

Zastosowanie recyklingu materiałowego w produkcji wypełnień aktywnych i określenie ich skuteczności podczas beztlenowego oczyszczania ścieków mleczarskich

Application of recycling materials for active fillings production and determination of their effectiveness in the anaerobic treatment of dairy wastewater

Marcin Zieliński, Joanna Kazimierowicz, Marcin Dębowski^{*)}

Słowa kluczowe: ścieki mleczarskie, reaktory beztlenowe, wypełnienia aktywne, fermentacja metanowa, usuwanie fosforu, biogaz

Streszczenie

Dynamiczny rozwój sektora mleczarskiego powoduje wzrost ilości wysoko obciążonych ścieków oraz wymusza konieczność ciągłego poszukiwania skutecznych metod ich oczyszczania. Coraz większą popularność zdobywają technologie beztlenowe, których jedną ze słabych stron jest ograniczona efektywność usuwania związków biogennych. Celem badań było określenie efektywności zastosowania wypełnienia, wytworzonego z odpadów do beztlenowego oczyszczania ścieków mleczarskich. Stwierdzono pozytywny wpływ tego rozwiązania na sprawność usuwania ChZT ($86,1 \pm 2,6\% - 92,8 \pm 1,6\%$) oraz P_{og} ($22,1 \pm 3,5\%$ do $36,9 \pm 4,6\%$). Obserwowano również wydajną produkcję metanu w reaktorach z wypełnieniem, która w wariantcie najwydajniejszym wynosiła $0,24 \pm 0,01 \text{ m}^3/\text{kgChZT}_{us}$.

Keywords: dairy wastewater, anaerobic reactors, active fillings, methane fermentation, phosphorus removal, biogas

Abstract

The dynamic development of the dairy sector causes an increase in the amount of highly loaded wastewater and forces the necessity to constantly search for effective methods of their treatment. Anaerobic technologies are gaining more and more popularity, one of the weaknesses of which is the limited efficiency of removing biogenic compounds. The aim of the research was to determine the effectiveness of the use of filling made of waste for the anaerobic treatment of dairy wastewater. A positive effect of this solution was found on the efficiency of COD removal ($86.1 \pm 2.6\% - 92.8 \pm 1.6\%$) and P_{tot} ($22.1 \pm 3.5\%$ to $36.9 \pm 4.6\%$). Efficient production of methane in packed reactors was also observed, which in the most efficient variant was $0.24 \pm 0.01 \text{ m}^3/\text{kgCOD}_{rem}$.

1. Wprowadzenie

Według danych Organizacji Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa z 2020 r., światowy rynek mleka wynosi obecnie około 852 mln ton i sukcesywnie rośnie [10]. Najwięksi producenci to Indie – 196,2 mln ton mleka rocznie, Unia Europejska (EU) – 167,4 mln ton oraz USA – 99,2 mln ton. Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju przewiduje roczny wzrost światowej produkcji mleka do 997 mln ton w 2029 r. [24]. Obserwowany rozwój sektora mleczarskiego wpływa bezpośrednio na zwiększenie ilości wytwarzanych ścieków, które ze względu na swój charakter, stanowią zagrożenie dla ekosystemów wodnych [13].

Obecność wysokich stężeń zanieczyszczeń w ściekach mleczarskich, implikuje ryzyko przyspieszania procesów eutrofizacji i degradacji akwionów naturalnych w przypadku ich bezpośredniego wprowadzenia do środowiska [27]. Z tego względu konieczne jest zastosowanie skutecznych metod usuwania zanieczyszczeń i neutralizacji ich negatywnego oddziaływania na odbiorniki [14]. Technologia, zdobywając coraz większe uznanie, jest beztlenowe oczyszczanie ścieków [28]. Popularność reaktorów fermentacyjnych wiąże się z faktem, iż w wielu aspektach

mają one istotną przewagę nad tlenowymi metodami osadu czynnego, czy złożeń biologicznych [3]. Do najczęściej podkreślanych zalet zalicza się skuteczne oczyszczanie ścieków o wysokiej koncentracji związków organicznych, możliwość wydajnej pracy przy wysokich obciążeniach komory ładunkiem związków organicznych, relatywnie niewielkie kubatury i zapotrzebowanie na powierzchnię, istotnie niższe nakłady inwestycyjne i koszty eksploatacyjne w stosunku do technologii tlenowych [4]. Systemy beztlenowe generują mniejsze ilości osadów nadmiernych oraz zapewniają wyższy stopień ich stabilizowania i lepsze wskaźniki sanitarne, co wpływa bezpośrednio na ograniczenie trudności w ich neutralizacji i zagospodarowaniu. Bardzo ważnym aspektem jest możliwość produkcji i energetycznego wykorzystania biogazu zasobnego w metan [16].

Za największą niedoskonałość beztlenowego oczyszczania ścieków uważa się niską skuteczność usuwania związków azotu i fosforu [32]. Są to biogeny, które w głównej mierze odpowiadają za przyspieszenie procesów eutrofizacji i degradacji naturalnych zbiorników wodnych [25]. Fakt ten powoduje, iż ścieki po oczyszczeniu beztlenowym nie mogą być odprowadzane bezpośrednio do odbiorników, ze względu na przekracza-

^{*)} Marcin Zieliński – Katedra Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Geoinżynierii, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, 10-720 Olsztyn, Polska, marcin.zielinski@uwm.edu.pl; Joanna Kazimierowicz – Katedra Wodociągów i Kanalizacji, Instytut Inżynierii Środowiska i Energetyki, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Politechnika Białostocka, 15-351 Białystok, Polska, j.kazimierowicz@pb.edu.pl; Marcin Dębowski – Katedra Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Geoinżynierii, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Olsztyn, Polska, marcin.debowski@uwm.edu.pl.

nie dopuszczalnych stężeń azotu i fosforu. Istnieje zatem uzasadniona potrzeba poszukiwania rozwiązań technologicznych, które poprawią, zarówno efektywność degradacji związków organicznych i produkcji biogazu, jak również będą wspierały usuwanie substancji biogennych.

Celem badań było określenie efektywności zastosowania wypełnienia, wyprodukowanego z materiałów odpadowych (WMO), do oczyszczania rzeczywistych ścieków mleczarskich w reaktorach beztlenowych, eksploatowanych w skali pilotowej. W pracach badawczych weryfikowano wpływ stosowanego obciążenia reaktorów beztlenowych na sprawność usuwania związków organicznych i biogennych, ilość i skład jakościowy biogazu. Uzyskaną wydajność procesu fermentacji metanowej odnoszono do wyników uzyskanych w reaktorach wypełnionych keramzytem (WKM).

