



Aktywne wypełnienia źróź biologicznych i ich potencjał zastosowania w systemach akwakultury

Marcin Dębowski, Marcin Zieliński

Katedra Inżynierii Środowiska

Wydział Nauk o Środowisku

Uniwersytet Warmińsko – Mazurski w Olsztynie

Perspektywy rozwoju produkcji rybackiej

w obliczu wyzwań 21. wieku

Gdynia, 10 października 2018 r.



EIT Food is supported by the EIT
a body of the European Union

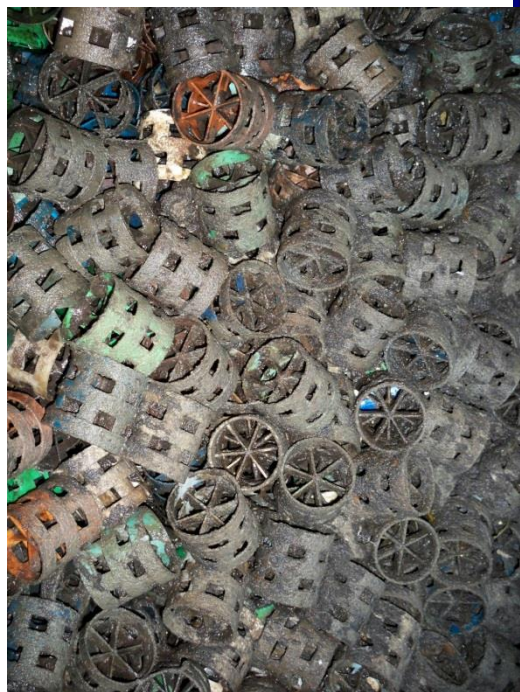
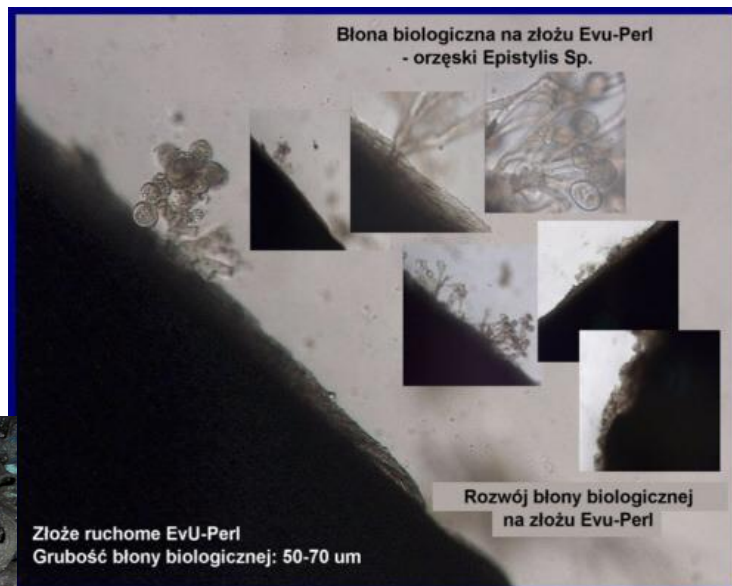
Typowe wypełnienia złóż biologicznych



terrapol200 AF 20/200



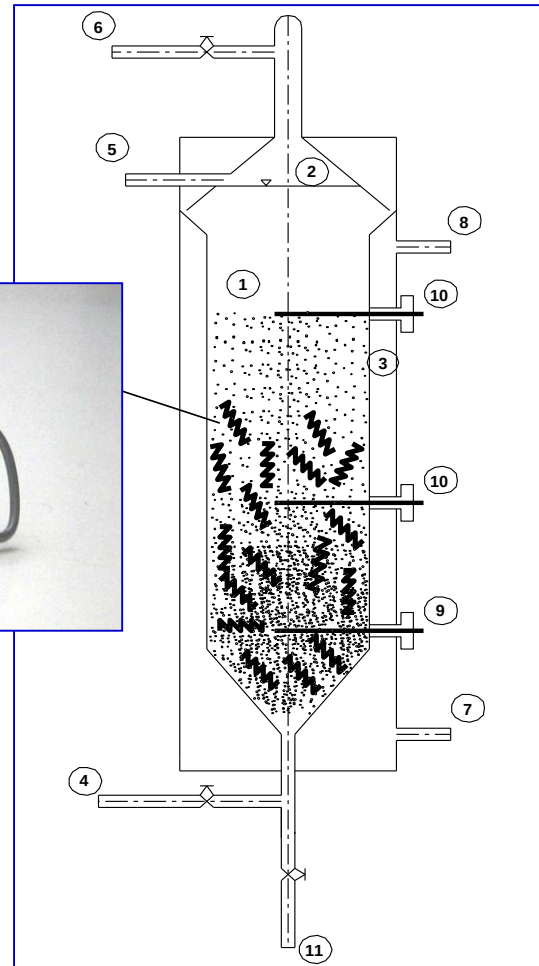
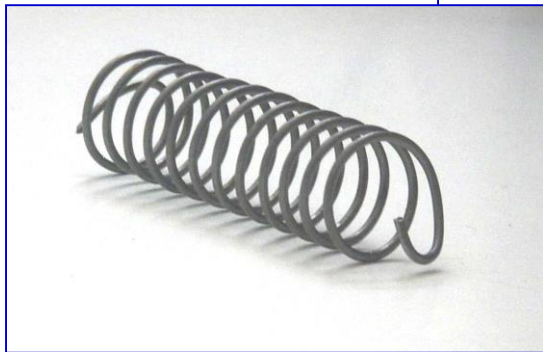
Typowe wypełnienia złóż biologicznych



Właściwości wypełnienia aktywnego:

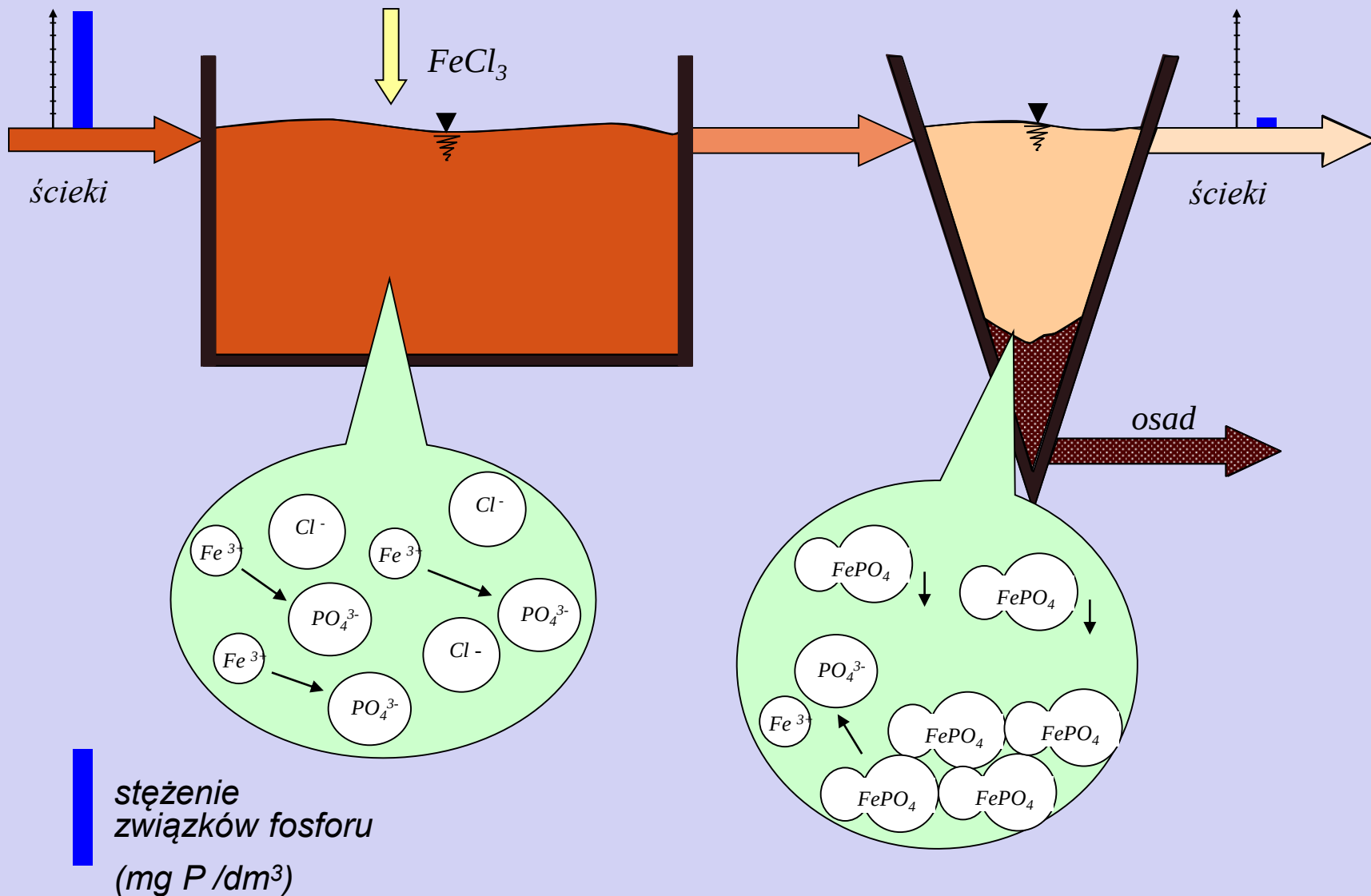
- poprawienie efektywności biodegradacji związków organicznych poprzez stymulowanie procesów biochemicznych,
- zwiększenie wydajności procesu biodegradacji zanieczyszczeń poprzez poprawienie procesu usuwania gazowych produktów metabolizmu,
- intensyfikacja usuwania związków biogennych w warunkach tlenowych i anaerobowych,
- poprawienie właściwości sedymentacyjnych osadu czynnego i ograniczenie jego ucieczki z bioreaktorów,





REAKTOR

1. Komora reakcji
2. Dzwon gazowy
3. Płaszcz grzewczy
4. Króciec napływu ścieków
5. Króciec odpływu ścieków
6. Króciec odpływu gazu
7. Króciec napływu cieczy grzewczej
8. Króciec odpływu cieczy grzewczej
9. Elektroda pomiarowa pH
10. Termometr
11. Króciec spustowy







*Odpad pochodzący z odzysku
miedzi i aluminium z
przewodów instalacji
samochodowych*

*Zadanie badawcze nr PW-
004/05/1/UW: Opracowanie
technologii wytwarzania aktywnych
wypełnień reaktorów beztlenowych
powstałych na bazie surowców z
odpadowych tworzyw sztucznych.*



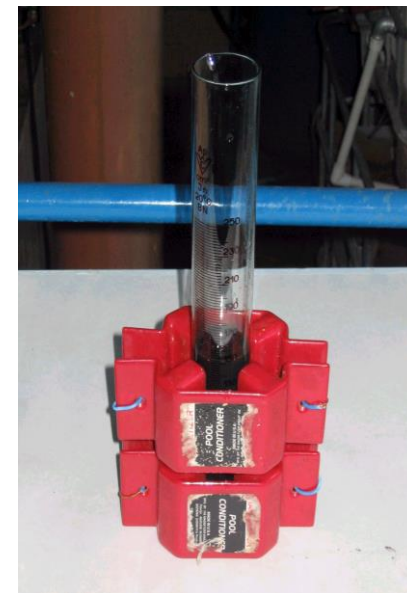
Katalizatory chemiczne:

