

ROZPRAWA DOKTORSKA

WPŁYW ŚCIEKÓW SUROWYCH Z UBOJNI NA FERMENTACJĘ METANOWĄ W REAKTORZE BEZTLENOWYM WSPOMAGANYM FLOTACJĄ BIOGAZEM

Dyscyplina: Inżyniera Środowiska, Górnictwo i Energetyka

Adam Sztefek

Promotor: prof. dr hab. inż. Joanna Surmacz – Górska

Promotor pomocniczy: dr inż. Grzegorz Cema



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOBRODROD



Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Biotechnologii Środowiskowej

Gliwice, 2022

Za pomoc, inspirację i wiedzę szczególne podziękowania składam:

prof. dr hab. inż. Joannie Surmacz – Górskiej

dr inż. Grzegorzowi Cemie

Za pomoc i motywację dziękuję:

Rodzinie

Spis treści

1	Wprowadzenie	1
1.1	Przemysł mięsny na świecie.	1
1.2	Charakterystyka ścieków z przemysłu mięsnego.....	2
1.3	Światowe regulacje dotyczące oczyszczania ścieków odprowadzanych do środowiska.	4
1.4	Oczyszczanie ścieków z przemysłu mięsnego.....	5
1.4.1	Urządzenia do mechanicznego oczyszczania ścieków.....	5
1.4.2	Zbiorniki retencyjne.....	7
1.4.3	Procesy i urządzenia fizykochemicznego oczyszczania ścieków z przemysłu mięsnego.	7
1.4.4	Systemy biologiczne.	9
2	Cel i zakres pracy	27
3	Metodyka	29
3.1	Zakład uboju bydła – miejsce powstawania ścieków	29
3.2	Wstępna charakterystyka ścieków z ubojni.....	29
3.3	Analiza fizykochemiczna ścieków	30
3.4	Opracowanie metodyki analizy ścieków w celu oceny skuteczności procesu hydrolizy oraz fermentacji	32
3.5	Analiza miejsca poboru ścieków	33
3.6	Wytworzenie inoculum do badań hydrolizy	33
3.7	Analiza hydrolizy	35
3.8	Ocena efektywności fermentacji metanowej poprzedzonej hydrolizą w warunkach ciągłej pracy reaktora	38
4	Wyniki badań.....	45
4.1	Charakterystyka ścieków	45
4.2	Wybór metody pomiaru stężenia związków rozpuszczonych w ściekach w celu określenia skuteczności hydrolizy i fermentacji	47
4.3	Miejsce poboru ścieków	58
4.4	Wytworzenie inoculum.....	64
4.5	Wpływ temperatury i odczynu na przebieg hydrolizy	66
4.6	Wpływ parametrów hydrolizy na efekty fermentacji metanowej prowadzonej w sposób ciągły.....	88
4.6.1	Wpływ obciążenia substratowego reaktorów na efektywność pracy.....	102
4.6.2	Produkcja biogazu w reaktorach beztlenowych.....	105
5	Podsumowanie i wnioski	109
6	Perspektywa dalszych badań.....	112
7	Piśmiennictwo	113

Symbole i skróty

ChZT – chemiczne zapotrzebowanie na tlen

BZT₅ – pięciodniowe biologiczne zapotrzebowanie na tlen

N – og – azot ogólny

N – NH₄ – azot amonowy

P – og – fosfor ogólny

LKT – lotne kwasy tłuszczowe

LCFA – długołańcuchowe kwasy tłuszczowe

OWO – ogólny węgiel organiczny

°C – stopnie Celsjusza

d – doba

m.o. – masa osadu

s.m.o. – sucha masa osadu

N - normalny

BAT – najlepsze dostępne technologie

DAF – flotacja rozpuszczonym powietrzem

SBR – sequencing batch reactor – reaktor biologiczny sekwencyjny

UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket – reaktor z beztlenowym złożem zawieszonym

HUASB – Hybrid Upflow Anaerobic Sludge Blanket – hybrydowy UASB w części z kształtkami