2. Metodyka

2.1. Organizacja prac badawczych

Badania, zmierzające do oceny sprawności technologicznej WMO, przeprowadzono w skali pilotowej w instalacji reaktorów beztlenowych, oczyszczających rzeczywiste ścieki mleczarskie. Prace badawcze podzielono na dwie serie (S), których kryterium wyodrębnienia było stosowane wypełnienie reaktorów beztlenowych. W serii 1 (S1) stosowano WKM, w serii 2 (S2) WMO. Badania w skali pilotowej prowadzono przez okres 10 miesięcy. Początkowe 2 miesiące był to okres wpracowania, w którym następowało sukcesywnie adaptowanie mikroorganizmów do środowiska oraz stopniowe narastanie bakteryjnej mikroflory beztlenowej na powierzchni testowanych wypełnień. Okres ośmiomiesięczny to właściwe prace badawcze. Każdą serię eksperymentu podzielono na 5 wariantów technologicznych (W), uzależnionych od stosowanego obciążenia komór beztlenowych ładunkiem związków organicznych (OLR). Wielkość OLR zmieniano każdorazowo po dwóch miesiącach eksploatacji: W1 – 3,0 kgChZT/m³·d (0 – 2 miesiąc, wpracowanie), W2 – 4,0 kgChZT/m³·d (3 – 4 miesiąc), W3 – 5,0 kgChZT/m³·d (5 – 6 miesiąc), W4 – 6,0 kgChZT/m³·d (7 – 8 miesiąc), W5 – 7,0 kgChZT/m³·d (8 – 10 miesiąc). Rosnące OLR osiągnęto poprzez skrócenie czasu hydraulicznego zatrzymania (HRT) w reaktorach beztlenowych: W1 – 48h, W2 – 36h, W3 – 29h, W4 – 24h, W5 – 20h.

2.2. Materiały

Wykorzystywane w badaniach ścieki mleczarskie pochodziły ze zbiornika retencyjnego, wchodzącego w skład instalacji oczyszczania ścieków dla zakładu mleczarskiego. Ścieki systemem pompowym były podawane do bioreaktorów badawczych, eksploatowanych w skali pilotowej. Charakterystykę surowych ścieków mleczarskich przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1. Charakterystyka ścieków surowych dopływających do reaktorów beztlenowych

Table 1. Characteristics of raw sewage flowing into anaerobic reactors

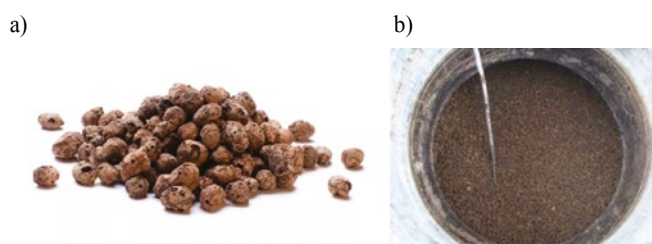
Wskaźnik	Jednostka	Średnia
ChZT	mg O ₂ /dm ³	6020±595
BZT5	mg O ₂ /dm ³	5317±455
Fosfor ogólny	mg P/dm ³	138,2±35,1
Azot ogólny	mg N/dm ³	242,9±51,4
Zawiesina ogólna	mg/dm ³	512±94
Odczyn	-	7,75±0,62

Osad beztlenowy (OB) pochodził z zamkniętej komory fermentacyjnej (ZKF), w której prowadzono stabilizację beztlenową osadu czynnego. ZKF pracowała przy obciążeniu 2,5 kg smo/m³·d, HRT wynoszącym 20 dni, w temperaturze 37°C. Stężenie OB w komorach utrzymywane było na średnim poziomie 4000±500 g sm/m³. Inokulacja testowanych wypełnień OB przebiegała przez okres 20 tygodni. W tym czasie do instalacji eksperymentalnej wprowadzano mieszaninę ścieków mleczarskich z osadem. Stężenie osadu beztlenowego w ściekach utrzymywano na poziomie 2000±400 g sm/m³. Charakterystykę OB przedstawiono w tab. 2.

Table 2. Charakterystyka osadu beztlenowego stosowanego podczas badań
Table 2. Characteristics of the anaerobic sludge used during the research

Parameter	Unit	Value
Uwodnienie	%	98,8±0,2
Sucha masa	g/dm ³	29,8±1,7
Sucha masa mineralna	g/dm ³	8,6 ±0,4
Sucha masa organiczna	g/dm ³	21,2± 0,6
ChZT w filtracie	mgO ₂ /dm ³	630±27,0
Fosfor całkowity w filtracie	mgP/dm ³	51,0 ± 7,2
Azot całkowity w filtracie	mgN/dm ³	89,2 ± 10,1
pH	-	7,27 ± 0,12

Wypełnienie reaktorów beztlenowych w S1 stanowił keramzyt 10-20R (LECA® Sp. z o.o., Polska) (rys. 1). Podstawowe charakterystyki wypełnienia są następujące: wyrób zgodny z EN 15732 i EN 13055-1, frakcja: 8-20 mm, ziarna okrągłe, gęstość nasypowa w stanie luźnym 246-333 kg/m³ (średnio ok. 290 kg/m³), wytrzymałość na miążdżenie min. 0,75 N/mm², Wytrzymałość na ściskanie >500 kPa, współczynnik przewodzenia ciepła 0,095-0160 W/mK, kąt tarcia wewnętrznego 45°, nasiąkliwość <35 %, CE 04/EN 13055-1/0770-CPR-2370-05-17, trwałość na zamrażanie <0,8 %. Keramzyt ma specyfikę „pływającego” lekkiego kruszywa. Do reaktorów wprowadzono 3,0 m³ keramzytu.



Rys 1. Keramzyt stosowany jako wypełnienie reaktorów beztlenowych w serii 1 eksperymentu (a – ogólny widok ziaren, b – keramzyt umieszczony w komorze beztlenowej).
Fig. 1. Expanded clay used as a filling of anaerobic reactors in the series 1 of the experiment (a – general view of the grains, b – expanded clay placed in the anaerobic chamber).

Testowane w WMO zostało wytworzone z dostępnego na rynku odpadu, w postaci mieszaniny materiału plastycznego z domieszkami metali żelaza, miedzi i aluminium. Zastosowany odpad pochodził z procesu odzysku metali z zużytych przewodów i instalacji elektrycznych, głównie ze złomowanych samochodów. Była to mieszanka materiałów izolacyjnych (guma zwykła, gumy silikonowa, tworzywo bezhalogenowe, polietylen sieciowany, tworzywo fluoroorganiczne, powłoka poliwinilowa, powłoka poliwinilowa ciepłoodporna). W materiale było około 10% wag. metali, w tym około 5% wag. aluminium, 3% wag. żelaza i 2% wag. miedzi. Elementy WMO przedstawiono na rys. 2. Do eksploatowanych reaktorów beztlenowych wprowadzano 3,0 m³ WMO. Parametry charakterystyki technicznej kształtek były następujące: wysokość 24 mm, średnica wewnętrzna 10 mm, średnica zewnętrzna 18 mm, ciężar nasypowy 300 kg/m³, powierzchnia aktywna 500 m²/m³, wytrzymałość mechaniczna na zgniatanie w osi poziomej 0,04 N/mm², wytrzymałość mechaniczna na zgniatanie w osi pionowej 3,2 N/mm², zawartość substancji lotnych 65%.



Rys. 2. Elementy WMO (a – pojedyncza kształtka z widoczną strukturą porowatą, b – elementy wypełnienia po procesie wytłaczania, c – WMO w reaktorze beztlenowym)
Fig. 2. WMO elements (a – a single piece with a visible porous structure, b – filling elements after the extrusion process, c – WMO in an anaerobic reactor)

2.3. Pilotowa stacja reaktorów beztlenowych

Surowe ścieki mleczarskie dopływały do zbiornika retencyjnego o pojemności czynnej $V = 5000 \text{ m}^3$. Następnie za pomocą pomp, ścieki tłoczono przewodami o $\varnothing 50 \text{ mm}$ do systemu badawczych reaktorów beztlenowych. Eksploatowane reaktory beztlenowe zasilane były ściekami od dołu zbiornika, dzięki czemu wymuszono wstępujący kierunek przepływu. W stacji pilotowej zapewniono temperaturę na poziomie 37°C . Zbiornik retencyjny z systemem tłoczenia ścieków surowych do stacji pilotowej przedstawiono na rys. 3. Reaktory beztlenowe eksploatowane w eksperymencie przedstawiono na rys. 4.