- jony metali biorących czynny udział w procesach biochemicznych należą jony miedzi Cu^{2+} niklu Ni^{2+} , kobaltu Co^{2+} , Molibdenu Mo^{6+} , żelaza Fe^{2+} oraz sodu Na^{+} . Jony te odgrywają kluczową rolę w procesie biodegradacji zanieczyszczeń,
- substancje mineralne, do których należy zaliczyć węgiel aktywny, zeolity, dodatek skał magmowych,
- zastosowanie enzymów (reakcje biokatalityczne)

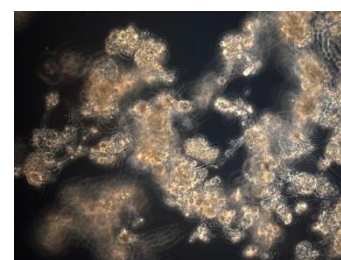
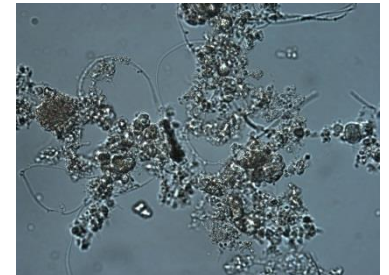
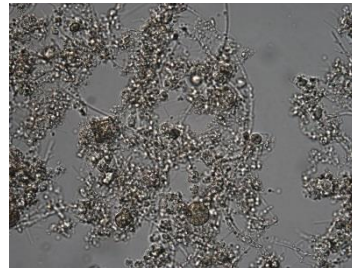
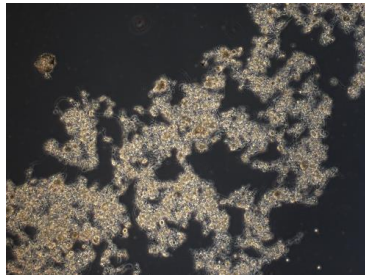


Katalizatory fizyczne:

- zastosowanie stałego pola magnetycznego
- zastosowanie stymulacji procesu promieniowaniem mikrofalowym



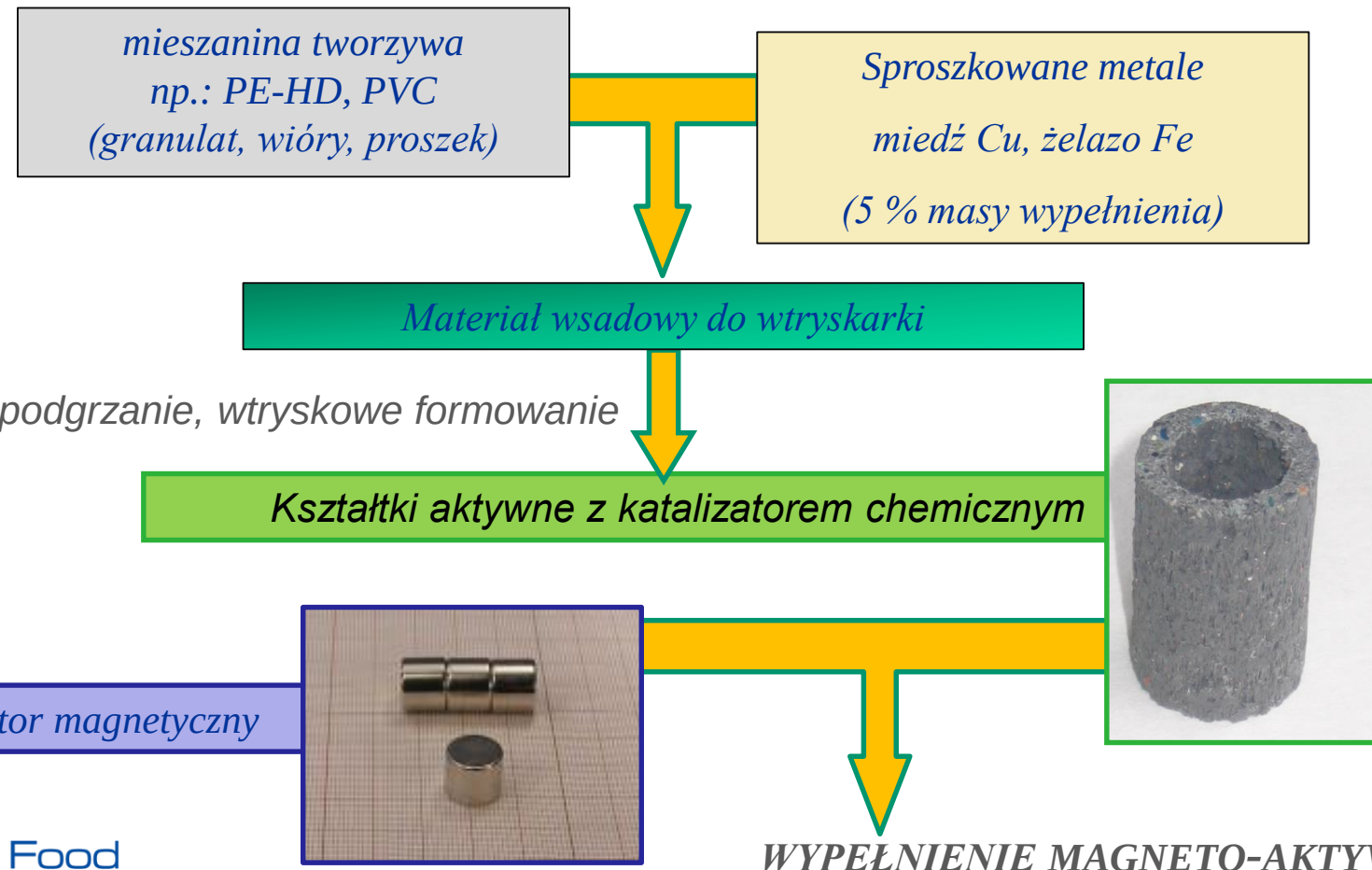
Aktywne wypełnienia złóż.....