Ca⁺⁺ - jon wapnia

Mg⁺⁺ - jon magnezu

Na⁺ - jon sodu

SRT – sludge retention time – czas zatrzymania osadu

HRT – hydraulic retention time – hydrauliczny czas zatrzymania

μm – mikron

meq/dm³ – gramorównoważnik na litr

Streszczenie

Głównym celem pracy było sprawdzenie jak ścieki z ubojni wpływają na metanogenezę w reaktorze beztlenowym. Sprawdzono również wpływ wcześniejszej hydrolizy na proces beztlenowego oczyszczania ścieków. Dla określenia skuteczności procesów hydrolizy oraz fermentacji metanowej posłużono się własną, opracowaną w tym celu metodą, wykorzystującą koagulację, która usuwa ze ścieków znajdujące się w osoczu krwi drobne białka przechodzące przez filtr w trakcie oznaczania frakcji rozpuszczonej ścieków i zwiększające wynik ChZT rozpuszczonego o około 30%. Sprawdzono przebieg hydrolizy w 22°C i 35°C. oraz dodatkowo dla obu temperatur sprawdzono proces przy podwyższonym pH do wartości 9. Badania przeprowadzono przy 1, 2, 3 i 5 dniowym czasie trwania procesu. Po wybranych czasach zatrzymania wykonano badania potencjału metanowego zhydrolizowanych ścieków korzystając z urządzenia AMPTS. Próbką kontrolną były ścieki poddane hydrolizie w temperaturze 22°C. Najwyższą wartość potencjału metanogenego uzyskano w próbce po 5 dniowej hydrolizie w temperaturze 35°C i próbce po 3 dniowej hydrolizie w temperaturze 35°C i pH 9 uzyskując odpowiednio o 34,8 % i 14% więcej metanu względem próbki kontrolnej. Przydatność wybranych wariantów hydrolizy sprawdzono stosując je jako proces wyprzedzający fermentację metanową w systemach pracujących w sposób ciągły, gdzie kontrolę stanowił reaktor beztlenowy zasilany surowymi ściekami. Najlepsze usunięcie zanieczyszczeń uzyskano w systemie pracującym z hydrolizą w temperaturze 35°C i czasem zatrzymania 5 dni uzyskując redukcję ChZT na poziomie 75,7%. W systemie pracującym z hydrolizą 3 dniową prowadzoną w temperaturze 35°C przy pH 9 redukcja ChZT wyniosła 65,5%. Redukcja w reaktorze kontrolnym wyniosła 73%.

Zaobserwowano negatywny wpływ podwyższonego pH na zdolności redukujące ładunek związków organicznych oraz na metanogenezę w reaktorze zasilanym ściekami po hydrolizie w temperaturze 35°C i pH 9. Najbardziej stabilną pracą charakteryzował się system z hydrolizą 5 dniową w temperaturze 35°C. W reaktorze zasilanym ściekami surowymi, w zasilanym ściekami po 5 dniowej hydrolizie oraz po 3 dniowej hydrolizie w pH 9 powstawało odpowiednio 0,24, 0,24 i 0,2 l CH₄ na g usuniętego ChZT. Wdrożenie technologii w firmie EMI będzie się skupiało na 1 stopniowym reaktorze beztlenowym bez hydrolizy. Nadal jednak układy z hydrolizerami będą w zakresie zainteresowań firmy dla ścieków zawierających trudniej rozkładalne związki organiczne.

1 Wprowadzenie

1.1 Przemysł mięsny na świecie.

Wraz ze wzrostem gospodarczym na świecie rośnie produkcja mięsa, która w roku 2019 osiągnęła poziom 337 mln ton, podczas gdy w roku 2000 wynosiła 234 mln ton. Produkcja mięsna składa się z 35% produkcji mięsa drobiowego, 33% trzody chlewnej, 20% bydła oraz 12% pozostałych. Główną trójkę producentów stanowią Chiny, Unia Europejska (EU) oraz Stany Zjednoczone (USA) (FAO, Statistical Yearbook 2021). Wzrost produkcji o 44% w ciągu niespełna 20 lat wymusza na człowieku znalezienie bardziej wydajnych oraz mniej obciążających środowisko metod oczyszczania ścieków powstających podczas wytwarzania produktów mięsnych. Rolnictwo konsumuje 72% (FAO, United Nations Water, 2021) wody słodkiej używanej przez ludzkość, z czego około jednej trzeciej pochłania produkcja zwierzęca (Mekonnen i Hoekstra, 2012). Przykładowe średnie zużycie wody dla wytworzenia różnego rodzaju mięsa przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Średnie zużycie wody podczas produkcji zwierzęcej w m³/tonę (Mekonnen i Hoekstra, 2012). Woda zielona dotyczy wody opadowej, która zasila uprawy użyte do produkcji zwierzęcej i nie staje się spływem, woda niebieska dotyczy wody powierzchniowej i podziemnej, która jest utracona w wyniku produkcji zwierzęcej, woda szara dotyczy świeżej wody zanieczyszczonej podczas produkcji zwierzęcej.

Produkcja zwierzęca	Woda zielona	Woda niebieska	Woda szara	Całkowite zużycie
Wołowina	14 414	550	451	15 415
Owce	9 913	522	76	10 412
Trzoda chlewna	4 907	459	622	5 988
Drób	3 545	313	467	4 325

Najwięcej wody do produkcji zużywane jest przy produkcji wołowiny lecz zanieczyszczonej wody powstaje najwięcej przy produkcji trzody chlewnej. Ujęte w Tabeli 1 ilości wody zużywane są w mieszanych hodowlach zarówno tradycyjnych jak i przemysłowych. Należy jednak pamiętać, że wraz ze wzrostem produkcji mięsnej coraz więcej mięsa jest pozyskiwane z przemysłowych hodowli, które generują kilkakrotnie więcej ścieków niż tradycyjne hodowle.

