysacharidy, tuky, bielkoviny atď. Na ich zachytenie a využitie sa zameriavajú všetky moderné čistiarenské technológie, vrátane elektrochemických metód. Aplikáciou týchto metód pri spracúvaní biologických kalov možno získať prevažnú časť prítomných látok v relatívne koncentrovanej forme a väčšinu z nich možno ďalej využiť. Ďalšou prednosťou elektrochemických metód je možnosť súčasne uplatniť niekoľko čistiarenských postupov v jednej operácii, a to elektrolyzy, elektroforézy, elektrokoagulácie a elektroflotácie. Napr. je vhodné kombinovať elektrochemickú koaguláciu s elektroflotáciou v jednom reaktore.

Overovala sa vhodnosť elektrochemických metód na zahusťovanie surového aktivovaného kalu z ČOV z kukuričnej škrobárne s aditívnymi látkami, ktoré by mohli zvýšiť nutričnú hodnotu vyflotovaného kalu. Tak by sa mohol využiť ako prísada do krmív. Pri štúdiu aktivovaného kalu elektroflotáciou sa použili tieto látky (v $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$): škrob (1,0), repkové výlisky — šrot (2,0), glutén (1,0), kukuričné mláto (1,0) a rôzne druhy polyelektrolytov Bubond (0,01).



Ukázalo sa, že elektroflotácia je vhodná na zahusťovanie surových aktivovaných kalov z biologického čistenia škrobárenských odpadových vôd. V navrhnutom elektroflotátore s objemom 3,5 m³, časom zdržania 1,5 hodiny, pri spotrebe elektrickej energie 4,5 kWh.m⁻³ a s použitím vhodného polyelektrolytu sa dosiahne dostatočné zahusťovanie kalov, ktoré možno ďalej spracovať napr. vákuovou filtráciou. Flotačný účinok pre sám aktivovaný kal aj s aditívnymi látkami sa pohyboval v rozmedzí 87 až 95 %. Touto technológiou možno napr. v prípade škrobárne v Boleráze zredukovať objem produkovaného kalu z 250 m³ na 38 m³ a pomocou následnej vákuovej filtrácie ročne získať takmer 800 t využiteľnej sušiny.

Výskumná problematika, ktorá sa riešila v priebehu minulého obdobia, týkala sa štúdia zahusťovania primárnych a sekundárnych kalov z kukuričnej a pšeničnej škrobárne s využitím prídavku škrobových flokulantov. Ukázalo sa, že pri použití katiónového škrobového flokulantu (Solaflok B) možno zvýšiť zahusťovacie rýchlosti aktivovaných kalov. Optimálna dávka tohto flokulantu bola 15 mg.l⁻¹, pri ktorej sa zvýšila zahusťovacia rýchlosť asi o 60 %. Zvyšovanie dávky flokulantu nevyplýva priaznivo na účinnosť zahusťovania, dokonca pri dávke nad 40 mg.l⁻¹ sa zahusťovacie rýchlosti znižujú. Neionogénny flokulant mal negatívny účinok na zahusťovanie kalov.

Z výpočtu potrebnej plochy zahusťovacej nádrže pre koncentrácie suspenzie v rozmedzí 5,5 až 6,2 kg.m⁻³ vyplynulo, že potrebná plocha nádrže je okolo 85 m². Zahustený aktivovaný kal možno využiť ako prísadu do kŕmnych zmesí.

Metóda odvodňovania aktivovaných kalov vákuovou filtráciou ani po predchádzajúcej úprave a prídavku flokulantov nie je vhodná, pretože je energeticky náročná. Na vyhovujúce odvodnenie je totiž potrebný tlakový spád okolo 80 kPa. Špecifický filtračný odpor kalového koláča bol 5,6.10¹⁵ m.kg⁻¹.

* * *

Vzhľadom na charakter odpadových vôd z potravinárskeho priemyslu a vlastností znečisťujúcich látok ide prevažne o biologicky ľahko rozložiteľné a netoxické organické látky. Najdôležitejším spôsobom ich čistenia sú biologické metódy. Uskutočňujú sa či už v aeróbnych alebo v anaeróbných podmienkach. Fyzikálno-chemické metódy môžu nájsť uplatnenie v intenzifikácii čistiarenskej technológie buď v rámci predúpravy pred biologickým čistením, alebo ako samostatný čistiarenský proces v tých prípadoch, keď biologický stupeň v existujúcom čistiarenskom zariadení nie je realizovaný.

Okrem aplikácií pri čistení odpadových vôd nachádzajú fyzikálno-chemické metódy uplatnenie aj v kalovom hospodárstve

ČOV. Ide o intenzifikáciu sedimentácie, zahusťovania a odvodňovania čistiarenských kalov tak, aby sa získal pomerne čistý koncentrát, ktorý obsahuje cenné látky využiteľné v krmovinárstve, vo fermentačnom priemysle alebo ako hnojivo v rastlinnej výrobe. Overovanie nových čistiarenských technológií má jednak zvýšiť čistiaci účinok existujúcich ČOV, jednak hľadať cesty k uzavretým cyklom obehu látok v priemyselnej výrobe, a tým sa čo najviac priblížiť k podmienkam máloodpadovej či bezodpadovej technológie. Tá jediná pomôže vyriešiť problém ochrany životného prostredia v tomto rezorte.

Literatúra:

- Hlavačka, V., Piatrík, M., 1986: Uplatnenie elektroflotácie pri úprave aktivovaného kalu. In: 33. konferencia CHISA '86. Karlovy Vary, ČÚV SPCH ČSVTS, p. 11.
- Ladický, J., Piatrík, M., 1987: Čistenie vysokokonzentrovaných odpadových vôd z výroby mäsových nátierok a hotových jedál elektroflotáciou. Vod. Hosp. B, 37, 7, p. 176–179.
- Piatrík, M., Ladický, J., Kubánová, I., 1985: Modelový pokus anaeróbnej stabilizácie aktivovaného kalu z čistiarenskej odpadových vôd z výroby kukuričného škrobu. Vod. Hosp. B, 35, 10, p. 269–272.
- Piatrík, M., Ladický, J., Kapišinská, A., 1986: Modelový pokus čistenia odpadových vôd z výroby kukuričného škrobu. Vod. Hosp. B, 36, 1, p. 14–18.