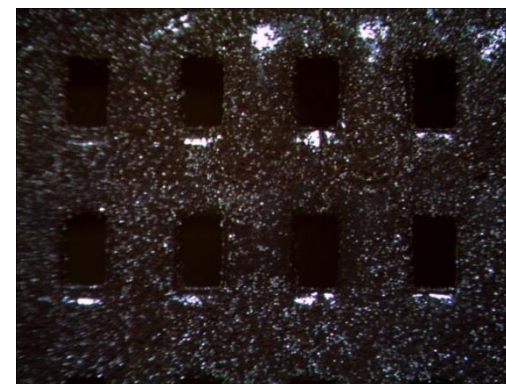
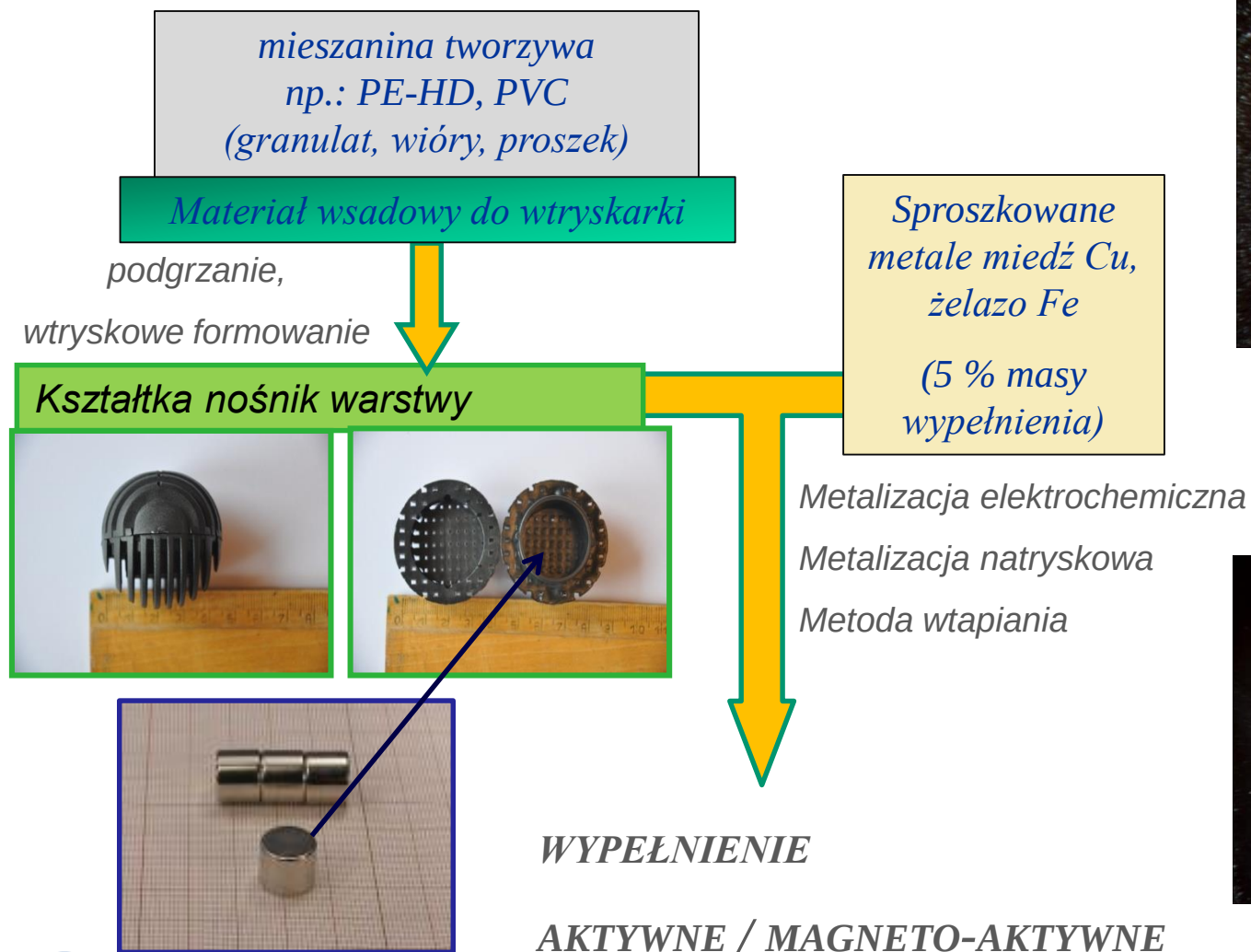
Średnie wartości analizowanych wskaźników zanieczyszczeń notowane na odpływie z reaktora biologicznego w poszczególnych wariantach doświadczenia.

Parametr		Stosowane obciążenie ładunkiem ChZT											
		1,0 kg ChZT/dm ³ · d			2,0 kg ChZT/dm ³ · d			3,0 kg ChZT/dm ³ · d			4,0 kg ChZT/dm ³ · d		
		ChZT [mg O ₂ /dm ³]	P _{og.} [mg P/dm ³]	N _{og.} [mg N/dm ³]	ChZT [mg O ₂ /dm ³]	P _{og.} [mg P/dm ³]	N _{og.} [mg N/dm ³]	ChZT [mg O ₂ /dm ³]	P _{og.} [mg P/dm ³]	N _{og.} [mg N/dm ³]	ChZT [mg O ₂ /dm ³]	P _{og.} [mg P/dm ³]	N _{og.} [mg N/dm ³]
Średnie stężenie początkowe		3000	7,3	21,2	6000	13,6	43,7	9000	21,6	60,8	12000	28,3	87,4
Metal	% wagowy	Średnie stężenia analizowanych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych											
Cu	2,5	823,3	4,61	18,92	1254,8	9,02	34,51	4382,2	16,49	53,12	6034,2	22,34	80,19
	5,0	841,6	4,32	19,23	1231,6	8,94	35,29	4218,5	14,03	50,93	5982,6	23,06	81,59
	10,0	807,1	4,09	19,03	1197,3	8,92	34,72	4408,8	13,72	51,07	6109,1	22,91	80,03
Fe	2,5	774,0	1,14	18,93	1017,6	1,26	33,92	3918,7	2,02	52,19	5372,4	2,29	82,14
	5,0	706,8	1,07	18,71	997,6	1,09	34,71	3806,2	1,34	50,97	5192,2	1,97	82,09
	10,0	689,1	1,06	18,97	1002,5	1,03	33,62	3683,7	1,12	52,34	5212,9	1,82	82,74
Al	2,5	801,2	1,23	19,07	1156,2	1,47	35,74	4098,6	1,77	53,70	5639,6	2,17	82,19
	5,0	793,0	1,19	19,91	1024,1	1,11	35,02	4001,2	1,39	54,22	5307,3	2,02	81,66
	10,0	724,5	1,03	18,76	1007,6	1,08	35,77	3941,3	1,24	54,01	5213,6	1,79	81,19

