

EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA ZWIĄZKÓW AZOTU I FOSFORU ZE ŚCIEKÓW MLECZARSKICH W REAKTORZE BEZTLENOWYM Z KLATKOWYM SYSTEMEM MIESZANIA

Anna Hajduk¹, Marcin Dębowski¹, Marcin Zieliński¹, Agnieszka Ligus¹

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Wydział Nauk o Środowisku, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117a, 10-720 Olsztyn, e-mail: anna.hajduk@uwm.edu.pl, marcin.debowski@uwm.edu.pl, marcin.zielinski@uwm.edu.pl

STRESZCZENIE

Alternatywą dla tlenowych systemów oczyszczania ścieków są reaktory beztlenowe. Projektując je zwraca się uwagę na odpowiednie wypełnienie, systemy pompowe, czy systemy mieszania umożliwiające zmniejszenie ograniczeń technologicznych, które przyczyniają się do poprawy efektów końcowych takich jak, ilość i jakość powstającego biogazu oraz jakość ścieków oczyszczonych. Prezentowane badania dotyczyły oceny efektywności usuwania związków biogenych z syntetycznych ścieków mleczarskich za pomocą innowacyjnego reaktora beztlenowego wyposażonego w mieszadło klatkowe. Efektywność usuwania związków organicznych w wykonanych badaniach wynosiła od 96,25% do 99,03%. Stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych kształtowało się na poziomie od $148,36 \pm 0$ mg N/dm³ do $593,42 \pm 94,92$ mg N/dm³, a w oczyszczonych od $21,66 \pm 19,71$ mg N/dm³ do $28,73 \pm 0,4$ mg N/dm³. Stężenie fosforu ogólnego w ściekach surowych kształtowało się na poziomie od 110 ± 0 mg P/dm³ do $441,16 \pm 19,83$ mg P/dm³, a w oczyszczonych od $16,49 \pm 16,13$ mg P/dm³ do $354 \pm 14,18$ mg P/dm³. Zawartość metanu w wytwarzanym biogazie kształtowała się na poziomie od 0,0413 dm³ na 1g ChZT wprowadzonego do 0,4367 dm³ na 1g ChZT wprowadzonego.

Słowa kluczowe: fermentacja metanowa, reaktory beztlenowe, stopień usunięcia, azot ogólny, fosfor ogólny, ścieki mleczarskie.

REMOVAL EFFICIENCY OF NITROGEN AND PHOSPHORUS FROM DAIRY WASTEWATER ANAEROBIC REACTOR WITH CAGE MIXING SYSTEM

ABSTRACT

An alternative to aerobic wastewater treatment systems are anaerobic reactors. When designing anaerobic reactors attention is paid to the appropriate filling, pumping systems, or mixing systems, enabling the reduction of technological limitations, which contribute to the improvement of end effects such as, quantity and quality of the resulting biogas and the quality of treated wastewater. Described experiment related to researches on the evaluation of the efficiency of removing contaminations from synthetic dairy waste water using anaerobic reactor equipped with an innovative mixing system. The efficiency of removal of organic compounds made studies ranged from 96.25% to 99.03%. The concentration of total nitrogen in raw wastewater was at a level of $148,36 \pm 0$ mg N/dm³ to $593,42 \pm 94,92$ mg N/dm³, and treated wastewater from $21,66 \pm 19,71$ mg N/dm³ to $28,73 \pm 0.4$ mg N/dm³. The concentration of total phosphorus in raw wastewater was at a level of 110 ± 0 mg P/dm³ to $441,16 \pm 19,83$ mg P/dm³, and treated wastewater from $16,49 \pm 16,13$ mg P/dm³ to $354 \pm 14,18$ mg P/dm³. The methane content of the biogas produced was at a level of from 0.0413 dm³ per 1 g COD introduced to 0.4367 dm³ per 1 g COD introduced.

Keywords: anaerobic digestion, anaerobic reactors, removal efficiency, total nitrogen, total phosphorus, dairy wastewater

WPROWADZENIE

Zaostrzające się przepisy w stosunku do jakości ścieków oczyszczonych, odprowadzanych z oczyszczalni ścieków, wymuszają konieczność poszukiwania innowacyjnych metod oczyszczania, zarówno pod względem technologicznym, jak i ekonomicznym [Grala i in. 2010].

Obecnie rozwijające się technologie oczyszczania ścieków oparte są m.in. na systemach beztlenowych przyjaznych środowisku. Zastosowanie tego typu rozwiązań zapewnia niski przyrost biomasy mikroorganizmów, niższą w porównaniu z systemami tlenowymi energochłonność, jak również pozwala na oczyszczanie ścieków o wysokim ładunku związków organicznych (zanieczyszczenia rzędu $2\text{--}30\text{ kg ChZT/m}^3\cdot\text{d}^{-1}$). Projektując reaktory beztlenowe zwraca się uwagę na odpowiednie wypełnienie, systemy pompowe czy systemy mieszania umożliwiające zmniejszenie ograniczeń technologicznych, które przyczyniają się do poprawy efektów końcowych, takich jak ilość i jakość powstającego biogazu oraz jakość ścieków oczyszczonych [Michalska i in., Yongguang i in. 2011].

Ścieki mleczarskie, ze względu na specyficzny skład, wymagają szczególnych metod oczyszczania. W przypadku tego rodzaju ścieków najlepszym rozwiązaniem jest wykorzystanie procesów beztlenowych – fermentacji metanowej. Zastosowanie tego procesu wiąże się z produkcją gazu pofermentacyjnego, który stanowi alternatywne źródło energii. Wybór i konstrukcja reaktora zastosowanego w procesie fermentacji zależy od składu ścieków [Grala i in. 2010, Jarosz-Rajczyk 2008].