Trzeba mieć również na uwadze, że zwiększające się spożycie produktów mięsnych powoduje wylesianie olbrzymich połaci lasów tropikalnych, które zamieniane są na pastwiska lub na pola uprawne do produkcji pasz. Następuje zamiana bogatych i zróżnicowanych ekosystemów w monokultury. Ogóln światowy trend walki ze zmianami klimatu wymusi zmiany w hodowli

zwierzęcej oraz w oczyszczaniu ścieków powstających w tym przemyśle. Unia Europejska wdrażając pakiet „Fit for 55” zakłada zmiany w polityce klimatycznej, energetycznej, użytkowaniu gruntów, transportu oraz podatków, które umożliwią redukcję emisji gazów cieplarnianych netto o 55% do 2030 roku. Aby osiągnąć powyższy cel przemysł mięsny będzie musiał pracować nad ograniczeniem zużycia wody, jej powtórным użyciu oraz na produkcji biometanu służącego do wytworzenia energii z powstających w produkcji rolnej odpadów oraz ścieków. Jest to możliwe tylko dzięki zastosowaniu układów beztlenowych, które są w stanie przekształcić bogate w związki organiczne odpady oraz ścieki w czyste zrównoważone źródło energii przy zminimalizowanych kosztach operacyjnych. Używając nowoczesnych dalszych metod oczyszczania ścieków jesteśmy w stanie powtórnie wykorzystać odzyskaną wodę. Unia Europejska również w tym zakresie rozpoczęła prace publikując rozporządzenie 2020/741 w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody. Początkowe kroki idą w stronę warunków, które muszą spełniać ścieki wykorzystane powtórnie w rolnictwie, lecz powtórne wykorzystanie wody będzie tylko kwestią czasu. Na przyspieszenie powyższych zmian będzie miał również niewątpliwie wpływ kryzys energetyczny wywołany przez konflikt rozpoczęty w 2022 na Ukrainie.

1.2 Charakterystyka ścieków z przemysłu mięsnego.

Ubojnie zwierząt i przetwórnice mięsa na świecie odpowiedzialne są za powstawanie ścieków bogatych w wiele substancji organicznych w postaci stałej oraz rozpuszczonej. Ilości ścieków powstające podczas uboju i przetwórstwa mięsa pokazano w Tabeli 2.

Tabela 2. Jednostkowe zużycie wody w zakładach uboju i przetwórstwa zwierząt (ATV, 2020)

Produkcja zwierzęca	Ilość ścieków [dm ³]
Ubój bydła dużego z wykorzystaniem jelit – na jedną sztukę	500 - 1000
Ubój bydła dużego bez wykorzystania jelit – na jedną sztukę	400 - 800
Przetwórstwo bydła duże – na jedną sztukę	1000 -1500
Trzoda chlewna	300 - 400
Przetwórstwo trzoda chlewną – na jedną sztukę	300 -400
Ubój drobiu na 1 kg	10 -30

Podane wartości są wartościami normowymi i mogą różnić się w przypadku poszczególnych zakładów. Ścieki zawierają krew, fragmenty tkanek, fragmenty skór, sierść oraz elementy kości. Substancje organiczne, które wchodzi w skład krwi to głównie tłuszcze oraz białka

będące również źródłem azotu organicznego. Mocz ubijanych zwierząt jest źródłem azotu amonowego, a tkanki łączne i krew związków fosforu oraz azotu organicznego. Ścieki zawierają organizmy patogenne, które mogą stanowić potencjalne źródło epidemiologiczne oraz śladowe ilości środków medycznych pochodzenia weterynaryjnego (Tritt i in., 1992). W krajach rozwijających się ludzie doświadczają wielu chorób wynikających z niewłaściwego oczyszczania ścieków pochodzących z hodowli zwierząt i przemysłu mięsnego. W ściekach mogą pojawiać się wirusy, pierwotniaki i bakterie. W ściekach z przemysłu mięsnego w Hiszpani znaleziono obecność wirusów wątroby typu A i typu E (Pina i in., 2000). Ścieki te w przypadku braku dostatecznego oczyszczenia mogą zanieczyszczać wody powierzchniowe powodując ich odtlenienie oraz eutrofizację. Zawartość średnich zanieczyszczeń znajdujących się w ściekach zaprezentowano w Tabeli 3.

Tabela 3. Generalna charakterystyka ścieków z przemysłu mięsnego (1. Bustillo - Lecompte, 2015, 2. Sayed & de Zeeuw, 1988, 3. Stebor, 1990, 4. Tritt & Schuchard, 1992).

