

Wojciech GÓRA, Katarzyna JASZCZYŚYŃ

Institut Inżynierii Środowiska
Politechnika Poznańska

NEUTRALIZACJA ŚCIEKÓW Z PRZEMYSŁU BROWARNICZEGO Z ZASTOSOWANIEM ODPADOWEGO DWUTLENKU WĘGLA

BREWERY WASTEWATER NEUTRALIZATION
WITH WASTE CARBON DIOXIDE APPLICATION

The paper describes the research results of using the waste carbon dioxide which comes from the process of beer production into wastewater neutralization in Kompania Piwowarska in Poznan. In the first stage both the balance of the amount of wastewater and its pH were examined, then some pilot researchs of wastewater neutralization with carbon dioxide dosage was conducted. The research was done using the half-technical scale experimental position.

1. Wprowadzenie

W technologii oczyszczania ścieków, dwutlenek węgla znajduje zastosowanie głównie jako środek neutralizujący przemysłowe ścieki alkaliczne, w tym ścieki z przemysłu browarniczego, i to już od ponad trzydziestu lat [3]. W porównaniu do tradycyjnie stosowanych środków korygujących wartość pH (silnych kwasów i zasad) dwutlenek węgla ma wiele zalet, do których należą przede wszystkim stosunkowo niskie koszty eksploatacyjne, brak wzrostu zasolenia ścieków oraz łatwość sterowania procesem korekty pH, właściwie z wykluczeniem możliwości przeregulowania. Pomimo, iż reakcje dwutlenku węgla ze związkami znajdującymi się w wodzie i w ściekach, w tym reakcje rekarbonizacji są doskonale znane i stanowią podstawy chemii wody, to cały czas prowadzone są badania naukowe nad nowymi możliwościami wykorzystania tego gazu w systemach podczyszczających i oczyszczających ścieki w nowych konfiguracjach technologicznych [1, 2]. W ostatnich latach zostały opublikowane między innymi wyniki badań nad zastosowaniem dwutlenku węgla do neutralizacji ścieków powstałych podczas produkcji piwa z wykorzystaniem absorpcji CO₂ z gazów fermentacyjnych w zamkniętych komorach z systemem rozdeszczowującym w połączeniu z biologicznym stopniem oczyszczania w reaktorach sekwencyjnych [4].

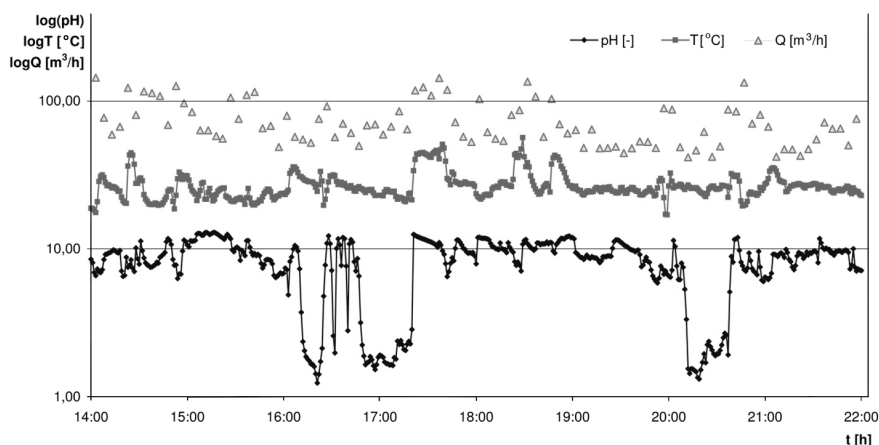
Zasadność prowadzenia badań w zakresie znanych i wdrażanych technologii wynika również z ciągłego zaostrzania norm i przepisów dotyczących zarówno parametrów

ścieków odprowadzanych do kanalizacji lub bezpośrednio do środowiska, jak również środków służących do osiągnięcia efektu zarówno ekologicznego, jak i ekonomicznego oraz wprowadzania zasad gospodarki zrównoważonej. Wiąże się to z koniecznością wzrostu efektywności prowadzonych procesów przy jednoczesnej minimalizacji poniesionych nakładów.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań mających na celu opracowanie i wdrożenie nowoczesnego systemu neutralizującego ścieki dla Kompanii Piwowarskiej w Poznaniu. Docelowy system ma zapewnić nie tylko niezawodną pracę w zakresie korekty odczynu pH, ale również minimalizację kosztów eksploatacyjnych, w tym zużycia dwutlenku węgla oraz jego zerową emisję do atmosfery. W pierwszej części przedstawiono bilans ilości i odczynu pH poprodukcyjnych ścieków agresywnych, natomiast w drugiej części przedstawiono wyniki badań neutralizacji ścieków na stanowisku doświadczalnym.