Rys. 3. Zbiornik retencyjny z systemem tłoczenia ścieków

Fig. 3. Retention reservoir with a sewage pumping system



Rys. 4. Reaktory beztlenowe

Fig. 4. Anaerobic reactors

2.4. Metody analityczne

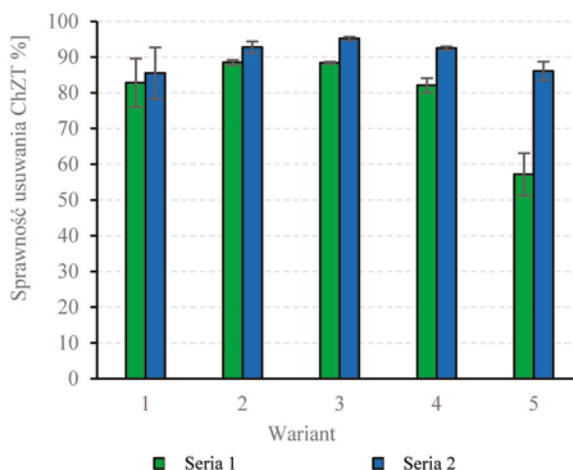
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu, azot całkowity, fosfor całkowity analizowano przy użyciu spektrofotometru (Hach DR 6000, Niemcy). Zawartość suchej masy oznaczono metodą grawimetryczną. Wartość pH mierzono pehametrem (1000 l, VWR International, Radnor, PA, USA). Szybkość przepływu biogazu mierzono w sposób ciągły, za pomocą cyfrowego przepływomierza gazu (Aalborg Instruments & Controls, Inc., Orangeburg, NY, USA). Skład biogazu był analizowany raz na 7 dni przy użyciu GMF 430 m (GasData, Anglia) i chromatografu gazowego (GC, 7890A Agilent, USA).

3. Wyniki i dyskusja

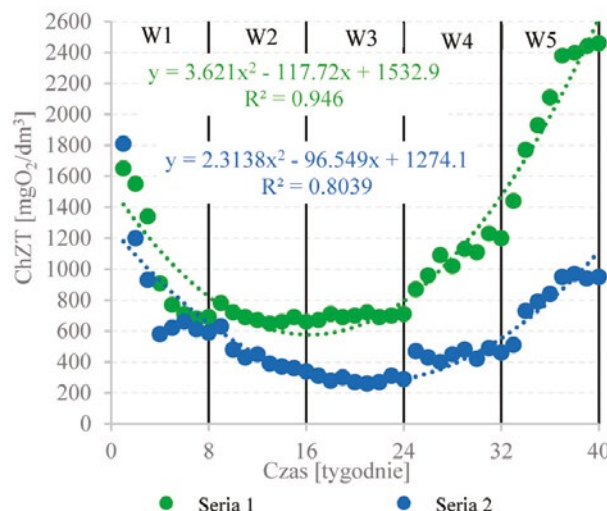
3.1. Usunięcie materii organicznej

Stężenie ChZT w ściekach surowych wynosiło $6020 \pm 595 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. W S1 efektywność usuwania ChZT wynosiła $82,8 \pm 6,8\%$ w okresie wpracowania reaktora, w W1-W2 skuteczność biodegradacji mieściła się w zakresie od $88,5 \pm 0,7\%$ do $88,4 \pm 0,3\%$ (rys. 5). W tych wariantach stężenie ChZT na odpływie wynosiło około $700 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ (rys. 6). Istotne obniżenie efektywności oczyszczania obserwowano już w W4 ($82,1 \pm 2,0\%$), jednak gwałtowny jej spadek do poziomu $57,2 \pm 5,9\%$ (rys. 5) stwierdzono po podniesieniu OLR do $7,0 \text{ kgChZT}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ (W5), co skutkowało wzrostem stężenia ChZT w ściekach oczyszczonych do wartości $2120 \pm 370 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ (rys. 6). Zastosowanie WMO w S2 pozwoliło na uzyskanie istotnie wyższej i stabilniejszej efektywności oczyszczania ścieków w zakresie testowanych wartości OLR od $4,0 \text{ kgChZT}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ do $7,0 \text{ kgChZT}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$. Obserwowane wartości wynosiły od $95,2 \pm 0,3\%$ w W3 do $86,1 \pm 2,6\%$ w W5 (rys. 5). Stężenia ChZT w odpływie we wszystkich wariantach WMO wynosiły poniżej $900 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ (rys. 6).

Do oczyszczania ścieków mleczarskich stosuje się różne konstrukcje reaktorów beztlenowych [11]. Purushothaman i in. [26] testowali wykorzystanie reaktora ze złożem fluidalnym do biodegradacji ścieków mleczarskich na wypełnieniu drewnianym, co skutkowało usunięciem ChZT na poziomie 84% w temperaturze 30°C i pH 7. Kundu i in. [17] oczyszczając symulowane ścieki mleczarskie w beztlenowym reaktorze ze złożem fluidalnym osiągnęli usunięcie ChZT na poziomie 78% , przy OLR wynoszącym $8 \text{ kg ChZT}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$. Dębowski i in. [8] analizowali zastosowanie innowacyjnego wielosekcyjnego reaktora beztlenowego, z przepływem poziomym, do oczyszczania ścieków mleczarskich, co pozwoliło na usunięcie około 85% ChZT przy OLR w zakresie $1,0\text{--}2,0 \text{ kg ChZT}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$.

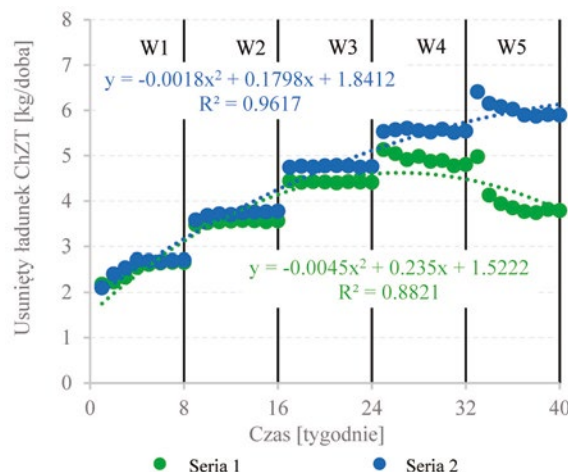


Rys. 5. Sprawność usuwania ChZT w kolejnych wariantach eksperymentu
Fig. 5. Average COD removal across experimental variants

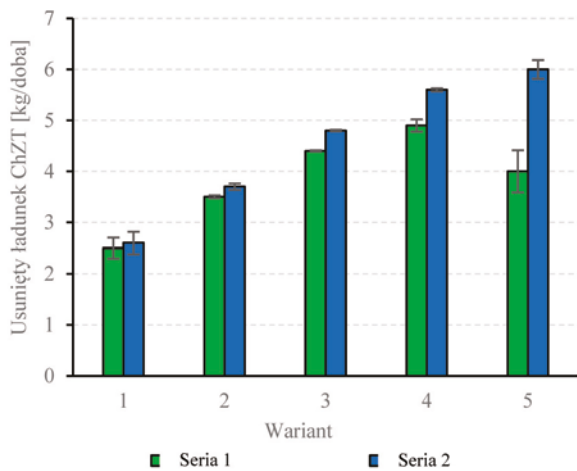


Rys. 6. Notowane stężenia ChZT w ściekach oczyszczonych w czasie trwania eksperymentu
Fig. 6. COD in the treated effluent throughout the experiment