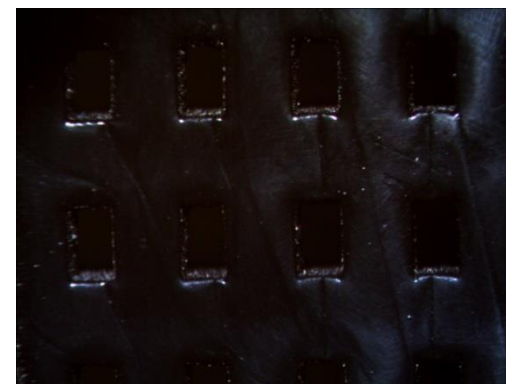
Technologia wytwarzania kształtek z katalizatorem wbudowanym w całej objętości materiału



Technologia wytwarzania kształtek z katalizatorem wbudowanym na powierzchni wypełnienia



Powierzchnia kształtki pokryta katalizatorem metalicznym metodą wtapiania x20



Powierzchnia kształtki przed wprowadzeniem katalizatora

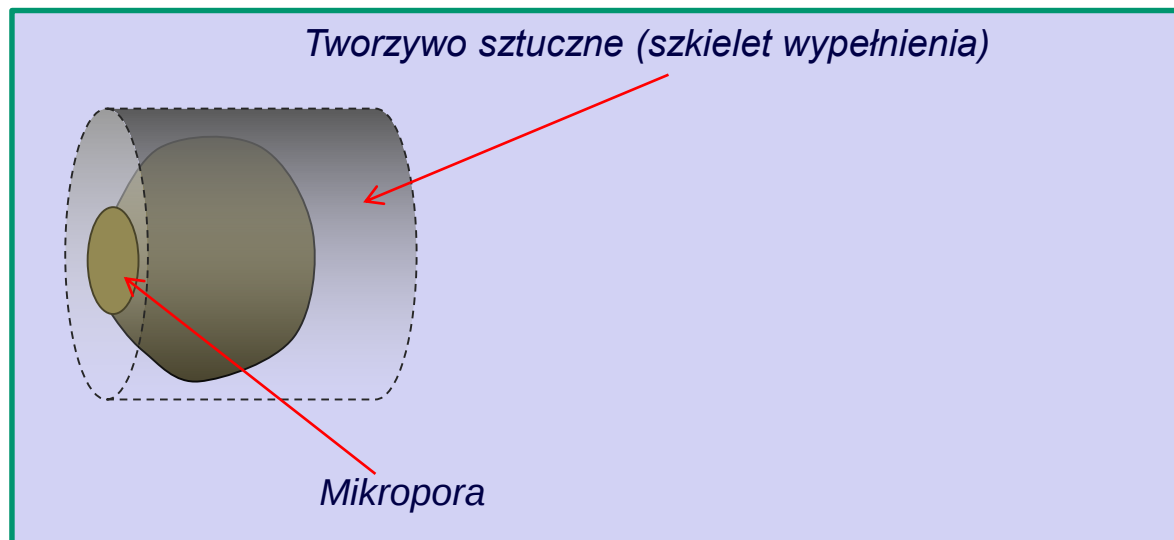
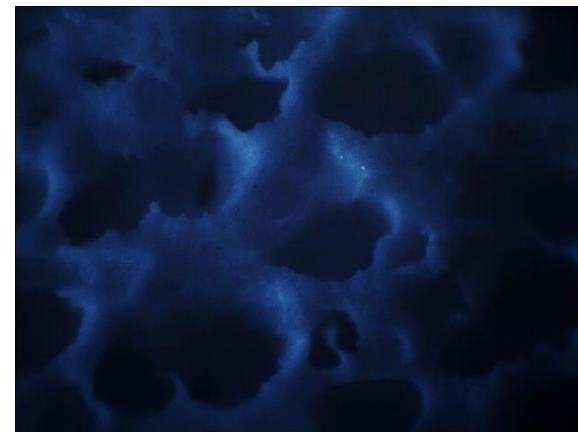


Rozwiązania perspektywiczne i alternatywne

Proces wytłaczania mikroporującego polega na dodaniu do tworzywa wejściowego środka porującego, nazywanego **poroforem**, zawierającego gaz, który w odpowiednich warunkach procesu wytłaczania rozpręży się, a mikrosfery rozszerzają się, zwiększając swoje wymiary kilkakrotnie.

Efekt:

Uzyskanie wypełnienia o bardzo dużej powierzchni właściwej, wysoka koncentracja biomasy



Struktury mikroporowe x 50

Materiały

Wypełnienie aktywne

Wykorzystane w badaniach wypełnienie aktywne zostało wytworzone z wykorzystaniem technologii wytłaczania mikroporującego z poli(chlorku winylu) plastyfikowanego o nazwie handlowej Alfavinyl GFM/4 – 31 – TR.