Parametr	Zakres [mg/dm ³]	Zakres [mg/dm ³]	Zakres [mg/dm ³]	Zakres [mg/dm ³]
OWO	70 – 1200	-	-	-
BZT ₅	150 – 4635	710-4633	1600 - 3000	1000 - 3500
ChZT	500 – 15 900	1925-10 090	4200 – 8500	1400 - 5000
N – og	50 – 841	110 - 240	114 - 148	250 - 700
P - og	25 -200	-	-	-
Zawiesina	270 – 6400	1011-1916	1300 - 3400	-

Analizując Tabelę 3 można zauważyć duże różnice w stężeniu zanieczyszczeń w ściekach pochodzących z przemysłu mięsnego, które wynikają z rodzaju przemysłu, sposobu zarządzania produkcją oraz ilością odpadów po zwierzęcych, które trafiają do ścieków. Świadczą o tym kilkudziesięciokrotne różnice w stężeniach zanieczyszczeń wyrażonych w ChZT, N – og i P – og oraz zawiesinie. Ścieki o wyższych stężeniach zanieczyszczeń odnotowywane są w zakładach, w których wraz ze ściekami odprowadza się zwiększone ilości tłuszczu i krwi. Szczególnie krew posiada potencjał do podnoszenia stężenia zanieczyszczeń w ściekach. Tabela 4 przedstawia stężenia podstawowych parametrów dla dwóch źródeł zanieczyszczeń. Druga kolumna dotyczy ścieków, które powstają podczas przetwórstwa mięsa a trzecia dotyczy krwi, której źródłem jest ubój zwierząt.

Tabela 4. Charakterystyka stężenia zanieczyszczeń w odniesieniu dla źródła powstania zanieczyszczeń (Borja i inn., 1993, Hansen i West, 1992).

Parametr	Wywar z przetwórstwa mięsnego	Krew
BZT ₅ [mg/dm ³]	-	150 – 200 000
ChZT [mg/dm ³]	2400 - 6000	375 000
N – og [mg/dm ³]	430 – 740	16 500
P – og [mg/dm ³]	430 – 740	183
Zawiesina	-	SM 18 – 22 %

Zaprezentowane wartości w Tabeli 4 wskazują wyraźnie na potencjalnie znaczący wpływ krwi w ściekach na wysokość stężenia zanieczyszczeń. Objętość krwi dorosłej krowy waha się od 28 – 36 dm³. Zużycie wody w uboju bydła wynosi zgodnie z Tabelą 2 średnio 0,75 m³wody/szt. Odprowadzenie całości krwi do zużywanej wody powoduje, że ścieki będą miały stężenie ChZT na poziomie 15 804 mg/dm³. Podobne wartości uzyskiwano badając ścieki z ubojni bydła podczas badań przedstawionych w tej pracy (Tabela 11).

1.3 Światowe regulacje dotyczące oczyszczania ścieków odprowadzanych do środowiska.

Wytyczne dotyczące wymaganego stopnia oczyszczania ścieków w poszczególnych rejonach świata zawarto w Tabeli 5. Najbardziej restrykcyjne wymagania prezentują regulacje w Kanadzie oraz Australii.

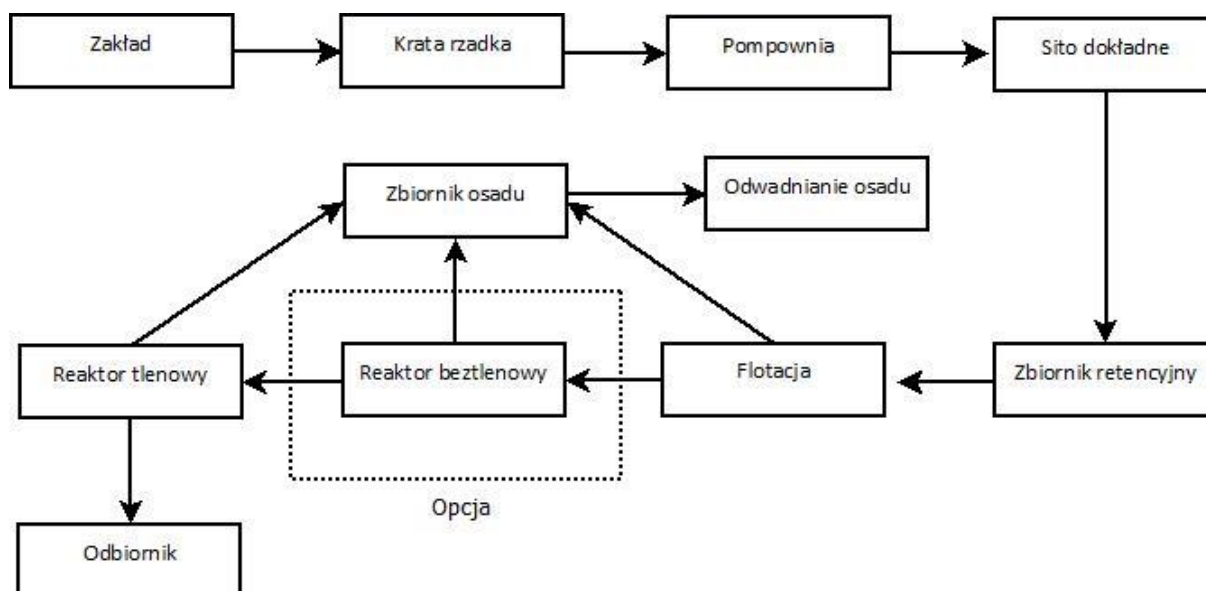
Tabela 5. Parametry oczyszczonych ścieków odprowadzanych do kanalizacji na świecie (Bustillo - Lecompte, 2017).