Usunięty ładunek ChZT w S1 mieścił się w granicach od $2,5 \pm 0,2 \text{ kg ChZT}/\text{doba}$ w okresie wpracowania reaktora, do $4,9 \pm 0,12 \text{ kg ChZT}/\text{doba}$ przy stosowanym OLR $6,0 \text{ kg ChZT}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$. W S2 natomiast zanotowano od $2,6 \pm 0,22 \text{ kg ChZT}/\text{doba}$ w W1 do $6,0 \pm 0,18 \text{ kg ChZT}/\text{doba}$ w W5



Rys. 7. Usunięty ładunek ChZT w czasie trwania eksperymentu
Fig. 7. COD removed throughout the experiment



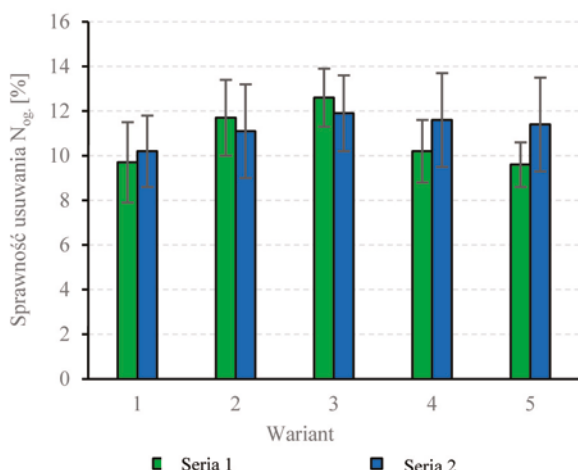
Rys. 8. Średnie wartości usuniętego ładunku ChZT w kolejnych wariantach eksperymentu
Fig. 8. Average COD removed across experimental variants

(rys. 7, rys. 8). Badania wskazały, iż zastosowanie WMO pozwoliło na osiągnięcie wysokiej efektywności oczyszczania, również w zakresie najwyższych testowanych wartości OLR. Istotny, lecz relatywnie niewielki spadek wydajności usuwania ChZT, zanotowano przy OLR równym 7,0 kg ChZT/m³·d (rys. 7, rys. 8). W serii, gdzie zastosowano WKM, istotne ograniczenie biodegradacji materii organicznej obserwowano już w W4, natomiast eksploatacja reaktora przy OLR równym 7,0 kg ChZT/m³·d spowodowała gwałtowny spadek efektywności technologicznej (rys. 7, rys. 8).

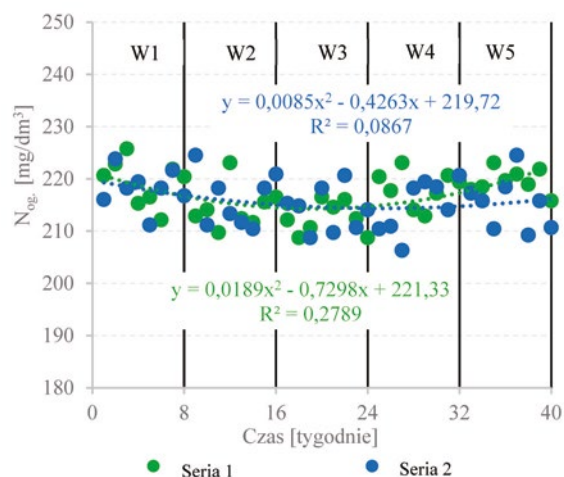
3.2. Usuwanie związków biogenicznych

Zarówno testowane wypełnienia, jak i warianty OLR nie miały istotnego wpływu na przebieg usuwania N_{og} ze ścieków mleczarskich (rys. 9, rys. 10). W serii WKM sprawność usuwania N_{og} mieściła się w zakresie od 9,6±1,0% w W5 do 12,6±1,3% w W3 (rys. 9), skutkowało to osiągnięciem końcowych stężeń od 219,6±2,3 mgN_{og}/dm³ do 212,5±3,0 mgN_{og}/dm³ (rys. 10). Zastosowanie WMO w S2 pozwoliło na uzyskanie zbliżonych efektów usuwania N_{og}. Sprawność mieściła się w wąskich granicach od 10,2±1,6% w okresie wpracowania reaktora (W1) do 11,9±1,7%, w wariantcie, w którym stosowane OLR wynosiło 5,0 kgChZT/m³·d (rys. 9). Na odpływie uzyskano stężenia od 214,0±4,2 mgN_{og}/dm³ do 218,2±3,8 mgN_{og}/dm³ (rys. 10).

Usuwanie związków azotu w warunkach beztlenowych jest procesem o niskiej wydajności i związane jest jedynie z przyrostem biomasy mikroorganizmów [23]. W reaktorach fermentacyjnych bowiem następuje



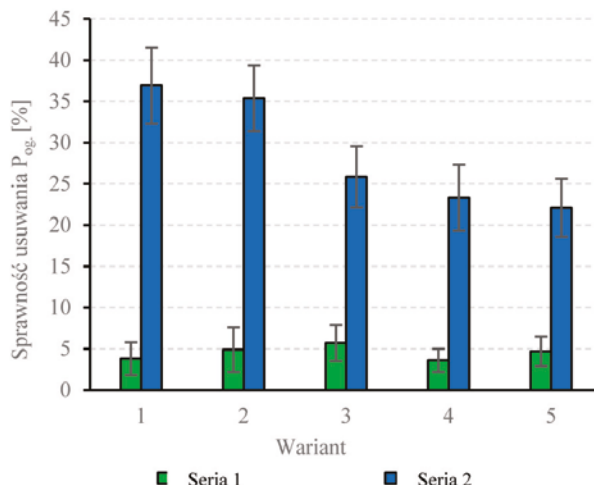
Rys. 9. Sprawność usuwania N_{og} w kolejnych wariantach eksperymentu
Fig. 9. Average N_{tot} removal across experimental variants



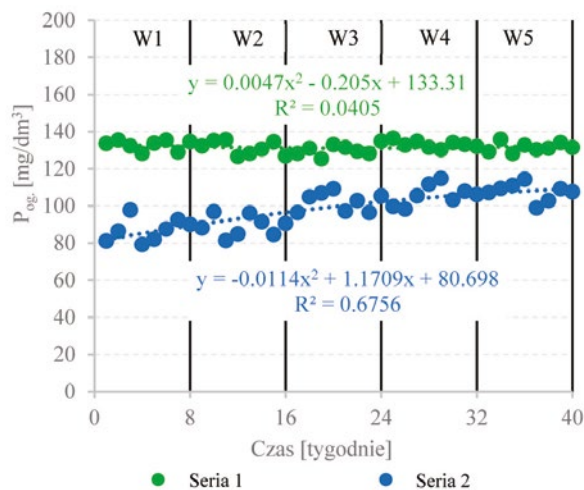
Rys. 10. Stężenia N_{og} w ściekach oczyszczonych w czasie trwania eksperymentu
Fig. 10. N_{tot} in the treated effluent throughout the experiment

jedynie transformacja organicznych form azotu do formy amonowej [33]. W celu trwałego usunięcia tego biogenu ze ścieków, konieczne są dalsze zabiegi technologiczne [30]. Autorzy uważają, iż poprawienie skuteczności usuwania związków azotu w anaerobowych systemach oczyszczania ścieków jest jednym z najważniejszych wyzwań badawczych [18]. Do tej pory testowano zintegrowanie technologii anaerobowych z metodami osadu czynnego [1], filtrami roślinnymi [31], stosowano zeolity [20] lub metody absorpcyjne [22], produkcje struwitu [21], a także integrację procesów beztlenowych z systemami intensywnej produkcji mikroglonów [15].