Zawartość w ściekach mleczarskich laktozy, białka oraz tłuszczów decyduje o dużym ładunku związków organicznych. W warunkach beztlenowych białka rozkładają się głównie do amoniaku i aminokwasów. Znacznie lepszą podatnością na rozkład charakteryzują się węglowodory (laktoza rozkłada się do kwasu propionowego, etanolu i octanu). Z kolei biodegradowalność tłuszczów wydaje się być utrudniona ze względu na ich niską podatność na rozkład. Powstający z lipidów glicerol nie wpływa hamująco na proces fermentacji metanowej w przeciwieństwie do długołańcuchowych kwasów tłuszczowych, które mają szkodliwy wpływ głównie na bakterie metanogenne [Perle i in. 1995]. Kolejną cechą ścieków mleczarskich jest zawartość związków azotu i fosforu, których nie można efektywnie usunąć

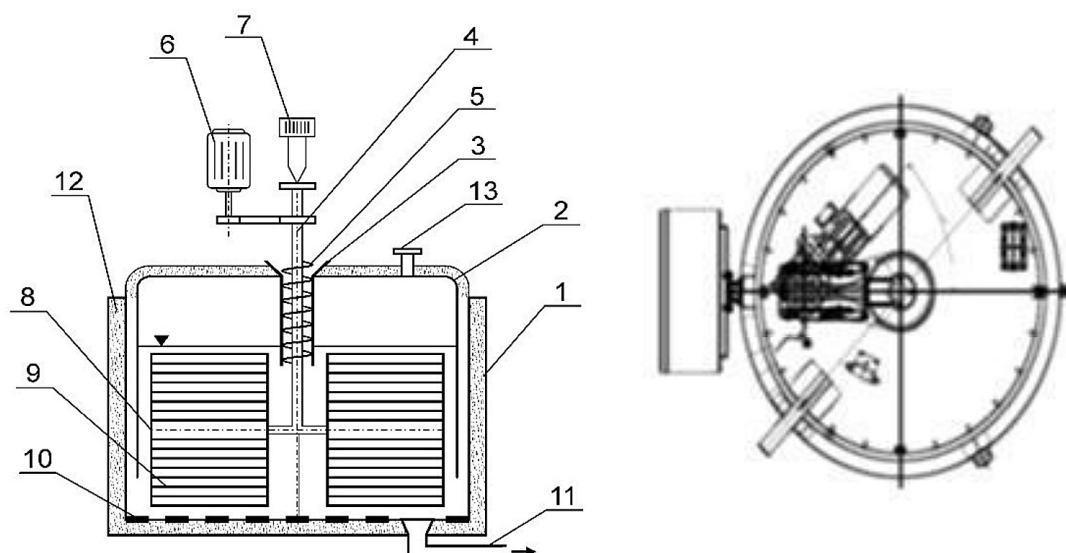
metodami beztlenowymi. Związane jest to m.in. z dostępnością węgla organicznego dla procesów denitryfikacji.

Badania z użyciem prototypowego reaktora beztlenowego z klatkowym systemem mieszania prowadzono z zastosowaniem modelowych ścieków mleczarskich. Celem badań było określenie efektywności procesu usuwania azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego w reaktorze oraz określenie efektywności produkcji biogazu i jego składu.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Prace badawcze nad efektywnością biodegradacji zanieczyszczeń zawartych w modelowych roztworach serwatki kwaśnej, przeprowadzono w reaktorze eksploatowanym w skali laboratoryjnej. Stanowisko badawcze składało się z beztlenowego reaktora z klatkowym systemem mieszania zastrzeżonego patentem (P. 391339 – Dębowski M., Krzemieniewski M., Zieliński M., Urządzenie do prowadzenia procesu fermentacji metanowej materiałów organicznych, 2013). Zastosowanym kryterium podziału eksperymentu na serie było obciążenie reaktora ładunkiem związków organicznych.

Reaktor (rys. 1) składał się ze zbiornika (1) i pokrywy (2). Oś pokrywy (2) zawierała otwarty kanał (3) nie dochodzący do dna komory (1), fragment kanału częściowo rozszerzał się ku górze wystawał ponad pokrywę (2). W osi kanału (3), który stanowiła podajnik ścieków, umieszczony był wał (4) ze ślimakiem (5), połączonym z motoreduktorem (6) wprowadzającym wał w ruch obrotowy oraz generator ultradźwiękowy (7). Wał (4) poniżej ślimaka (5) złączony był z dwoma wałami klatkowymi o średnicy 35 cm (8), które były wykonane ze stalowych prętów (9) o średnicy 0,5 cm, w taki sposób, że walce klatkowe (8) wykonywały obrót wokół osi zbiornika (1) od 0,2–6 obrotów/min oraz obrót wokół własnej osi o prędkości obrotowej wynikającej z prędkości wokół osi zbiornika (1). Górna powierzchnia klatkowego walca (8) sięga poziomu osadów znajdujących się w zbiorniku (1). Na powierzchni dna komory (1) znajdował się wymiennik ciepła (10), który miał za zadanie utrzymać wewnątrz zbiornika (1) temperaturę cieczy fermentacyjnej w zakresie od 30–60 °C. Na dnie zbiornika (1) umieszczony był przewód spustowy (11) zakończony zaworem. Cały zbiornik (1) pokryty był warstwą izolacji termicznej (12). Na



Rys. 1. Schemat beztlenowego reaktora z mieszadłem klatkowym [Zieliński i in. 2012]

Fig. 1. Construction anaerobic reactor with cage mixing system

pokrywie, w górnej powierzchni (2) znajdował się przewód gazowy (13), który był zakończony zaworem oraz miernikiem gazu, który podawał chwilową oraz całkowitą ilość przepływającego biogazu. Urządzenie charakteryzują następujące parametry: średnica wewnętrzna reaktora – 1,2 m, wysokość ścian – 4,1 m, objętość całkowita komory – 339 dm³, objętość czynna, wypełniona osadem beztlenowym i ściekami – 170 dm³

Osad beztlenowy wykorzystywany do zaszczerpienia eksploatowanego reaktora pozyskano z zamkniętej komory fermentacyjnej eksploatowanej na terenie miejskiej oczyszczalni ścieków Łyna w Olsztynie. W tabeli 1 przedstawiono podstawowe parametry osadu:

Ścieki użyte w badaniach przygotowywano ze sproszkowanej serwatki kwaśnej roztworzonej w wodzie wodociągowej. W zależności od serii testowane ścieki sporządzano z wykorzystaniem odmiennej gramatury sproszkowanej serwatki: I seria – 90,0 g/dm³, II seria – 180,0 g/dm³, III seria – 270,0 g/dm³, IV seria – 360,0 g/dm³.