2. Bilans ilości i odczynu pH ścieków technologicznych

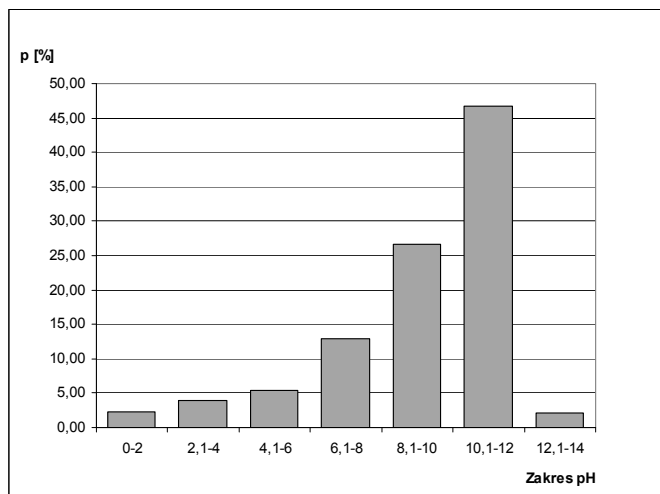
Bilans ilości ścieków przeprowadzono w oparciu o wskazania przepływomierza ultradźwiękowego zainstalowanego na rurociągu grawitacyjnym ścieków technologicznych. Wielkość strumienia objętości rejestrowano w okresie miesiąca w kroku czasowym wynoszącym 5 min. Równoległe prowadzono badania zmienności czasowej wartości pH i temperatury, które były realizowane w oparciu o wskazania pehametru laboratoryjnego wyposażonego w elektrodę przemysłową oraz czujnik temperatury Pt100. Wartości odczynu pH i temperatury były rejestrowane w kroku czasowym wynoszącym 1 min, a następnie uśredniane w przedziałach czasowych 5-o minutowych. Przebieg zmienności zarejestrowanych wartości pH, strumienia objętości i temperatury dla 12h przykładowej doby przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Zmienność pH, strumienia objętości i temperatury ścieków w 12h przykładowej doby

Fig. 1. Wastewater pH, flow and temperature variation in the 12h of exemplary day

Na rysunku 2 przedstawiono udział procentowy ścieków dla różnych przedziałów wartości pH w przykładowej dobie, natomiast w tabeli 1 zestawiono wartości charakterystyczne dotyczące ilości ścieków technologicznych i odczynu pH dla całego okresu badawczego.



Rys. 2. Udział procentowy ścieków dla różnych przedziałów wartości pH w przykładowej dobie.

Fig. 2. Percentage distribution of the wastewater amount in the varying pH ranges in the exemplary day

Tab. 1. Zestawienie wartości charakterystycznych bilansu ilości ścieków i pH z okresu badawczego

Tab. 1. Setting-up of the characteristic values of the balance of the wastewater and pH in the entire research time

Parametr	Wartość
Średnia ważona dobowa wartość pH	10,4
Udział procentowy ścieków kwaśnych ($1 < \text{pH} < 6$)	8,2%
Udział procentowy ścieków obojętnych ($6,1 < \text{pH} < 8$)	15,8%
Udział procentowy ścieków zasadowych ($8,1 < \text{pH} < 14$)	76,0%
Średnia dobowa krotność zrzutów ścieków silnie kwaśnych ($0 < \text{pH} < 3$)	4,6
Średni najdłuższy czas zrzutu ścieków silnie kwaśnych ($0 < \text{pH} < 3$)	36 min
Średni godzinowy strumień objętości ścieków	72,6 m ³ /h
Średni godzinowy strumień objętości ścieków silnie kwaśnych ($0 < \text{pH} < 3$)	46,3 m ³ /h

Przeprowadzony bilans ilości ścieków technologicznych w odniesieniu do wartości pH ukazuje, że ponad 75% ścieków (1324 m³/d) odprowadzanych z zakładu stanowią ścieki zasadowe o pH>8. Jednocześnie ilość ścieków kwaśnych z zakresu 0<pH<6 stanowi 8,2% procent ilości średniodobowej, co daje 143 m³/d).