Parametr	Bank Światowy	EU	USA	Kanada	Kolumbia	Chiny	Indie	Australia
BZT ₅ [mg/dm ³]	30	25	16-26	5-30	50	20-100	30-100	5-20
ChZT [mg/dm ³]	125	125	n.a.	n.a.	150	100-300	250	40
N – og [mg/dm ³]	10	10-15	4-8	1.25	10	15-20	10-50	10-20
P – og [mg/dm ³]	2	1 – 2	n.a.	1.0	n.a.	0.1 – 1.0	5	2
Zawiesina	50	35 – 60	20 – 30	5 -30	50	20 – 30	100	5 -20

Przy wyborze metod oczyszczania ścieków z przemysłu mięsnego trzeba brać pod uwagę lokalne uwarunkowania prawne jak również ewentualne wytyczne wyrażone w BAT (best available technology).

1.4 Oczyszczanie ścieków z przemysłu mięsnego.

Oczyszczalnia ścieków musi składać się z urządzeń, które działają w sposób niezakłócony oczyszczając ścieki z zanieczyszczeń, do których usuwania zostały zaprojektowane. Każde urządzenie ciągu technologicznego oczyszczalni musi być tak dobrane, aby zapewniało odpowiednią efektywność oczyszczania umożliwiającą sprawne działanie kolejnych na dalszych stopniach oczyszczania. Większość oczyszczalni z przemysłu mięsnego zbudowana jest zgodnie ze schematem z Rysunek 1.



Rysunek 1. Schemat przykładowej oczyszczalni ścieków dla zakładu mięsnego (dane własne, niepublikowane)

W powyższym schemacie reaktor beztlenowy występuje jako opcja ze względu na rzadkość stosowania w przeszłości tego typu reaktorów w tym segmencie przemysłu. Jest możliwe stosowanie reaktora beztlenowego nie poprzedzonego flotacją. Należy jednak przeanalizować wpływ tłuszczów znajdujących się w ściekach na proces i ewentualnie modyfikować konstrukcję i typ reaktora.

1.4.1 Urządzenia do mechanicznego oczyszczania ścieków.

Podstawowym i bardzo ważnym elementem każdej oczyszczalni ścieków dla przemysłu mięsnego ze względu na duży udział części stałych oraz pozostałości z produkcji są urządzenia

do mechanicznego podczyszczenia. Narażone są na pracę z najbardziej zanieczyszczonymi ściekami, przez co mogą sprawiać najwięcej kłopotów w obsłudze. Tłuszcz zawarty w ściekach powoduje oblepianie się elementów urządzeń powodując spadek ich wydajności hydraulicznej aż do całkowitej blokady.

Część mechaniczna powinna zawierać urządzenia do zgrubnego oczyszczania ścieków z elementów powyżej 2 – 3 cm. Zabezpiecza to poprawną pracę pomp znajdujących się w dalszym ciągu oczyszczania. Do najczęściej używanych urządzeń należą:

- Kraty koszowe (dla oczyszczalni o przepływie 500 m³/d),
- Sita pionowe (oczka około 4 cm – dla oczyszczalni o przepływie ścieków do 500 m³/d),
- Kraty hakowe (o prześwicie >10 mm – dla oczyszczalni o przepływie ścieków powyżej 500 m³/d),
- Kraty schodkowe (o prześwicie >10 mm – dla oczyszczalni o przepływie ścieków powyżej 500 m³/d),

Za zgrubnym oczyszczeniem powinno znajdować się oczyszczanie dokładne, którego głównymi urządzeniami są wszelkiego rodzaju sita. Sita oparte o wkłady szczelinowe o szczelinie 0,5 – 1 mm są najczęściej używane. Według literatury przy stosowaniu sita ze szczeliną 1mm można usunąć 50 do 90 % substancji sedimentujących oraz 10 do 40 % BZT₅ (Ruffer, 1991).