Do komory reakcyjnej codziennie dozowano 1 dm³ ścieków surowych. Przed każdym dozowaniem ścieków surowych odprowadzano ścieki wprowadzone poprzedniego dnia (3 dm³ razem z biomasa) i odstawiano do sedymentacji zawieszonego w nich osadu beztlenowego na 24 h. Po sedymentacji osadu przeprowadzano dekantację cieczy nadosadowej (1 dm³). Pozostały osad (2 dm³) zwracano do reaktora wraz z kolejną dawką ścieków surowych. Czas zatrzymania wynosił 170 dni. Proces fermentacji metanowej przeprowadzano w temp. 35 °C.

Podczas badań wykonano analizy ścieków surowych i oczyszczonych, na podstawie których określono wartości następujących wskaźników: azot ogólny, fosfor ogólny oraz ChZT. Analiz dokonano wykorzystując wysokotemperaturowy termostat Hach Lange HT 200S, spektrofotometr Hach Lange DR 500 oraz gotowe zestawy kuwetowe Hach Lange (fosfor LCK 350, azot ogólny LCK 338 oraz ChZT LCK 014). W trybie ciągłym przy użyciu zainstalowanego na rektorze przepływomierza Aalborg mierzono chwilowy i sumaryczny przepływ biogazu. Skład gazu analizowano raz na dobę przed wprowadzeniem ścieków surowych ręcznym analizatorem Gas Data.

Tabela 1. Charakterystyka osadu beztlenowego stosowanego w badaniach

Table 1. Anaerobic sludge characteristics of the test

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
Sucha masa	[%]	3,81±0,21
Sucha masa organiczna	[% s.m.]	68,46±2,53
Sucha masa mineralna	[% s.m.]	31,54±2,53
Azot całkowity	[mg/g s.m.]	33,08±3,35
Fosfor całkowity	[mg/g s.m.]	1,66±0,23
TC	[mg/g s.m.]	309,05±28,37
TOC	[mg/g s.m.]	199,42±34,29
Stosunek C:N	–	9,34±0,08
pH	–	7,21±0,32
Białko	[% s.m.]	20,67±2,77
Tłuszcze	[% s.m.]	3,12±0,51
Cukry	[% s.m.]	1,57±0,36

Tabela 2. Właściwości fizyko-chemiczne serwatki kwaśnej w proszku**Table 2.** Physicochemical properties of acid whey powder

Seria – dawka serwatki	Parametr	Wartość	Jednostka	Obciążenie reaktora	Jednostka
I – 90 [g/dm ³]	ChZT	27,82±1,088	[g O ₂ /d]	0,50±0,005	[g O ₂ /dm ³ ·d]
	Nog	0,148±0,00	[g N/d]	0,0039±0,0006	[g N/dm ³ ·d]
	Pog	0,110±0,00	[g P/d]	0,0019±0,0004	[g P/dm ³ ·d]
	pH	6,93±0,19	–	–	–
II – 180 [g/dm ³]	ChZT	55,65±2,177	[g O ₂ /d]	1,00±0,01	[g O ₂ /dm ³ ·d]
	Nog	0,296±0,003	[g N/d]	0,0079±0,0008	[g N/dm ³ ·d]
	Pog	0,221±0,022	[g P/d]	0,0039±0,0006	[g P/dm ³ ·d]
	pH	6,93±0,19	–	–	–
III – 270 [g/dm ³]	ChZT	83,47±3,266	[g O ₂ /d]	1,5±0,23	[g O ₂ /dm ³ ·d]
	Nog	0,445±0,293	[g N/d]	0,0128±0,0002	[g N/dm ³ ·d]
	Pog	0,331±0,036	[g P/d]	0,0058±0,0009	[g P/dm ³ ·d]
	pH	6,93±0,19	–	–	–
IV – 360 [g/dm ³]	ChZT	111,3±4,355	[g O ₂ /d]	2,00±0,19	[g O ₂ /dm ³ ·d]
	Nog	0,593±0,094	[g N/d]	0,0158±0,0019	[g N/dm ³ ·d]
	Pog	0,441±0,019	[g P/d]	0,0078±0,00	[g P/dm ³ ·d]
	pH	6,93±0,19	–	–	–

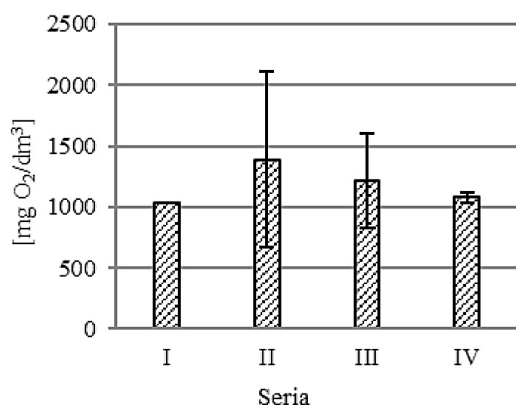
Codziennie odnotowywano wartości temperatury występującej wewnątrz reaktora stosując cztero-kanałowy miernik temperatury Hanna. Do pomiarów wartości pH ścieków stosowano metodę potencjometryczną.

WYNIKI BADAŃ

Analizę statystyczną otrzymanych wyników badań wykonano w oparciu o program STATISTICA 10.0 PL. W celu zbadania hipotezy dotyczącej rozkładu każdej zmiennej przeprowadzono test Shapiro-Wilka. Aby stwierdzić istotność różnic pomiędzy zmiennymi przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA, gdzie zmienną grupującą było obciążenie reaktora ładunkiem związków organicznych, natomiast zmiennymi zależnymi były wartości: N_{og} oraz P_{og} . Aby sprawdzić istotność różnic między zmiennymi, zastosowano test rozsądnej istotnej różnicy RIR-Tukeya.

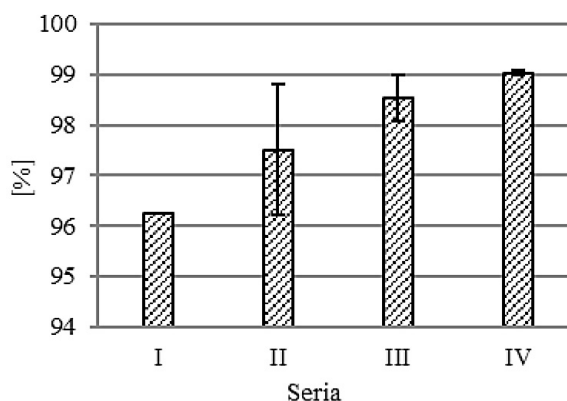
Efektywność usuwania związków organicznych w wykonanych badaniach wynosiła od 96,25% do 99,03% w zależności od serii. Najwyższą efektywność usuwania odnotowano w serii IV, natomiast najniższą w serii I. Efektywność oczyszczania ścieków w serii II – 97,51% i III – 98,54% statystycznie nie różni się. Istotne różnice można natomiast zaobserwować między serią I i II, I i III, a także I i IV.