Zatem przy założeniu retencjonowania ścieków kwaśnych istnieje możliwość ich uśredniania ściekami zasadowymi. Nie istnieje natomiast możliwość samoneutralizacji ścieków zasadowych. W dalszej części referatu przedstawiono wyniki badań zastosowania odpadowego dwutlenku węgla do obniżenia pH ścieków technologicznych.

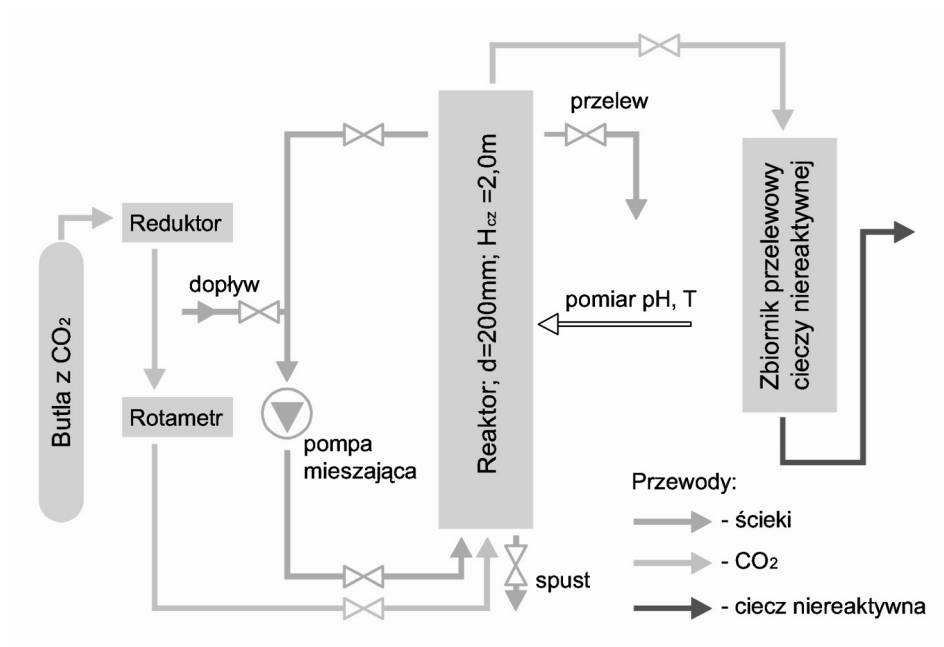
3. Badania zastosowania dwutlenku węgla do neutralizacji ścieków technologicznych

Badania zastosowania CO₂ do neutralizacji ścieków technologicznych z Kompanii Piwowarskiej w Poznaniu przeprowadzono na stanowisku doświadczalnym w skali ułamkowo technicznej na próbach rzeczywistych ścieków uśrednionych oraz chwilowych w warunkach statycznych.

3.1. Opis stanowiska doświadczalnego

Stanowisko doświadczalne składało się z reaktora z systemem mieszania hydraulicznego, układu dozowania dwutlenku węgla oraz układu pomiarowego objętości dwutlenku węgla nieprzereagowanego.