W przypadku reaktorów beztlenowych, wyposażonych w WKM, obserwowano niską wydajność usuwania związków P_{og}, która mieściła się w wąskim zakresie od 3,6±1,4% do 5,7±2,2% (rys. 11). Uzyskane wartości były porównywalne statystycznie, niezależnie od stosowanego OLR. We wszystkich wariantach S1, stężenia P_{og} na odpływie wynosiły powyżej 130 mgP_{og}/dm³ (rys. 12). Odmienne proces usuwania P_{og} ze ścieków przebiegał w reaktorach z WMO. W W1 i W2 sprawność oczyszczania wynosiła kolejno 36,9±4,6% oraz 35,4±4,0% (rys. 11), co skutkowało uzyskaniem stężeń P_{og} na odpływie poniżej 90,0 mgP_{og}/dm³ (rys. 12). Zwiększenie wartości OLR w kolejnych wariantach wpłynęło na istotne zmniejszenie sprawności usuwania P_{og} i jej stabilizację na poziomie mieszczącym się w granicach od 22,1±3,5% do 25,9±3,7% (rys. 11) oraz wyrównanymi stężeniami tego wskaźnika zanieczyszczeń na odpływie od 102±5,1 mgP_{og}/dm³ do 107±4,8 mgP_{og}/dm³ (rys. 12).



Rys. 11. Sprawność usuwania P_{og} w kolejnych wariantach eksperymentu
Fig. 11. Average P_{tot} removal across experimental variants



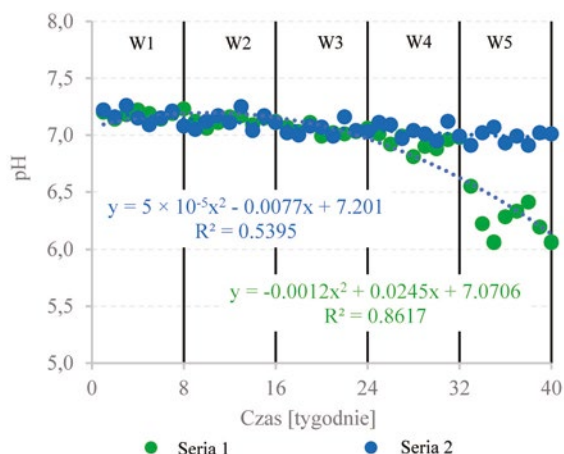
Rys. 12. Notowane stężenia P_{og} w ściekach oczyszczonych w czasie trwania eksperymentu

Fig. 12. P_{tot} in the treated effluent throughout the experiment

Podobnie jak w przypadku azotu, również związki fosforu w środowisku fermentacyjnym ulegają jedynie mineralizacji [6]. Wydajność ich usuwania, poprzez wbudowanie w struktury komórkowe bakterii beztlenowych, jest niska, ze względu na powolny wzrost populacji drobnoustrojów [34]. Oczywiście transformacja organicznych form fosforu do ortofosforanów sprzyja ich usuwaniu w kolejnych etapach ciągu technologicznego [19]. Obecnie stosuje się stopień tlenowy w postaci osadu czynnego [5], złóż biologicznych czy oczyszczania hydrofitowego, chemiczne strącanie z wykorzystaniem żelazowych i glinowych koagulantów nieorganicznych [2] oraz mikroglony [15]. Kierunkiem coraz częściej raportowanym w literaturze jest zastosowanie wypełnień aktywnych, które stymulują usuwanie fosforu bezpośrednio w reaktorach beztlenowych [29]. W literaturze opisano możliwość zastosowania wypełnień magneto-aktywnych [9], metodę roztrawiania metali [35] czy wypełnienia aktywne [36]. Uzyskiwane efektywności usuwania uzależnione były od parametrów technologicznych procesu oczyszczania i mieściły się w zakresie od 64,4% do 90,7% [7].

3.3. Zmiany pH

W serii WKM stabilne wartości pH, mieszczące się w zakresie od $6,93 \pm 0,07$ do $7,19 \pm 0,03$, obserwowano w wariantach W1-W4. Zwiększenie OLR do $7,0 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$, skutkowało dynamicznym spadkiem pH do poziomu $6,26 \pm 0,17$ (rys. 13). Reaktory wyposażone w WMO okazały



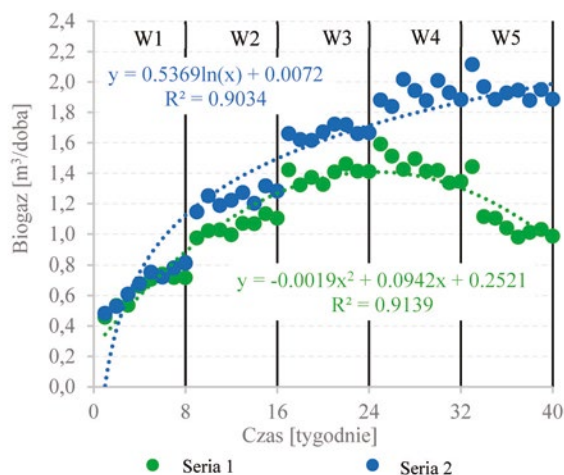
Rys. 13. Zmiany pH w reaktorach beztlenowych w czasie trwania eksperymentu

Fig. 13. Changes in pH in the anaerobic reactors throughout the experiment

się bardziej odporne na wzrost OLR, czego dowodem jest utrzymanie pH bliskie obojętnemu we wszystkich testowanych wariantach technologicznych. Parametr ten zawierał się w wąskich granicach od $6,98 \pm 0,06$ w W5 do $7,17 \pm 0,06$ w W1 (rys. 13). Sukcesywne zwiększanie OLR, w zakresie od $4,0 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$ do $7,0 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$, powodowało systematyczne obniżanie średnich wartości pH, jednak obserwowane różnice nie były istotne statystycznie.