Patil i in. przeprowadzili badania wykorzystując dwa reaktory beztlenowe z przepływem wznoszącym, z wypełnieniem z kawałków tworzywa sztucznego. W reaktorze pierwszym zachodziła hydroliza, acidogeneza i acetogeneza, natomiast w reaktorze drugim – metanogeneza. Substratem w badaniach była serwatka charakteryzująca się wartością ChZT 10000 mg/dm³ oraz pH ok. 6. Odpływ z układu reaktorów badano pod kątem stężenia ChZT. Przy zastosowaniu hydraulicznego czasu zatrzymania 12 dób efektywność usuwania związków organicznych ze ścieków wynosiła do 96,4% do 96,9% [Hajduk i in. 2015; Michalska i in.]. W innym doświadczeniu podjęto się próby oczyszczania ścieków mleczarskich w reaktorze UASFF. Urządzenie pracowało w temperaturze 36°C. Zastosowano dwa warianty hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków: 36 oraz 48 h. Ładunek związków organicznych zwiększano stopniowo od 7,9 do 45,4 g ChZT/dm³·d⁻¹ w końcowym etapie eksperymentu. Najwyższą efektywności usuwania ChZT wynoszącą 97,5% uzyskano przy hydraulicznym czasie zatrzymania 48 h. Granicą dla rosnącej efektywności było obciążenie reaktora ładunkiem związków organicznych – po zastosowaniu obciążenia większego niż 20 g ChZT/dm³·d⁻¹ efektywność usuwania ChZT zaczęła się obniżać [Hajduk i in. 2015; Krzemieniewski i in. 2004]. Z kolei Ergüder i in. przeprowadzili eksperyment, w którym w celu zbadania efektywności usuwania związków organicznych z serwatki



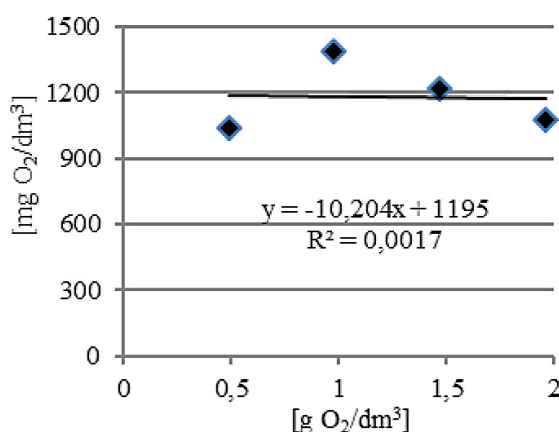
Rys. 2. Stężenie związków organicznych (ChZT) w ściekach oczyszczonych w zależności od zastosowanej serii

Fig. 2. The concentration of compounds organic (COD) of treated wastewater depending upon the series



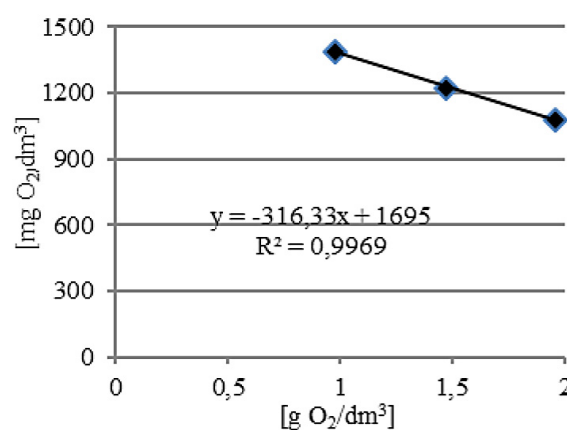
Rys. 3. Efektywność usuwania związków organicznych w zależności od zastosowanej serii [%]

Fig. 3. The removal efficiency of organic compounds depending upon the series [%]



Rys. 4. Korelacja stężenia związków organicznych (ChZT) w ściekach oczyszczonych i obciążenia reaktora ładunkiem związków organicznych

Fig. 4. Correlation of the concentration of organic compounds (COD) in the treated wastewater and the load of the reactor of organic compounds



Rys. 5. Korelacja stężenia związków organicznych (ChZT) w ściekach oczyszczonych i obciążenia reaktora ładunkiem związków z uwzględnieniem serii II-IV organicznych

Fig. 5. Correlation of concentrations of organic compounds (COD) in the treated wastewater and the load of the reactor having regard load variations of the compounds II to IV series of organic

oraz możliwości produkcji metanu z tego substratu wykorzystano beztlenowy reaktor typu UASB. W badaniach użyto serwatki charakteryzującej się wskaźnikiem wynoszącym 74500 mg O₂/dm³ oraz pH ok. 6. Wyniki eksperymentu wykazały efektywność usuwania związków organicznych ze ścieków od 91,9% do 97,0% w zależności od zastosowanego hydraulicznego czasu zatrzymania oraz wielkości obciążenia reaktora ładunkiem ChZT. Wartość pH mierzona na odpływie zamykała się w przedziale 7,5–9,0. Natomiast maksymalna produkcja metanu wyniosła 424 cm³ w przeliczeniu na 1 g wprowadzonych związków

organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT [Goblos i in. 2008; Hajduk i in. 2015]. Porównując badania innych naukowców z przedstawionymi w artykule stwierdzono, iż wyższą efektywność usuwania związków wyrażonych w ChZT osiągnięto w reaktorze beztlenowym z klatkowym systemem mieszania przy jednocześnie dłuższym czasie zatrzymania [Hajduk i in. 2015].