Podstawowe właściwości PVC Alfavinyl GFM/4-31-TR

Właściwość	Wartość
Gęstość, kg/m ³	1230
Współczynnik sprężystości, MPa	2600
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	21
Wydłużenie przy zerwaniu, %	300
Twardość Shore A, °Sh	80

Tworzywo dodatkowo mieszano z czystymi chemicznie substancjami, takimi jak: miedź – proszek oraz żelazo - proszek, których producentem jest firma Cometox. Masa wprowadzanych domieszek metali wynosiła każdorazowo 5,0% całkowitej masy tworzywa stosowanego do produkcji kształtek. Stosunek wagowy miedzi do żelaza kształtował się na poziomie $1_{Cu}/9_{Fe}$.



Materiały

Wypełnienie aktywne

Charakterystyka kształtek wypełnienia aktywnego

Gęstość kg/m ³		Porowatość %		Twardość °Sh		Wytrzymałości na rozciąganie N	
Średnia	SD	Średnia	SD	Średnia	SD	Średnia	SD
874,03	0,76	40,02	0,62	23,9	0,41	138,12	1,83

Na podstawie wcześniej przeprowadzonych prac eksperymentalnych określono, iż odpowiednie właściwości magnetyczne uzyska się przy wprowadzeniu magnesów do 25 % kształtek umieszczanych w reaktorze.

Parametry techniczne stosowanych magnesów stałych

Strumień magnetyczny [mWb]	Moment magnetyczny [mWb] × [m]	Indukcja magnetyczna w geometrycznym środku powierzchni bieguna magnetycznego przy dystansie 0,7 mm [T]	Indukcja magnetyczna blisko krawędzi powierzchni bieguna magnetycznego (maksymalna) przy dystansie 0,7 mm [T]	Udźwig [kg]
~3952 × 10 ⁻³	~450,528 × 10 ⁻⁶	~0,368	~0,384	~0,85





Zastosowanie wyprodukowanych wypełnień aktywnych w skali półtechnicznej

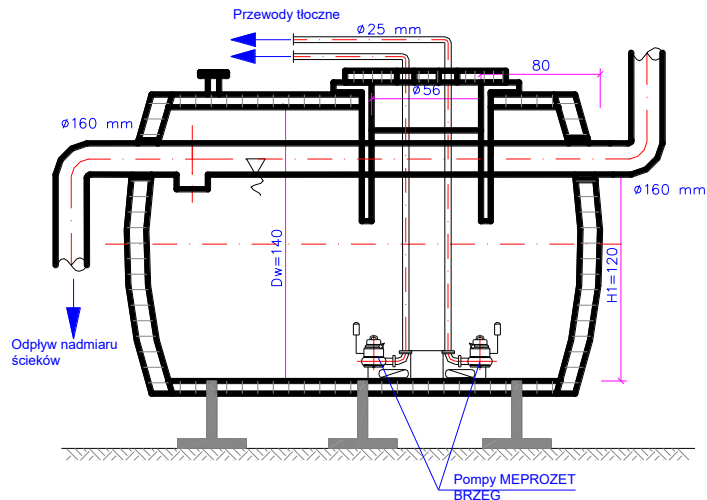


*Pilotażowo - doświadczalna
oczyszczalnia ścieków*



ZBIORNIK RETENCYJNY

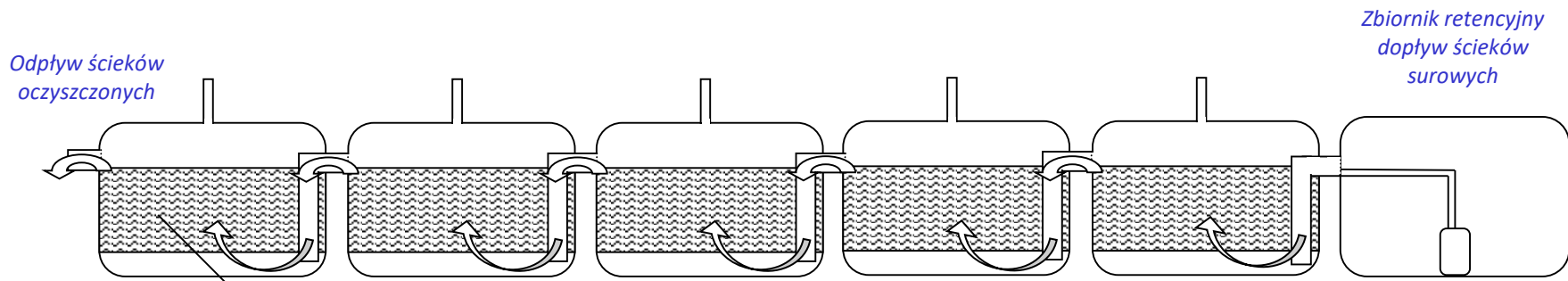
Pojemność czynna $V = 5,0 \text{ m}^3$



Ścieki mleczarskie dopływają do zbiornika retencyjnego o pojemności czynnej $V = 5,0 \text{ m}^3$. Następnie za pomocą pomp ścieki tłoczone są przewodami o $\varnothing 25 \text{ mm}$ do systemu reaktorów z wypełnieniem aktywnym



Schemat funkcjonowania stacji pilotującej



Opatentowane
wypełnienie
aktywne





Objętość czynną jednostkowa $V_{cj} = 3,0 \text{ m}^3$

Objętość czynną całkowitą $V_c = 15,0 \text{ m}^3$

Objętość wypełnienia aktywnego $V_w = 1,0 \text{ m}^3$

Przepływ $Q = 15 \text{ m}^3/\text{d}$

Czas zatrzymania $T = 1 \text{ d}$

Obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń

$A \approx 1 \text{ kg ChZT/m}^3$



Aktywne wypełnienia złóż.....