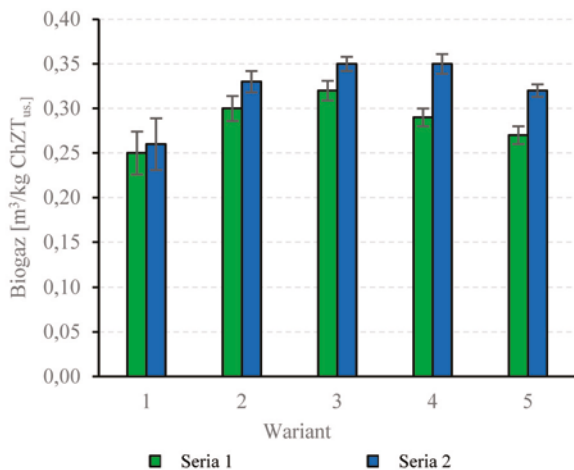
3.4. Produkcja biogazu i metanu

Zastosowane wypełnienia reaktorów beztlenowych, różne wartości OLR i HRT oraz kształtowane warunki środowiskowe miało bezpośredni wpływ na efektywność produkcji biogazu. We wszystkich wariantach eksperymentu wyższą wydajność fermentacji obserwowano w reaktorach WMO, gdzie ilość biogazu rosła od $0,67 \pm 0,12 \text{ m}^3/\text{doba}$ w W1 do $1,92 \pm 0,06 \text{ m}^3/\text{doba}$ w W4 (rys. 14). Zastosowanie najwyższego OLR na poziomie $7,0 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$ nie wpłynęło istotnie na zmianę wydajności produkcji biogazu, która wyniosła $1,94 \pm 0,08 \text{ m}^3/\text{doba}$ (rys. 14). W serii WMO wyrównana była również jednostkowa produkcja biogazu przypadająca na usunięty ładunek związków organicznych. Mieściła się ona w zakresie od $0,26 \pm 0,03 \text{ m}^3/\text{kg ChZT}_{us}$ w V1 do $0,35 \pm 0,01 \text{ m}^3/\text{kg ChZT}_{us}$ w V4 (rys. 15). Reaktory wyposażone w WKM charakteryzowały się istotnie niższą efektywnością produkcji biogazu. Najwyższą jednostkową wydajność, która wynosiła $0,32 \pm 0,01 \text{ m}^3/\text{kg ChZT}_{us}$, obserwowano w W3 (rys. 14), natomiast najwyższy dobowy uzysk biogazu na poziomie $1,44 \pm 0,09 \text{ m}^3/\text{doba}$ zanotowano w W4 (rys. 15). W S1, istotny spadek procesu fermentacji stwierdzono, gdy OLR podniesiono do poziomu $7,0 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$. W tym wariantcie uzyskano $0,27 \pm 0,01 \text{ m}^3/\text{kg ChZT}_{us}$ (rys. 15) oraz $1,09 \pm 0,15 \text{ m}^3/\text{doba}$ (rys. 14). W badaniach *Dębowski* *et al.* [9] maksymalna wydajność produkcji biogazu w reaktorze beztlenowym z wypełnieniem magnetoaktywnym, oczyszczającym symulowane ścieki mleczarskie, wynosiła $0,31 \text{ m}^3/\text{kg ChZT}_{us}$ dla OLR $6,0 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$. W tym przypadku również stwierdzono zależność ilości biogazu od stosowanego OLR w analizowanych wariantach OLR od $5,0 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$ do $10 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$. Przy OLR w zakresie od $5,0$ do $7,0 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$, wydajność biogazu osiągnęła około $0,30 \text{ m}^3/\text{kg ChZT}_{us}$. Znaczący spadek produkcji biogazu odnotowano, gdy reaktor MA-HAB był eksploatowany przy OLR większym niż $8,0 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$, osiągając najniższą produkcję biogazu przy OLR na poziomie $10 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$, wynoszącą jedynie $0,12 \text{ m}^3/\text{kg ChZT}_{us}$. W innych pracach udowodniono wpływ aktywnego wypełnienia na produkcję biogazu z modelowych ścieków mleczarskich. Zastosowanie aktywnego wypełnienia zapewniło wyższe efekty w analizowanym zakresie ChZT od $4,0 \text{ kg ChZT/m}^3$ do $6,0 \text{ kg ChZT/m}^3$. Stwierdzono także, iż rodzaj zastosowanego aktywnego wypełnienia nie wpływa na wydajność produkcji biogazu [36].



Rys. 14. Zmiany wydajności produkcji biogazu w czasie trwania eksperymentu

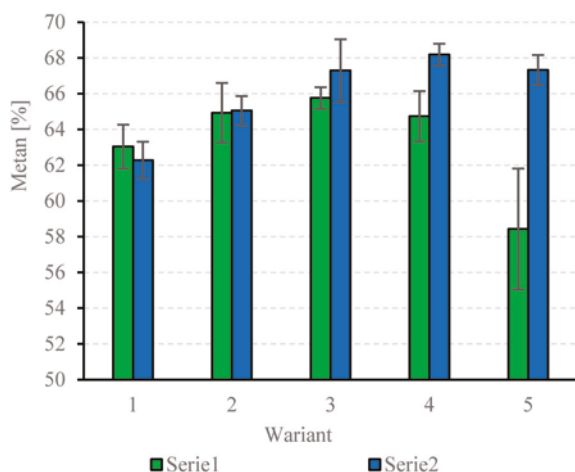
Fig. 14. Changes in biogas production throughout the experiment



Rys. 15. Średnie wydajności produkcji biogazu w kolejnych wariantach eksperymentu

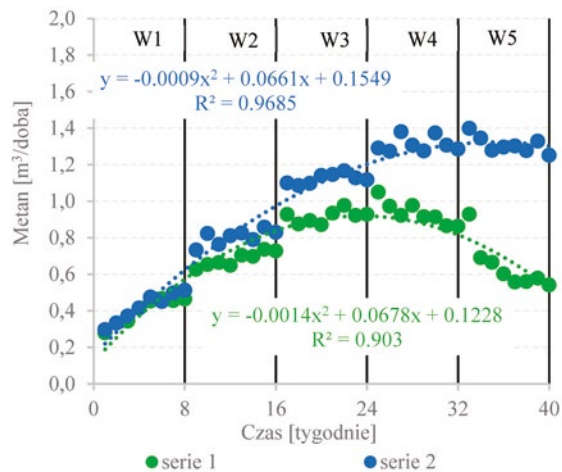
Fig. 15. Average specific biogas yields across experimental variants

Stosowane OLR, w zakresie od 3,0 kgChZT/m³·d do 5,0 kgChZT/m³·d, pozwoliło na uzyskanie analogicznej zawartości CH₄ w biogazie, niezależnie od stosowanego wypełnienia reaktorów beztlenowych. W serii WKM obserwowano wartości mieszczące się w zakresie od 63,0±1,2% w W1 do 65,8±0,6% w W3, natomiast w serii 2 z WMO uzyskano od 62,3±1,0% w W1 do 67,3±1,7% w W3 (rys. 16). Istotne różnice w efektywności procesu fermentacji, charakteryzowanej zawartością CH₄ w biogazie, między seriami obserwowano w zakresie stosowanych OLR od 6,0 kgChZT/m³·d do 7,0 kgChZT/m³·d. W S1 w W4 i W5 uzyskano kolejno 64,7±1,4% oraz 58,4±3,4%, natomiast w S2 zanotowano 68,2±0,6% w W4 oraz 67,3±0,8% w W5 (rys. 16). Wydajność wytwarzania biogazu oraz zawartość CH₄ miało bezpośredni wpływ na dobowe uzyski metanu. We wszystkich wariantach eksperymentu, poza W1 (okres wpracowania reaktorów), stwierdzono istotnie wyższe dobowe ilości CH₄ w serii z WMO. Obserwowane wartości mieściły się w zakresie od 0,80±0,04 m³/doba w W2 do 1,31±0,04 m³/doba w W4 i W5 (rys. 17). W serii z WKM było to od 0,64±0,13 m³/doba w W5 do 0,93±0,06 m³/doba w W4 (rys. 17). Zawartość CH₄ w innych badaniach, dotyczących beztlenowego oczyszczania ścieków mleczarskich wskazują, iż możliwa do uzyskania zawartość metanu w biogazie waha się w zakresie od 25,8 do 83,8% [35]. Na wartość tego parametru ma wpływ wiele czynników, w tym rodzaj reaktora, zastosowane technologiczne parametry procesu,



Rys. 16. Średnia zawartość CH₄ w kolejnych wariantach eksperymentu

Fig. 16. Average CH₄ content across experimental variants



Rys. 17. Dobowa produkcja CH₄ w czasie trwania eksperymentu

Fig. 17. Daily CH₄ yields throughout the experiment

a także charakterystyka ścieków [12]. To właśnie reaktory z wypełnieniem pozwalały na uzyskanie do 83,8% CH₄ w biogazie, co udowadnia pracę badawczą prowadzoną przez Zielińską i in. [35].