Wykazana w przeprowadzonych badaniach korelacja stężenia związków organicznych (ChZT) (rys.4) w ściekach oczyszczonych oraz obciążenia reaktora ładunkiem związków organicznych w seriach I-IV pokazuje, iż wartość

kwadratu współczynnika determinacji wynosiła 0,0017. Zauważono, iż niska wartość tego współczynnika powiązana jest z faktem, iż osad beztlenowy, który stanowił inokulum reaktora, pochodził z zamkniętej komory fermentacyjnej eksploatowanej na Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Olsztynie. Osady ten cechuje się wysokim uwodnieniem, wysoką zawartością związków organicznych oraz związków azotu, zróżnicowaną zawartością metali ciężkich. Dozowane ścieki mleczarskie z kolei charakteryzują się inną mikroflorą, dużą zawartością związków biogenych oraz substancji organicznych. W związku z tym faktem przypuszcza się, iż podczas badań w serii I następowała adaptacja wprowadzonej mikroflory bakteryjnej do nowego substratu, jakim były ścieki mleczarskie. Po wpracowaniu osadu beztlenowego stwierdzono bezpośredni związek pomiędzy obciążeniem reaktora ładunkiem związków organicznych a stężeniem ChZT w ściekach odpływających - wówczas współczynnik determinacji przyjął wartość 0,9969 [Hajduk i in. 2015].

Stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych kształtowało się na poziomie od $148,36 \pm 0$ mg N/dm³ (seria I) do $593,42 \pm 94,92$ mg N/dm³ (seria IV). Parametr ten wzrastał w ściekach surowych wraz ze wzrostem ilości serwatki rozpuszczonej w spreparowanych ściekach mleczarskich. Analizując otrzymane wyniki stężeń azotu ogólnego w ściekach surowych można stwierdzić, iż pomiędzy serią I a II istnieją istotne statystycznie różnice stężeń azotu ogólnego w ściekach surowych w zależności od zastosowanej serii, natomiast pomiędzy III a IV różnice te nie występują.

Stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych, w zależności od zastosowanej serii, kształtowało się na poziomie od $21,66 \pm 19,71$ mg N/dm³ (I seria eksperymentu) do $28,73 \pm 0,4$ mg N/dm³ (III seria eksperymentu). Stężenie azotu w seriach I-III wzrosło do poziomu $28,74$ mg N/dm³, natomiast w serii IV nastąpiło minimalne obniżenie jego stężenia do $27,97$ mg N/dm³. Z wykresu wynika, że zastosowana seria miała wpływ na stężenie azotu w ściekach oczyszczonych. Natomiast analiza otrzymanych wyników stężeń azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych pozwala stwierdzić, iż nie wystąpiły istotne statystycznie różnice w stężeniu azotu w ściekach oczyszczonych w zależności od zastosowanej serii eksperymentu.

Najniższą sprawność usuwania azotu ogólnego ze ścieków odnotowano w serii I (85,4%), natomiast najwyższą w serii IV eksperymentu

(95,29%). Z wykresu wynika, iż zastosowana seria miała wpływ na efektywność usuwania azotu ze ścieków. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, iż nie istnieją istotne statystycznie różnice usuwania azotu ogólnego ze ścieków w zależności od zastosowanej serii.

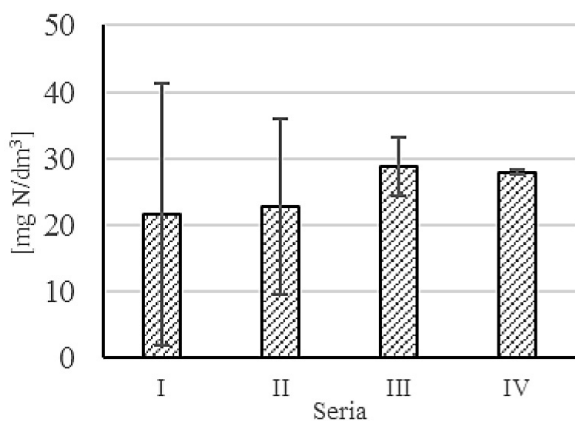
Z wyników przedstawionych na wykresie korelacji (rys. 8) stężenia azotu ogólnego oraz zastosowanej serii obciążenia reaktora ładunkiem związków organicznych wynika, że stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych zależało od zastosowanej serii eksperymentu, a współczynnik determinacji wyniósł 0,8029.

Yongguang i in. [2011] przeprowadzili badania nad usuwaniem azotu ogólnego w hybrydowym reaktorze Annamox. Średnia efektywność usuwania azotu po 335 dniach eksploatacji kształtowała się na poziomie 75% [Ren-Cun i in. 2009; Yongguang i in. 2011]. Z kolei Ren-Cun Jin i in. [2009] przeprowadzili badania nad kinetyką usuwania azotu ze ścieków w reaktorze Anammox o przepływie wznoszonym, w których najwyższą efektywność wynoszącą 98% uzyskano przy najmniejszym obciążeniu reaktora związkami biogenymi [Krzemieniecki i in. 2004; Ren-Cun i in. 2009].

W badaniach własnych uzyskano wysoką sprawność usuwania azotu ogólnego ze ścieków wynoszącą 95,29%. Wraz z kolejnym zastosowanym obciążeniem reaktora efektywność usuwania azotu ulegała zwiększeniu. Na tak wysoką efektywność miało wpływ zastosowane w reaktorze mieszadło klatkowe, które umożliwiało dokładne wymieszanie zawartości znajdującej się wewnątrz reaktora z wprowadzanym substratem.

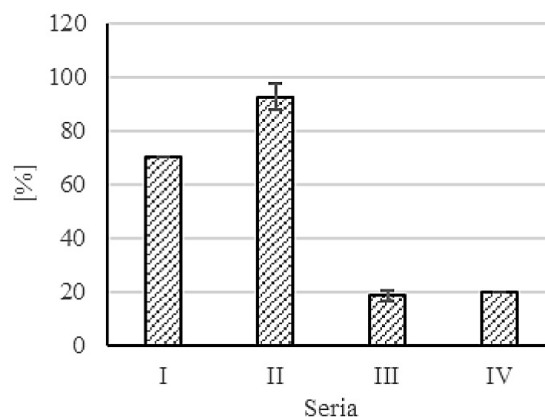
Stężenie fosforu ogólnego w ściekach surowych kształtowało się na poziomie od $110,29 \pm 0$ mgP/dm³ w serii I do $441,16 \pm 19,83$ mgP/dm³ w serii IV eksperymentu. Parametr ten wzrastał w ściekach surowych wraz ze wzrostem ilości serwatki rozpuszczonej w spreparowanych ściekach mleczarskich. Analiza otrzymanych wyników stężeń fosforu ogólnego w ściekach surowych pozwala stwierdzić, iż występują istotne statystycznie różnice pomiędzy poszczególnymi stężeniami fosforu w zależności od zastosowanego wariantu.

Stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych kształtowało się na poziomie $16,49 \pm 16,13$ mg P/dm³ w serii II eksperymentu do $354 \pm 14,18$ mgP/dm³ w serii IV eksperymentu. Analiza wyników wykazała, że nie istnieje statystycznie istotna różnica stężeń fosforu ogólnego



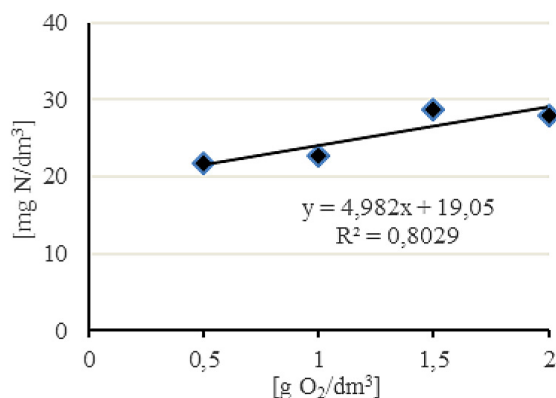
Rys. 6. Stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych w zależności od zastosowanej serii

Fig. 6. The concentration of total nitrogen in the treated wastewater depending upon the series



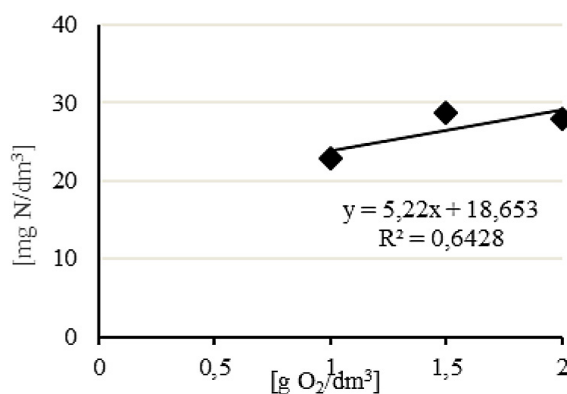
Rys. 7. Efektywność suwania azotu ogólnego w zależności od zastosowanej serii

Fig. 7. The removal efficiency of total nitrogen depending upon the series



Rys. 8. Korelacja stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych i obciążenia reaktora ładunkiem związków organicznych

Fig. 8. Correlation of total nitrogen in the treated wastewater and load of the reactor of organic compounds



Rys. 9. Korelacja azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych i obciążenia reaktora ładunkiem związków z uwzględnieniem serii II-IV organicznych

Fig. 9. Correlation of total nitrogen in the treated wastewater and load of the reactor having regard load of the compounds II-IV series of organic

nego w ściekach oczyszczonych pomiędzy serią III a IV, natomiast w seriach I i II taka różnica występuje.

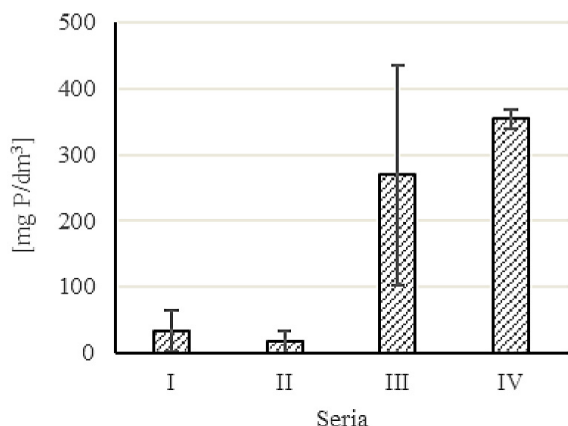
Najniższą sprawność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków zanotowano w serii III – 18,65%, natomiast najwyższą w serii II – 92,52%. Z tabeli wynika, iż zastosowana seria ma wpływ na efektywność usuwania fosforu ze ścieków, jednak analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że nie istnieją istotne statystycznie różnice usuwania fosforu ogólnego ze ścieków pomiędzy serią III a IV, natomiast pomiędzy serią I i II a III różnice te występują.

Z wyników przedstawionych na wykresie (rys. 12) korelacji stężenia fosforu ogólnego oraz zastosowanego wariantu obciążenia reaktora ładunkiem związków organicznych wynika, że

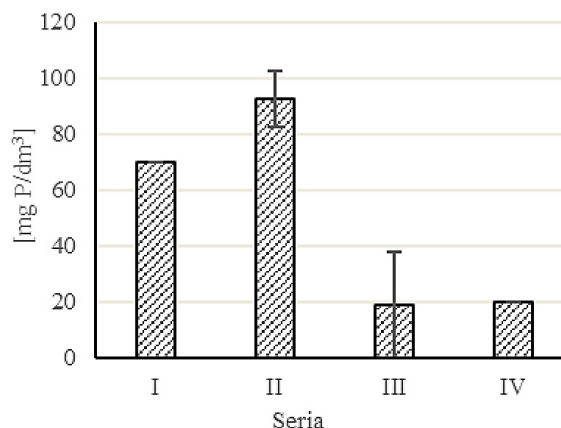
stężenia fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych jest zależne od zastosowanego wariantu eksperymentu, a współczynnik determinacji wynosi 0,8594.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono wysoką redukcję fosforu sięgającą 92,52% w II serii i była to najwyższa zauważona efektywność, natomiast najniższą efektywność zaobserwowano w III serii wynoszącą 18,65%.