Charakterystyka ścieków surowych dopływających do reaktorów

Parametr	Jednostka	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Średnia	Odchylenie standardowe
ChZT	[mg O ₂ /dm ³]	740	1130	935	195
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	513	824	668,5	155,5
Fosfor ogólny	[mg P/dm ³]	11,8	42,1	26,95	15,15
Zawiesina ogólna	[mg/dm ³]	274	342	308	34
Odczyn	[pH]	7,1	9,2	8,15	1,05

Charakterystyka ścieków oczyszczonych odpływających z reaktorów

Parametr	Jednostka	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Średnia	Odchylenie standardowe
ChZT	[mg O ₂ /dm ³]	145	160	152	17,5
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	22	41	34	7,5
Fosfor ogólny	[mg P/dm ³]	2,4	7,8	5,1	2,7
Zawiesina ogólna	[mg/dm ³]	31	72	51,5	20,5
Odczyn	[pH]	6,9	8,1	7,5	0,6



Badania usuwania fosforanów metodą filtracji na wypełnieniu aktywnym z wody z chowu ryb prowadzonego w układzie recyrkulacyjnym

Żwir, na którym przeprowadzono badania pochodził ze stacji uzdatniania wody w Zachód w Olsztynie. Układ technologiczny uzdatniania wody na tej stacji polega na napowietrzaniu wypompowanej wody podziemnej za pomocą aeratorów a następnie przefiltrowaniu przez filtry, w których w układzie jednostopniowym następuje odżelazianie i odmanganianie wody. Tak uzdatniona woda magazynowana jest w zbiorniku wody czystej. Wydajność stacji wynosi ok. 20 tys. m³/dobę.



Żwir stanowi wypełnienie odżelaziaczy przez okres kilku a nawet kilkunastu lat, zależnie od jakości wody, po czym zastępowany jest świeżym, a zużyty – pokryty tlenkami żelaza - traktowany jest jako odpad i wykorzystywany np. przy budowie dróg, wysypywany wzdłuż torów kolejowych. Żwir użyty w badaniach, po wydobyciu z odżelaziaczy składowany był przez okres 3 lat w pryzmach na wolnym powietrzu.

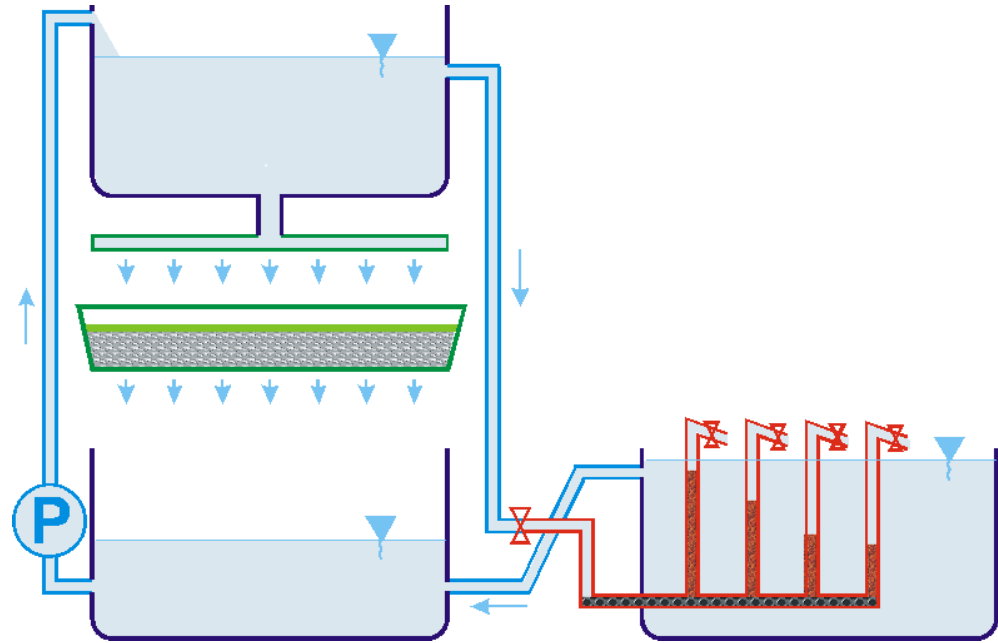
Charakterystyka wykorzystanego żwiru

forma fizyczna	brązowe ziarenka
gęstość (masa właściwa) [g/cm ³]	
badania statyczne	1,94
badania dynamiczne	1,23
średnia liczba ziaren w 1 cm ³	
badania statyczne	308
badania dynamiczne	265
zakres uziarnienia [mm]	
badania statyczne	1-2
badania dynamiczne	2-3
średnia zawartość żelaza	
badania statyczne [mg Fe/g]	43,43
[mg Fe/cm ³]	84,25
badania dynamiczne [mg Fe/g]	59,28
[mg Fe/cm ³]	72,75
porowatość	
badania statyczne	0,350
badania dynamiczne	0,425



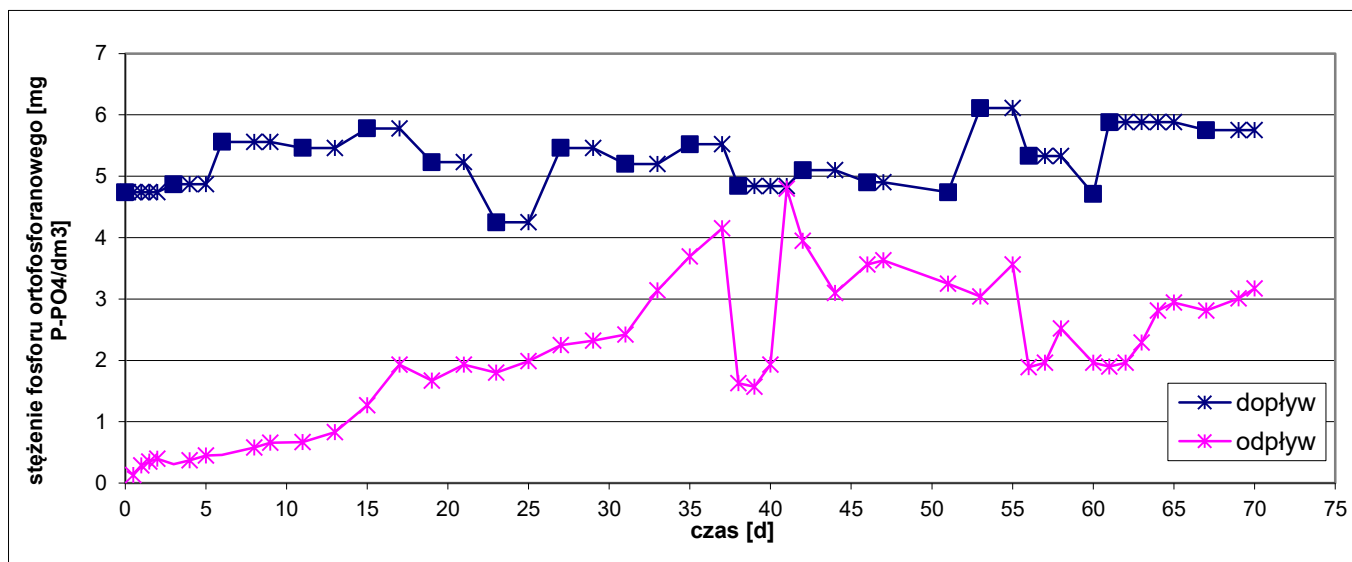
Charakterystyka wody i ścieków użytych do badań