Reaktor stanowiła kolumna o średnicy 0,2 m i wysokości czynnej 2 m wyposażona w króćce podłączeniowe instalacji mieszania hydraulicznego, spust, przelew oraz dwa króćce podłączeniowe przewodów CO₂ – doprowadzającego, w dolnej części kolumny oraz odprowadzającego nadmiar gazu, w jej części górnej. W celu uniknięcia strefowania wartości pH ścieków w reaktorze, zastosowano mieszanie jego zawartości przy użyciu pompy, która pełniła również funkcję pompy załadunkowej reaktor w fazie przygotowawczej procesu neutralizacji w każdym z cykli. Pomiar wartości pH i temperatury realizowany był bezpośrednio w reaktorze w połowie jego wysokości czynnej za pomocą sond podłączonych dławikowo. Dwutlenek węgla był dozowany do reaktora z butli poprzez dyfuzor drobnopęcherzowy zamontowany na jego dnie. Strumień objętości dozowanego gazu był mierzony za pomocą rotametry zamontowanego na przewodzie doprowadzającym za reduktorem. W celu opomiarowania objętości dwutlenku węgla nieprzereagowanego, połączono przewód odprowadzający nadmiar gazu z przelewowym naczyniem wypełnionym cieczą niereaktywną. Schemat stanowiska doświadczalnego przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat stanowiska doświadczalnego

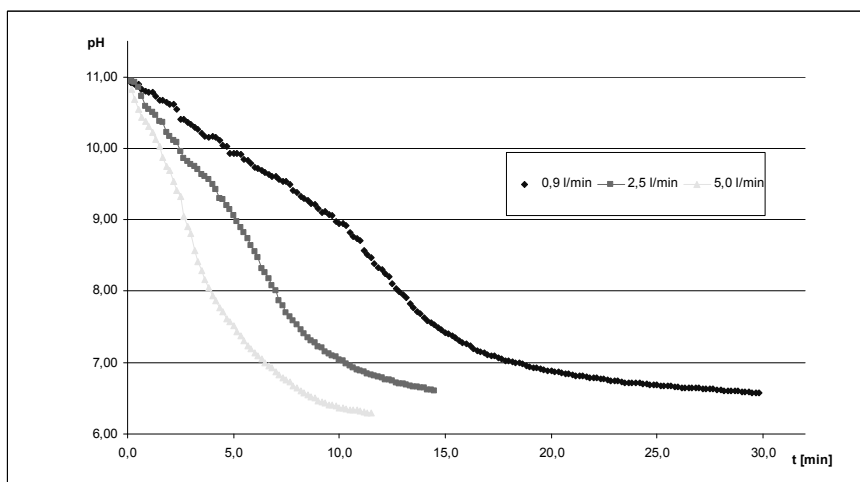
Fig. 3. Scheme of the experimental position

3.2. Zakres badań

Dla prób ścieków dobowych uśrednionych oraz dla prób chwilowych ścieków zasadowych przeprowadzono serię neutralizacji dla trzech wielkości strumienia objętości dwutlenku węgla w odniesieniu do warunków standardowych: 0,9 l/min, 2,5 l/min oraz 5,0 l/min, co odpowiada względnym strumieniom objętości gazu odpowiednio: 15 l/min·m³, 40 l/min·m³ oraz 80 l/min·m³. W czasie każdego cyklu pomiarowego rejestrowano wartości pH, temperatury oraz objętość dwutlenku węgla nieprzereagowanego gromadzącego się w naczyniu przelewowym w kroku czasowym wynoszącym 10 s. Dla każdego z cykli pomiarowych wyznaczono czas neutralizacji do wartości pH = 9,0 będącej górną granicą zakresu wartości dopuszczalnych. Ponadto określano dawkę dwutlenku węgla oraz procentową ilość gazu nieprzereagowanego emitowanego z reaktora. Każdy cykl pomiarowy kończono w momencie stwierdzenia ustalenia się stałej wartości pH dla trzech kolejnych odczytów. Dla wybranych prób ścieków zneutralizowanych przeprowadzono testy stabilności pH w czasie 30 min od momentu zamknięcia dopływu CO₂.

3.3. Wyniki badań

Na rysunku 4 przedstawiono zmienność wartości pH ścieków neutralizowanych dla przykładowej próby średniodobowej o wartości pH wynoszącej 10,9 i temperaturze równej 25°C.