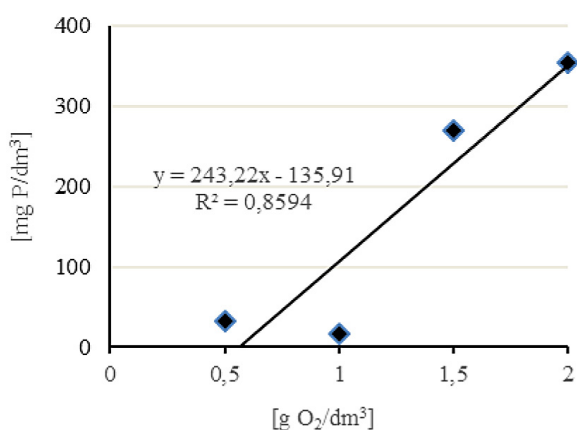
Podczas eksperymentu badano wpływ wykorzystywanych rozwiązań technologicznych na ilość i skład powstającego biogazu, głównie na zawartość metanu. W zależności od zastosowanej serii najmniejszą procentową zawartość metanu w biogazie zanotowano w serii I – 13,49%, a najwyższą w ilości 43,97% w III serii eksperymentu. Ilość biogazu wzrastała wraz z zastosowa-



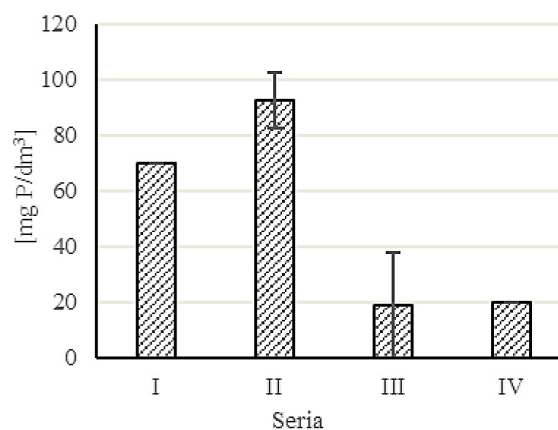
Rys. 10. Stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych w zależności od zastosowanej serii
Fig. 10. The concentration of total phosphorus in the treated wastewater depending upon the series



Rys. 11. Efektywność usuwania fosforu ogólnego w zależności od zastosowanego wariantu
Fig. 11. The removal efficiency of total phosphorus depending upon the series



Rys. 12. Korelacja stężenia fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych i obciążenia reaktora ładunkiem związków organicznych
Fig. 12. Correlation of total phosphorus in the treated wastewater and load of the reactor of organic compounds



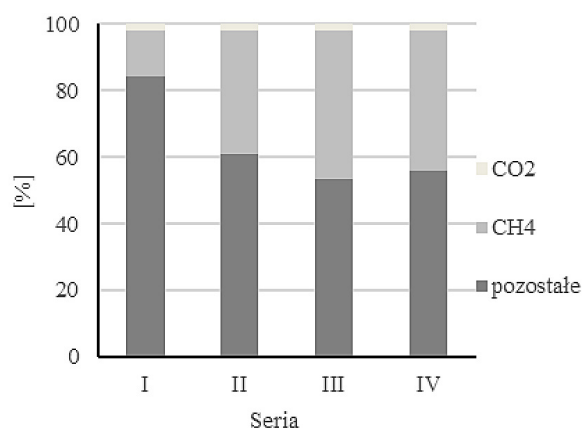
Rys. 13. Korelacja fosforu ogólnego w oczyszczonych i obciążenia reaktora ładunkiem związków z uwzględnieniem serii II-IV organicznych
Fig. 13. Correlation of total phosphorus in the treated wastewater and load of the reactor having regard load of the compounds II-IV series of organic

niem kolejnych serii eksperymentu. Ilość biogazu kształtowała się na poziomie od 8,52 l/d w I serii do 91,76 l/d w serii IV. Z wykresu wynika, iż ilość biogazu zależy od zastosowanej serii, natomiast analiza wyników wykazuje, że nie istnieje istotna statystycznie różnica ilości biogazu pomiędzy serią I a II, oraz pomiędzy serią II a III i IV.

Ilość metanu w biogazie wzrastała od I do III serii, natomiast w serii IV uległa obniżeniu. Udział metanu w biogazie kształtował się na poziomie od 0,0413 dm³ na 1g ChZT wprowadzonego w I serii do 0,4367 dm³ na 1g ChZT wprowadzonego w III serii. Z wykresu (rys. 15) wynika, że udział metanu w biogazie nie jest zależny od zastosowanej serii. Analiza wyników również

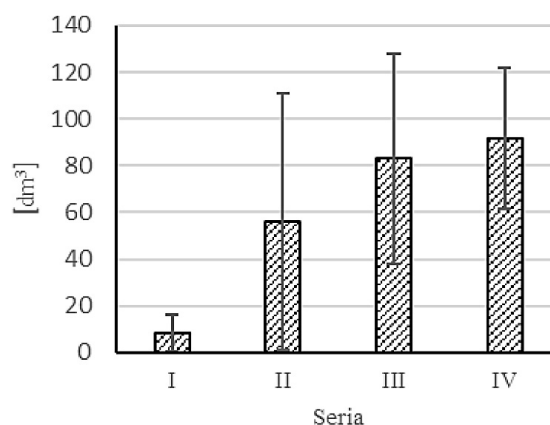
wykazała, iż nie istnieje istotna statystycznie różnica ilości metanu od zastosowanej serii. Współczynnik determinacji w tym przypadku wynosi 0,5045, co wskazuje na to, że ilość metanu w biogazie nie jest zależna od zastosowanej serii.

Erguder T.H. i in. [2001] po przeprowadzeniu badań nad beztlenowym oczyszczaniem ścieków mleczarskich w reaktorze UASB stwierdzili, że jest to bardzo wydajny i opłacalny sposób oczyszczania ścieków mleczarskich. W badaniach uzyskano biogaz o wysokiej zawartości metanu, sięgającej do ok. 77% [Erguder i in. 2001]. Natomiast Goblos Sz. i in. [2008] prowadzili badania nad określeniem potencjału serwatki kwaśnej jako taniego materiału do produkcji



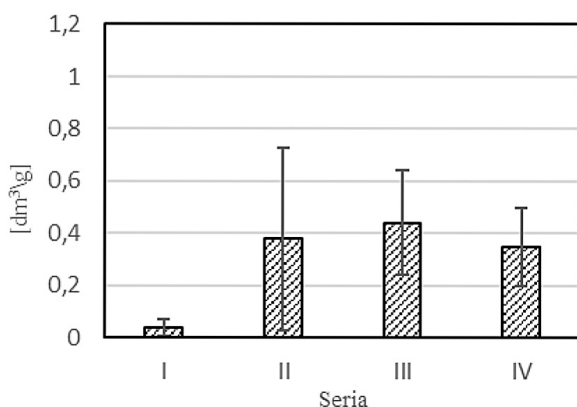
Rys. 14. Procentowy skład biogazu w zależności od zastosowanego wariantu