4. Wnioski

Badania wykazały, iż zastosowanie WMO pozwoliło na osiągnięcie wysokiej efektywności usuwania ChZT, mieszczącej się w zakresie od 95,2±0,3% do 86,1±2,6%. Obserwowano stabilną pracę reaktora WMO również w zakresie najwyższych testowanych wartości OLR (7,0 kg ChZT/m³·d), które powodowały załamanie procesu w reaktorze z WKM i spadek sprawności usuwania ChZT do 57,2±5,9%.

Nie stwierdzono istotnego wpływu zastosowanych rozwiązań technologicznych na usuwanie związków azotu ze ścieków mleczarskich. Niezależnie od wypełnienia oraz OLR, sprawność mieściła się w zakresie od 9,6±1,0% do 12,6±1,3%. Zastosowanie WMO pozwoliło natomiast na wydajniejsze usuwanie fosforu. Notowana sprawność wynosiła od 22,1±3,5% do 26,9±4,6%, w zależności od OLR. W przypadku reaktorów beztlenowych, wyposażonych w WKM, obserwowano niską wydajność usuwania związków P_{og}, która mieściła się w wąskim zakresie od 3,6±1,4% do 5,7±2,2%.

Reaktory wyposażone w WMO okazały się bardziej odporne na wzrost OLR, czego dowodem jest utrzymanie pH bliskie obojętnemu we wszystkich testowanych wariantach technologicznych. Rosnące w kolejnych wariantach OLR i coraz krótszy HRT miały natomiast wpływ na spadek pH w reaktorze z WKM. We wszystkich wariantach eksperymentu, wyższą wydajność fermentacji obserwowano w reaktorach WMO, gdzie ilość biogazu wynosiła od 0,67±0,12 m³/doba do 1,94±0,08 m³/doba, w zależności od stosowanego OLR. Reaktory z WMO charakteryzowały się wyższą zawartością metanu w biogazie w zakresie dwóch najwyższych wartości OLR, wynoszącą kolejno 68,2±0,6% oraz 67,3±0,8%.

LITERATURA

- [1] Ai Sijia, Hongyu Liu, Mengjie Wu, Guangming Zeng, Chunping Yang. 2018. "Roles of Acid-Producing Bacteria in Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge". *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 12(6): 1–11. <https://doi.org/10.1007/S11783-018-1050-Y>.
- [2] Akhilar Afifi, Felipe Guilayn, Michel Torrijos, Audrey Battimelli, Abd Halim Shamsuddin, Hélène Carrère. 2021. "Correlations between the Composition of Liquid Fraction of Full-Scale Digestates and Process Conditions". *Energies*. 14(4): 971. <https://doi.org/10.3390/EN14040971>.
- [3] Ashraf Adil, Racchana Ramamurthy, Eldon r. Rene. 2021. "Wastewater Treatment and Resource Recovery Technologies in the Brewery Industry: Current