Rys. 4. Zmienność wartości pH neutralizowanych ścieków próby średniodobowej dla trzech strumieni objętości dozowanego CO₂

Fig. 4. pH transience of neutralized average daily wastewater sample for three different CO₂ flow rates

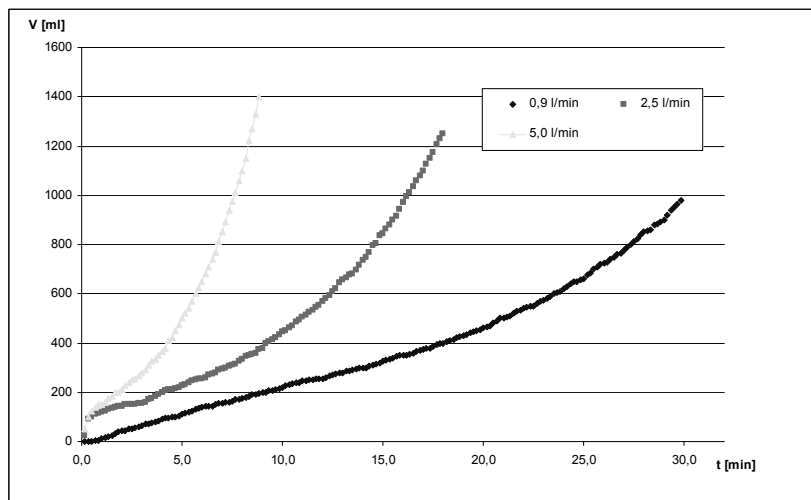
Obniżanie wartości pH ścieków technologicznych w zakresie wartości pH od 10,9 do 9,0 ma charakter liniowy przy czym czas neutralizacji dla różnych wartości strumienia objętości dozowanego gazu nie jest proporcjonalny do stosunku poszczególnych strumieni. Wraz ze wzrostem ilości doprowadzanego dwutlenku węgla maleje różnica w czasie wymaganym do osiągnięcia pH na poziomie założonym, równym 9.

Ponadto uzyskano następujące wartości uśrednionych parametrów procesu neutralizacji dla różnych ilości dozowanego CO₂:

- Średni czas potrzebny do obniżenia pH ścieków neutralizowanych z wartości początkowej do wartości 9 wynosi odpowiednio: dla strumienia objętości CO₂ = 0,9 l/min 9,8 min, dla strumienia objętości CO₂ = 2,5 l/min 5,3 min oraz dla strumienia objętości CO₂ = 5,0 l/min 2,7 min,
- Jednostkowa dawka dwutlenku węgla, pozwalająca na uzyskanie pH ścieków neutralizowanych na poziomie pH 9 zależy od strumienia objętości dozowanego dwutlenku węgla i zmienia się w zakresie od 140,5 l/m³ dla strumienia objętości CO₂ wynoszącego 0,9 l/min do 212,3 l/m³ dla strumienia objętości CO₂ wynoszącego 5,0 l/min,

We wszystkich seriach badawczych uzyskano minimalne pH na poziomie wartości z przedziału od 6,3 do 6,6.

Na rysunku 5 przedstawiono zmianę objętości nieprzereagowanego dwutlenku węgla w czasie trwania neutralizacji przykładowej próby chwilowej o wartości pH wynoszącej 10,4 i temperaturze wynoszącej 23°C dla trzech strumieni objętości dozowanego CO₂ wynoszących 0,9 l/min, 2,5 l/min oraz 5,0 l/min.



Rys. 5. Przyrost objętości dwutlenku węgla emitowanego z reaktora w czasie neutralizacji ścieków dla próby chwilowej dla trzech strumieni objętości dozowanego CO₂

Fig. 5. Increase of CO₂ capacity discharged from the neutralizer for the instantaneous wastewater sample for three different CO₂ flow rates

Na wykresie (rys. 5, fig. 5) można zauważyć, co następuje:

- Objętość wypartej z naczynia przelewowego cieczy w pierwszych sekundach trwania neutralizacji dla strumieni objętości CO₂ wynoszących 2,5 l/min oraz 5,0 l/min wzrasta skokowo. Objętość ta odpowiada sumie objętości pęcherzyków gazu obecnych w dolnej części reaktora i nie należy jej wiązać z emisją dwutlenku węgla poza reaktor. W przypadku dopływu dwutlenku węgla do reaktora równej 0,9 l/min, zjawisko, to było niezauważalne,
- W pierwszym etapie neutralizacji, odpowiadającym czasowo obniżeniu odczynu pH z wartości początkowej do wartości wynoszącej około 8,5, przyrost objętości gazu nieprzereagowanego ma charakter liniowy, natomiast po przekroczeniu tej wartości, następuje jego geometryczny wzrost.