Stosowane na oczyszczalniach rodzaje sit to:

- Sito łukowe – dla przemysłu drobiarskiego bez ograniczeń wydajności oraz innych rodzajów przemysłu mięsnego do 100 m³/d,
- Sito obrotowe z napływem zewnętrznym – bez ograniczeń wydajnościowych, ale mogą wystąpić problemy z przedostawaniem się elementów stałych do dalszego procesu ze względu na konstrukcję sita. Bęben sita czyszczony jest przez listwę zgarniającą, za którą mogą dostać się zanieczyszczenia do podczyszczanych ścieków.
- Sito obrotowe z napływem wewnętrznym - bez ograniczeń wydajnościowych, bez szczególnych wad w przypadku wydajnego układu płuczącego.

W zakładach, w których występują ścieki z dużą zawartością tłuszczu zaleca się zwiększenie sita oraz zastosowanie skutecznych układów płuczących z ciepłą wodą.

1.4.2 Zbiorniki retencyjne

Zakłady przemysłu mięsnego produkują ścieki o zmiennej ilości i jakości zanieczyszczeń. Chwilowe spływy mogą zaburzać pracę oczyszczalni. Szczególnie niebezpieczne jest to w przypadku mycia zakładu środkami chemicznymi, które są wymagane ze względu na produkcję żywności. Dla niwelowania skutków nierównomierności przepływu ścieków i zmienności ich składu w zakładach instaluje się zbiorniki retencyjne. Są one budowane zazwyczaj na 30 – 50% ilości dobowej ścieków. W przypadku zbyt dużych zbiorników mogą zachodzić niekorzystne procesy zamiany substancji nierozpuszczonych w rozpuszczone w procesie hydrolizy. Również zmiana azotu organicznego w azot amonowy może być niekorzystna w przypadku dalszego podczyszczania fizykochemicznego.

1.4.3 Procesy i urządzenia fizykochemicznego oczyszczania ścieków z przemysłu mięsnego.

Ze względu na fakt, że zanieczyszczenia wyrażone w ChZT są w 50 – 70% w formie nierozpuszczonej w łatwy sposób można je usunąć na drodze chemicznej koagulacji. Koagulacja jest procesem chemicznym, który wymusza łączenie drobnych cząstek zawiesiny koloidalnej w większe aglomeraty (Wang i in., 2022). Do oczyszczania ścieków najczęściej stosuje się koagulanty żelazowe i glinowe. Badania ścieków zawierających związki organiczne przy odpowiednim pH oraz dawce koagulanta FeCl_3 0,1 do 1,15 mg/mg ChZT lub $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ w dawce 0,2 mg/mgChZT osiągnęto redukcję ChZT na poziomie 67 do 90 % (Rusten i in., 1990). Wydzielona w koagulacji zawiesina po użyciu flokulanta najczęściej anionowego jest łączona w większe konglomeraty, które w postaci osadu usuwane są do oddzielnych zbiorników. Dawki koagulanta używanego w procesie jako handlowy roztwór mieszczą się w zakresie od 0,5 do 2 l/m³ ścieków. Ze względu na zakwaszenie ścieków po dodaniu koagulanta konieczna jest neutralizacja do neutralnego pH. Nemerrow i Agardy (1998) uzyskali przy zastosowaniu koagulanta FeCl_3 redukcję BZT5 z 1448 do 187 mg/dm³ oraz zawiesiny z 2975 do 167 mg/dm³ dla ścieków z ubojni kurczaków. Należy jednak pamiętać, że stosowanie chemikaliów wiąże się z dużymi kosztami związanymi z ich zakupem jak również z utylizacją powstałych osadów. Redukcje zanieczyszczeń możliwe do osiągnięcia przy zastosowaniu koagulacji chemicznej podane są w Tabeli 6. Procent redukcji podawany jest dla ścieków po prawidłowym oddzieleniu powstałego podczas koagulacji osadu.

Tabela 6. Redukcja zanieczyszczeń po koagulacji chemicznej ścieków z przemysłu mięsnego (Sztefek, 2019).

Parametr	Przeciętna wartość zanieczyszczeń [mg/dm ³]	Redukcja
ChZT	8000	60 – 90%
N – og	150 - 450	Ok 50%
P – og	10 - 80	>90%
Ekstrakt eterowy	450	>90%
Zawiesina	2000	>90 %

Ilość powstającego na tym etapie osadu wynosi od 3 do 9% strumienia oczyszczanych ścieków w zależności od rodzaju przemysłu oraz pierwotnego zanieczyszczenia. Powstały osad ma zawartość suchej masy od 5 do 12%. Koagulacja jest w stanie wydzielić ze ścieków tylko zanieczyszczenia w formie nierozpuszczonej, czyli np. białka, tłuszcze oraz inne koloidalne zanieczyszczenia. Wyodrębniony osad może być dalej przerabiany niezależnie w ramach oczyszczalni, mieszany z osadami z dalszych etapów procesów oczyszczania lub utylizowany na zewnątrz. Osady wstępne, które są cennym źródłem związków organicznych w formie półpłynnej o zawartości suchej masy dochodzącej do 8% są poszukiwanym wsadem do osadowych instalacji fermentacyjnych. Kofermentacja osadu z przemysłu mięsnego z innymi osadami lub materiałem rolniczym powoduje wzrost wytwarzanego biogazu w tych instalacjach (Salehiyoun i in., 2019, Peep i in., 2013).