- Trends and Emerging Practices". *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 47: 101432. <https://doi.org/10.1016/J.SETA.2021.101432>.
- [4] Aziz Asad, Farrukh Basheer, Ashish Sengar, Irfanullah, Saif Ullah Khan, Izharul Haq Farooqi. 2019. "Biological Wastewater Treatment (Anaerobic-Aerobic) Technologies for Safe Discharge of Treated Slaughterhouse and Meat Processing Wastewater". *Science of The Total Environment*. 686: 681–708. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.05.295>.
- [5] Chuda Aleksandra, Krzysztof Ziemiński. 2021. "Challenges in Treatment of Digestate Liquid Fraction from Biogas Plant. Performance of Nitrogen Removal and Microbial Activity in Activated Sludge Process". *Energies*. 14(21): 7321. <https://doi.org/10.3390/EN14217321>.
- [6] Cristina G., E. Camelin, S. Fraterrigo Garofalo, F. Salomone, M. Pugliese, M. L. Gullino, T. Tommasi, D. Fino. 2022. "Time-Based Evaluation of Bioavailable Phosphorus in a Calcareous Soil after the Application of Anaerobically Digested Sewage Sludge". *Biomass Conversion and Biorefinery*. 1: 1–13. <https://doi.org/10.1007/S13399-022-02315-5/FIGURES/7>.
- [7] Dębowski Marcin, Marcin Zieliński, Joanna Kazimierowicz. 2022. "Anaerobic Reactor Filling for Phosphorus Removal by Metal Dissolution Method". *Materials*. 15(6): 2263. <https://doi.org/10.3390/MA15062263>.
- [8] Dębowski Marcin, Marcin Zieliński, Marta Kisielewska, Joanna Kazimierowicz. 2020. "Evaluation of Anaerobic Digestion of Dairy Wastewater in an Innovative Multi-Section Horizontal Flow Reactor". *Energies*. 13(9): 2392. <https://doi.org/10.3390/EN13092392>.
- [9] Dębowski Marcin, Marcin Zieliński, Marta Kisielewska, Mirosław Krzemieniewski, Monika Makowska, Marian Grądkowski, Aneta Tor-Świątek. 2018. "Simulated Dairy Wastewater Treatment In A Pilot Plant Scale Magneto-Active Hybrid Anaerobic Biofilm Reactor (MA-HABR)". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 35(2): 553–62. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180352S20170036>.
- [10] Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2020. "Dairy Market Review, March, 2020". <http://www.fao.org/3/ca8341en/CA8341EN.pdf>.
- [11] Ji Siping, Wuyi Ma, Qianwen Wei, Weishi Zhang, Fengzhi Jiang, Jing Chen. 2020. "Integrated ABR and UASB System for Dairy Wastewater Treatment: Engineering Design and Practice". *Science of The Total Environment*. 749: 142267. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.142267>.
- [12] Jiao Chengfan, Yisong Hu, Xiaoling Zhang, Ruosong Jing, Ting Zeng, Rong Chen, Yu-You Li. 2022. "Process Characteristics and Energy Self-Sufficient Operation of a Low-Fouling Anaerobic Dynamic Membrane Bioreactor for up-Concentrated Municipal Wastewater Treatment". *Science of The Total Environment*. 843: 156992. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.156992>.
- [13] Karolinczak Beata, Wojciech Dąbrowski, Radosław Żyłka. 2021. "Evaluation of Dairy Wastewater Treatment Systems Using Carbon Footprint Analysis". *Energies*. 14(17): 5366. <https://doi.org/10.3390/EN14175366>.
- [14] Kaur Navneet. 2021. "Different Treatment Techniques of Dairy Wastewater". *Groundwater for Sustainable Development*. 14: 100640. <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2021.100640>.
- [15] Kisielewska Marta, Marcin Zieliński, Marcin Dębowski, Joanna Kazimierowicz, Zdzisława Romanowska-Duda, Magda Dudek. 2020. "Effectiveness of Scenedesmus Sp. Biomass Grow and Nutrients Removal from Liquid Phase of Digestates". *Energies*. 13(6): 1432. <https://doi.org/10.3390/EN13061432>.
- [16] Kong Zhe, Jiang Wu, Chao Rong, Tianjie Wang, Lu Li, Zibin Luo, Jiayuan Ji, et al. 2021. "Large Pilot-Scale Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor for the Treatment of Municipal Wastewater and Biogas Production at 25 °C". *Bioresour. Technol.* 319: 124123. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.124123>.
- [17] Kundu K., I. Bergmann, S. Hahnke, M. Klocke, S. Sharma, T. r. Sreerishnan. 2013. "Carbon Source — A Strong Determinant of Microbial Community Structure and Performance of an Anaerobic Reactor". *Journal of Biotechnology*. 168(4): 616–24. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOTECH.2013.08.023>.
- [18] Lee Hyung Sool, Youneng Tang, Bruce E. Rittmann, He Ping Zhao. 2018. "Anaerobic Oxidation of Methane Coupled to Denitrification: Fundamentals, Challenges, and Potential". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 48(19–21): 1067–93. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1503927>.
- [19] Li Lin, Heliang Pang, Junguo He, Jie Zhang. 2019. "Characterization of Phosphorus Species Distribution in Waste Activated Sludge after Anaerobic Digestion and Chemical Precipitation with Fe³⁺ and Mg²⁺". *Chemical Engineering Journal*. 373: 1279–85. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.05.146>.
- [20] Lin Richen, Jun Cheng, Zongbo Yang, Lingkan Ding, Jiabei Zhang, Junhu Zhou, Kefa Cen. 2016. "Enhanced Energy Recovery from Cassava Ethanol Wastewater through Sequential Dark Hydrogen, Photo Hydrogen and Methane Fermentation Combined with Ammonium Removal". *Bioresour. Technol.* 214: 686–91. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.05.037>.
- [21] Liu Xuyan, Hong Yang, Jiang Chang, Yongsheng Bai, Luyuan Shi, Bojun Su, Jun Han, Duo Liang. 2022. "Re-Hydrolysis Characteristics of Alkaline Fermentation Liquid from Waste Activated Sludge: Feasibility as a Carbon Source for Nitrogen Removal". *Process Safety and Environmental Protection*. 165: 230–40. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2022.06.064>.
- [22] Lu Yongze, Xin Li, Yue Chen, Yongzhen Wang, Guangcan Zhu, Raymond Jianxiang Zeng. 2020. "The Indispensable Role of Assimilation in Methane Driven Nitrate Removal". *Science of The Total Environment*. 746: 141089. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.141089>.
- [23] Ma Haiyuan, Yan Guo, Yu Qin, Yu You Li. 2018. "Nutrient Recovery Technologies Integrated with Energy Recovery by Waste Biomass Anaerobic Digestion". *Bioresour. Technol.* 269: 520–31. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.08.114>.
- [24] OECD-FAO. 2020. "OECD-FAO Agricultural Outlook 2020–2029". Rome, Italy.
- [25] Preisner M., E. Neverova-Dziopak, Z. Kowalewski. 2020. "Analysis of Eutrophication Potential of Municipal Wastewater". *Water Science and Technology*. 81(9): 1994–2003. <https://doi.org/10.2166/WST.2020.254>.
- [26] Purushothaman K, H.M. Jena. 2020. "Biological Treatment of Synthetic Dairy Wastewater in FBBR". *J. Indian Chem. Soc.* 97(12b): 2847–53.
- [27] Sathya K., K. Nagarajan, G. Carlin Geor Malar, S. Rajalakshmi, P. Raja Lakshmi. 2022. "A Comprehensive Review on Comparison among Effluent Treatment Methods and Modern Methods of Treatment of Industrial Wastewater Effluent from Different Sources". *Applied Water Science*. 12(4): 1–27. <https://doi.org/10.1007/S13201-022-01594-7>.
- [28] Sinha Surbhi, Abhinav Srivastava, Tithi Mehrotra, Rachana Singh. 2019. "A Review on the Dairy Industry Waste Water Characteristics, Its Impact on Environment and Treatment Possibilities". *Emerging Issues in Ecology and Environmental Science*. 73–84. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99398-0_6/COVER/.
- [29] Sperling Marcos von, Paulo G. S. Almeida, Thiago Bressani-Ribeiro, Carlos A. L. Chernicharo. 2019. "Post-Treatment of Anaerobic Effluents". *Anaerobic Reactors for Sewage Treatment: Design, Construction and Operation*: 275–338. https://doi.org/10.2166/9781780409238_0275.
- [30] Szwarc Karolina, Dawid Szwarc, Marcin Zieliński. 2020. "Removal of Biogenic Compounds from the Post-Fermentation Effluent in a Culture of *Chlorella vulgaris*". *Environmental Science and Pollution Research*. 27(1): 111–17. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-05162-6/FIGURES/4>.
- [31] Toyama Tadashi, Tsubasa Hanaoka, Yasuhiro Tanaka, Masaaki Morikawa, Kazuhiro Mori. 2018. "Comprehensive Evaluation of Nitrogen Removal Rate and Biomass, Ethanol, and Methane Production Yields by Combination of Four Major Duckweeds and Three Types of Wastewater Effluent". *Bioresour. Technol.* 250: 464–73. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.11.054>.
- [32] Zhang Meijia, Kam Tin Leung, Hongjun Lin, Baoqiang Liao. 2021. "Effects of Solids Retention Time on the Biological Performance of a Novel Microalgal-Bacterial Membrane Photobioreactor for Industrial Wastewater Treatment". *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9(4): 105500. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105500>.
- [33] Zhao Shunan, Ping Li, Hongli Fang, Liuying Song, Dunjie Li, Rutao Liu, Qigui Niu. 2020. "Enhancement Methane Fermentation of *Enteromorpha Prolifera* Waste by *Saccharomyces Cerevisiae*: Batch Kinetic Investigation, Dissolved Organic Matter Characterization, and Synergistic Mechanism". *Environmental Science and Pollution Research*. 27(14): 16254–67. <https://doi.org/10.1007/S11356-020-08013-X/FIGURES/6>.
- [34] Zhen Xiaofei, Miao Luo, Zhenggui Li, Zhimin Lin, Yongheng Zhang, Lei Feng, Jian kang. 2022. "The Sustainable Utilization of Anaerobic Digestion Effluents Treating in Suspended Filler Algae Assisted Systems". *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 53: 102354. <https://doi.org/10.1016/J.SETA.2022.102354>.
- [35] Zielińska Magdalena, Marcin Zieliński, Marcin Dębowski. 2017. "Organic Compounds and Phosphorus Removal from Dairy Wastewater by Biofilm on Iron-Containing Supports". *Journal of Environmental Engineering* 144(1): 04017087. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001309](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001309).
- [36] Zieliński Marcin, Marcin Dębowski, Mirosław Krzemieniewski, Andrzej Brudniak, Marta Kisielewska. 2016. "Possibility of Improving Technological Effectiveness of Dairy Wastewater Treatment through Application of Active Fillings and Microwave Radiation". *Химия и Технология Воды* 38(6): 618–27. <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/160860>.