Fig. 14. Percentage of biogas composition in depending upon the series



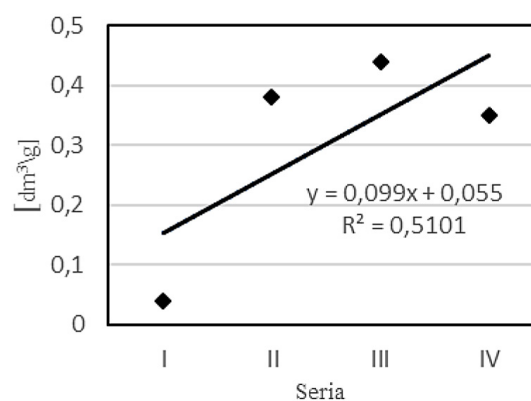
Rys. 15. Ilość biogazu w zależności od zastosowanego wariantu

Fig. 15. The amount of biogas in depending upon the series



Rys. 16. Udział metanu w biogazie w zależności od zastosowanego wariantu [dm³ na 1g ChZT]

Fig. 16. Share of methane in the biogas depending on the series used [dm³ per 1g COD]



Rys. 17. Korelacja udziału metanu w biogazie w zależności od zastosowanego wariantu

Fig. 17. Correlation participation of methane in the biogas depending on the series used

biogazu z wykorzystaniem dwufazowego systemu beztlenowego w oparciu o proces fermentacji. Po przeprowadzonym eksperymencie również uzyskano biogaz o wysokiej zawartości metanu kształtującej się na poziomie od 54% do 70% [Goblos i in. 2008].

W przeprowadzonej pracy badawczej udowodniono, iż największą intensywnością wytwarzania wysokoenergetycznego paliwa gazowego wyróżniały się dwie ostatnie serie, w których jego ilość kształtowała się na poziomie od 82,92 do 91,76 l. Największy procentowy udział metanu w biogazie zanotowano w dwóch ostatnich seriach i wynosił one odpowiednio 44,56% i 42,21%. W seriach tych można stwierdzić najlepsze wykorzystanie dostępnego substratu i pełniejsze jego przetworzenie.

PODSUMOWANIE

W ciągu ostatnich kilkunastu lat intensywnie rozwijający się przemysł mleczarski przyczynił się do zmiany składu produkowanych ścieków. Coraz bardziej popularne są beztlenowe metody ich oczyszczania. Technologie beztlenowe w przypadku usuwania związków organicznych mają bardzo wysoką efektywność, natomiast w wielu przypadkach nie usuwają związków biogennych. Jedną z proponowanych technologii oczyszczania ścieków mleczarskich jest zastosowanie innowacyjnego reaktora beztlenowego z mieszałem klatkowym. W pracy badano obok efektywności usuwania związków organicznych, efektywność usuwania związków biogennych z modelowych roztworów serwatki kwaśnej oraz

określono efektywność produkcji biogazu. Eksperyment prowadzono przy różnych obciążeniach reaktora w zależności od zastosowanej serii. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić iż eksploatacja zaproponowanego w badaniach reaktora z niskim obciążeniem daje możliwość usunięcia związków azotu i fosforu na wysokim poziomie.

Biorąc pod uwagę produkcję biogazu zauważono iż jego ilość rośnie proporcjonalnie do ilości substancji organicznych wprowadzanych do reaktora. Udowodniono, że największą intensywnością wytwarzania wysokoenergetycznego paliwa gazowego wyróżniały się dwie ostatnie serie, w których również zanotowano największy procentowy udział metanu w biogazie. W seriach tych następuje najlepsze wykorzystanie dostępnego substratu i pełniejsze jego przetworzenie.

LITERATURA

1. Ergurder T.H., Tezele U., Guven E., Demirer G.N. 2001. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of Cheese whey in batch and UASB reactors waste. *Management*, 21, 643–650.
2. Grala A., Zieliński M., Dudek M., Dębowski M. 2010. Efektywność oczyszczania ścieków mleczarskich w reaktorze beztlenowym o przepływie pionowym, *Inżynieria Ekologiczna*, 22, 97–105.
3. Goblos Sz., Portoo P., Bordas D., Kalman M., Kiss I. 2008. Comparison of the effectivities of two-phase and single-phase anaerobic sequencing batch reactors during dairy wastewater treatment, *Renewable Energy*, 33, 960–965.
4. Hajduk A., Dębowski M., Zieliński M., Rokicka M., Kupczyk K., Szwarz D., Zatyka A. 2015. Efektywność procesu fermentacji metanowej ścieków mleczarskich w beztlenowym reaktorze z klatkowym systemem mieszania, *Logistyka*, 4, 8920–8930.
5. Jarosz-Rajczyk M. 2008. Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków, *Częstochowa*, 125–138.
6. Krzemieniewski M., Dębowski M., Janczukowicz W., Pesta J. 2004. The influence of different intensity electromagnetic fields on phosphorus and COD removal from domestic wastewater in steel packing systems, *Pol. J. Environ. Stud.*, 13, 381–387.
7. Michalska M., Pazera A., Bizukojć M. 2013. Innowacje dla branży mleczarskiej – biogazownie przykładowe. *Politechnika Łódzka*.
8. Perle M., Kimchie Sh., Shelef G. 1995. Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater, *Water Research*, 29(6), 1549–1554.
9. Ren-Cun Jin, Ping Zheng 2009. Kinetics of nitrogen removal in high rate anammox upflow filter, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 652–656.
10. Trafik A., Sobhey M., Badaway M. 2008. Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in a up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor by activated sludge (AS System), *Desalination*, 227, 167–177.
11. Yongguang Ma, Daisuke Hira, Zhigang Li, Cheng Chen, Kenji Furukawa 2011. Nitrogen removal performance of a hybrid anammox reactor, *Biore-source Technology*, 102, 6650–6656.
12. Zieliński M., Dębowski M., Krzemieniewski M. 2013. Reaktory biologiczne do beztlenowego oczyszczania ścieków mleczarskich. *Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie*.
13. Zieliński M., Dębowski M., Krzemieniewski M., Kowalski 2006. Wpływ dozowania ścieków mleczarskich na sprawność technologiczną reaktora beztlenowego oraz skład powstającego biogazu. *Przegląd Mleczarski*, 7(12–13), 8(26–28).