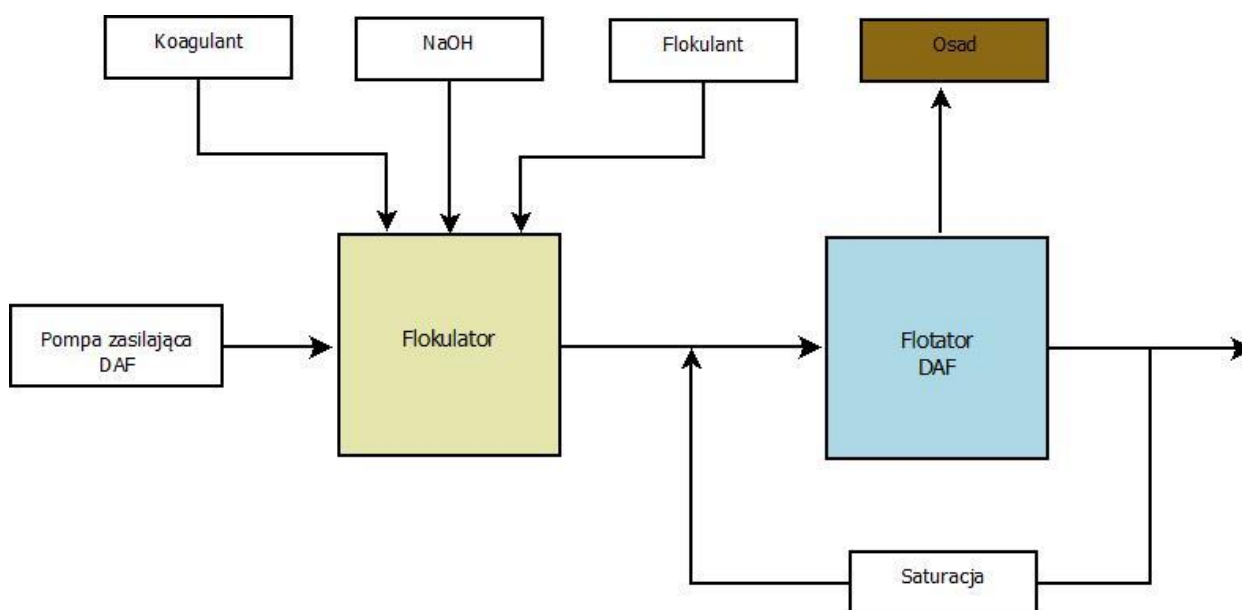
Wydzielony osad w procesie usuwany jest ze strumienia ścieków poprzez osadniki lub częściej przy użyciu flotacji. Najczęściej spotykana jest na oczyszczalniach flotacja ciśnieniowa rozpuszczonym powietrzem (DAF – dissolved air flotation). Flotacja DAF wykorzystuje mikropęcherzyki powietrza do flotowania wytworzonych wcześniej w procesie koagulacji aglomeratów osadu. Zakłada się, że mikropęcherzyki to pęcherzyki powietrza zawierające się w przedziale wielkości od 1 µm do 600 µm (Rajapakse i in., 2022). Optymalna wielkość pęcherzyków powietrza dla flotacji ciśnieniowej powinna się zawierać pomiędzy wielkością 30 a 120 mikronów. Za małe pęcherzyki powietrza powodują zbyt wolny czas wynoszenia zanieczyszczeń na powierzchnię urządzenia. Zbyt duże pęcherzyki powodują mieszanie objętości flotatora i wydostawanie się osadu na zewnątrz urządzenia. We flotatorach DAF część strumienia ścieków jest recyrkulowana i w warunkach podwyższonego ciśnienia nasycana powietrzem. Po ponownym wprowadzeniu do komory flotacji powietrze przy

redukcji ciśnienia do panującego we flotatorze przechodzi z fazy rozpuszczonej do fazy gazowej w postaci bardzo drobnych pęcherzyków powietrza.

Flotatory DAF mogą występować w dwóch wersjach:

- Lamelowe – stosowane zazwyczaj w przemyśle przetwórczym oraz ubojniach drobiu
- Otwarte – o dużej powierzchni flotacji stosowane w ubojniach, w których ścieki zawierają zwiększone ilości zawiesiny

Schemat układu flotacji ciśnieniowej wraz z koagulacją pokazano na Rysunek 2.