Woda użyta do badań pobierana była z basenów, w których w obiegu zamkniętym prowadzony był podchów ryb. Zależnie od serii badań były to różne gatunki, najczęściej karasie i karpie oraz ich krzyżówki, ale także peluga, jaź i kleń. Ryby żywione były paszą KarpStarter firmy AllerAqua. Woda w basenach nie była wymieniana, jedynie uzupełniane były ubytki powstałe w wyniku parowania i czyszczenia. Krążąca woda oczyszczana była na biofiltrach i dezynfekowana przy pomocy promieniowania UV. W basenach utrzymywano stałą temperaturę wody.

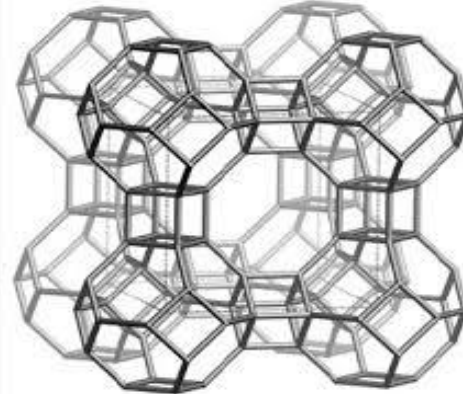


Aktywne wypełnienia złóż.....

	Wydajność oczyszczania
	%
BZT ₅	72
ChZT	53
TOC	43
s.m.	47
P-PO ₄ ³⁻	71
P całkow.	75
N-NH ₄	39
N całkow.	33



Zeolity mają krystaliczną strukturę i zdolność wymiany jonów. Duża ilość małych kanalików jest obecna w ich strukturze. Te kanaliki mają typowe średnice od 0,5 do 0,7 nm, tylko niewiele większe od średnicy cząsteczki wody. Poza nimi istnieją większe pory w strukturze zeolitów, tzw. mezopory. Jony naładowane dodatnio obecne w kanałach mogą być wymieniane na inne jony. Wymiana jonów sprawia że zeolity mogą selektywnie adsorbować pewne szkodliwe lub niechciane elementy z gleby, wody i powietrza. Klasycznym przykładem jest usuwanie wapnia lub amoniaku z wody i ścieków. Zeolity wykazują również silne powinowactwo w stosunku do pewnych metali ciężkich takich jak ołów, chrom, nikiel i cynk. Koloidalne cząstki i substancja zawieszona mogą być zatrzymywane w mezoporach zeolitów. Podobnie cząstki rozpuszczonej materii organicznej mogą być także adsorbowane w tych porach.



Adsorpcja na węglu aktywnym

Adsorpcja to proces, w którym ciało stałe (w tym przypadku węgiel aktywny) używane jest do usuwania substancji rozpuszczonej w wodzie. Węgiel aktywny produkowany jest w specyficzny sposób, tak aby osiągnąć bardzo dużą pole powierzchni (pomiędzy 500 - 1500 m²/g). Taka duża powierzchnia sprawia, że węgiel aktywny jest idealnym medium w procesie adsorpcji. Węgiel aktywny powstaje w dwóch formach: węgiel aktywny sproszkowany (PAC) oraz węgiel aktywny w postaci granulatu (GAC). Wersja GAC jest najczęściej stosowana w procesach oczyszczania wody. Może on pochłaniać następujące substancje:



- Związki organiczne, niepolarne, takie jak:
 - Oleje mineralne
 - Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PACs)
 - (Chlor)fenol
- Halogeny (fluorowce): I, Br, Cl, F
- Składniki nieprzyjemnych woni
- Składniki nieprzyjemnych smaków
- Drożdże
- Różne produkty fermentacji
- Substancje niepolarne (nierozpuszczalne w wodzie)

Opis procesu z udziałem węgla aktywnego

Oczyszczana woda jest wprowadzana (popowana) w kolumnę zawierającą węgiel aktywny. Woda opuszcza kolumnę poprzez system odprowadzający.

Aktywność węgla aktywnego tworzącego kolumnę zależy od temperatury oraz natury substancji usuwanej z wody. Woda przepływa przez kolumnę stale (w sposób ciągły), co powoduje akumulację substancji w filtrze. Z tego powodu filtr musi być okresowo wymieniany. Zużyty filtr może być zregenerowany w różny sposób. Węgiel w postaci granulatu może być łatwo regenerowany poprzez utlenianie substancji organicznej. Wydajność węgla aktywnego po regeneracji spada o 5 - 10%. Niewielka część węgla jest ulega zniszczeniu w procesie regeneracji i musi ona być zastąpiona nowym materiałem. Proces adsorpcji odbywający się z użyciem oddzielnych kolumn w seriach zapewnia, że system nie ulegnie wyczerpaniu.





Dziękuję za uwagę