Biorąc pod uwagę wszystkie przeprowadzone cykle badawcze, w zakresie zmienności pH od wartości początkowej do wartości 9,0 pH, oraz strumieni objętości gazu wynoszących 0,9 l/min, 2,5 l/min oraz 5,0 l/min, nie stwierdzono jednoznacznej zależności między ilością nieprzereagowanego dwutlenku węgla, a wielkością jego strumienia objętości dozowanego do reaktora. i co jest z tym również związane – czasem prowadzenia neutralizacji. Średnia wielkość procentowa nieprzereagowanego dwutlenku węgla odniesiona do objętości wtłoczonej do reaktora, dla wszystkich prób wynosi 2,0% i zmienia się w zakresie od 0,7% do 3,4%.

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że istnieje możliwość neutralizacji ścieków w Kompanii Piwowarskiej w Poznaniu przy zastosowaniu jedynie odpadowego dwutlenku węgla (bez udziału silnych kwasów i zasad mineralnych), jednak przy założeniu, że ścieki kwaśne, będą retencjonowane w wydzielonym zbiorniku i następnie zobojętniane ściekami zasadowymi. Oddzielenie ścieków kwaśnych od zasadowych, przy odpowiednim algorytmie sterowania systemem, pozwala też na minimalizację zużycia dwutlenku węgla, który pomimo, iż jest produktem ubocznym w technologii produkcji piwa, to stanowi surowiec wysokiej jakości.

Badania wykazały, że dla przyjętego sposobu dozowania dwutlenku węgla (dyfuzor drobnopęcherzowy), wysokości czynnej reaktora wynoszącej 2 m oraz zastosowanego systemu mieszania hydraulicznego najlepsze efekty pracy neutralizatora otrzymuje się dla najmniejszego względnego strumienia objętości dwutlenku węgla wynoszącego $15 \text{ l/min}\cdot\text{m}^3$. W toku badań stwierdzono również bardzo małą emisję dwutlenku węgla do atmosfery wynoszącą średnio 2,0% objętości dozowanego gazu do reaktora i nieprzekraczającą 3,4% tej wielkości. Należy nadmienić, że w praktyce stosuje się reaktory o większej głębokości, niż reaktor doświadczalny, co korzystnie wpływa na przebieg procesu neutralizacji i dodatkowo zmniejsza ilość nieprzereagowanego dwutlenku węgla. W celu osiągnięcia wielkości emisji CO_2 bliskiej zeru, należy zastosować recyrkulację gazu z nad swobodnego zwierciadła ścieków do strefy położonej przynajmniej 2 m poniżej zwierciadła. W celu osiągnięcia wartości pH ścieków odprowadzanych z zakładu na poziomie nie większym, niż 9 pH, przy jednocześnie możliwie najniższym zużyciu dwutlenku węgla, należałoby przeprowadzić optymalizację sposobu mieszania ścieków kwaśnych z zasadowymi w planowanym systemie.

Bibliografia

- [1] Elphick, J. R., Bailey, H. C., Hindle, A., Bertold, S. E. Aeration with carbon dioxide-supplemented air as a method to control pH drift in toxicity test with effluents from wastewater treatment plants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24 (9) 2222-2225,
- [2] Enyi, C. G., Appah, D. Improved wastewater treatment using carbon dioxide. *Advanced Materials Research*, 2007, 18-19 569-575,
- [3] Lom, T. A new trend in the treatment of alkaline brewery effluents. *MBAA TQ*, 1977, 14 (1) 50-58,
- [4] Rao, A. G., Reddy, T. S. K., Prakash, S. S., Vanajakshi, J., Joseph, J., Sarma, P. N. pH regulation of alkaline wastewater with carbon dioxide: A case study of treatment of brewery wastewater in UASB reactor coupled with absorber. *Bioresource Technology*, 2007, 98 (11) 2131-2136.