Rysunek 2. Schemat instalacji flotatora DAF (dane własne)

Niektóre instalacje, szczególnie te oczyszczające ścieki z dużą ilością tłuszczów, wyposażane są w dwa układy flotacji, z których pierwszy używany jest jako odtłuszczacz pracujący bez dodatku reagentów, a drugi jako redukujący zanieczyszczenia z zastosowaniem koagulacji. Dzięki takiej konfiguracji osiąga się możliwość zmniejszenia ilości dozowanych związków chemicznych i z pierwszego flotatora uzyskuje się tłuszcz, który może być odzyskiwany jako surowiec.

1.4.4 Systemy biologiczne.

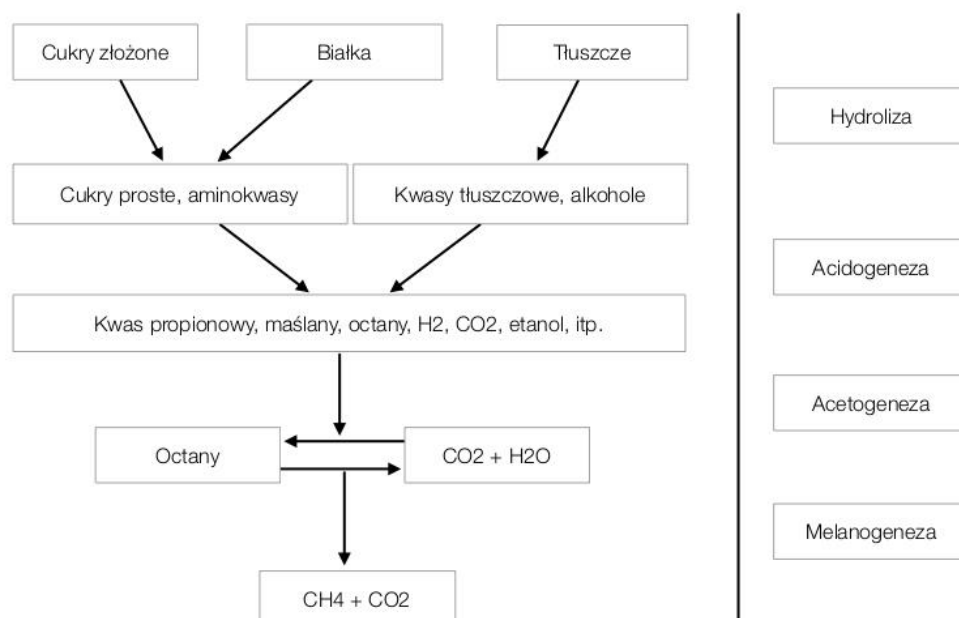
Systemy biologiczne stosowane w przetwórstwie mięsnym pozwalają doczyścić ścieki i uzyskać takie wartości parametrów, które umożliwiają odprowadzenie oczyszczonych ścieków do odbiornika zgodnie z lokalnymi uwarunkowaniami i pozwoleniami wodno-prawnymi. Najpopularniejszą metodą jest metoda oczyszczania tlenowego, która realizowana jest

poprzez zastosowanie reaktorów przepływowych, lagun napowietrzanych, reaktorów SBR oraz układów membranowych (Johns, 1995, Bustillo-Lecompte i Mehrvar, 2017). Szczególnie reaktory membranowe zyskują w ostatnim czasie popularność dzięki możliwości uzyskania wysokiej jakości odpływu – permeatu, który może być użyty powtórnie w niektórych procesach technologicznych w zakładach (dane własne niepublikowane). Reaktory tlenowe mogą być poprzedzone reaktorami beztlenowymi, które w ekonomiczny sposób redukują związki organiczne, zawiesiny wytwarzając podczas procesu biogaz.

1.4.4.1 Oczyszczanie beztlenowe.

Obecnie oczyszczanie beztlenowe dla ścieków z przemysłu mięsnego nie jest często stosowane w praktyce. Literatura naukowa nie zawiera wielu opisów pełnoskalowych instalacji pracujących w przemyśle mięsnym. Do najczęściej stosowanych układów należą beztlenowe laguny, beztlenowe filtry, reaktory UASB, beztlenowe reaktory SBR (Bustillo-Lecompte i Mehrvar, 2015).

Zmiana materii organicznej do metanu, dwutlenku węgla oraz wody jest procesem wieloetapowym i skomplikowanym. Na Rysunku 3 schematycznie ujęto przebieg tego procesu.



Rysunek 3. Przebieg fermentacji metanowej (Gujer i Zehnder, 1983, Aziz i in., 2019)

Procesy beztlenowe rozpoczynają się od hydrolizy, która zaczyna się od rozkładu dużych, nierozkładalnych związków organicznych- polimerów (białka, tłuszcze, węglowodany), do prostszych związków rozpuszczalnych w wodzie (aminokwasy, kwasy tłuszczowe i monocukry). Rozkład złożonych substancji zachodzi dzięki działaniu enzymów (proteazy, lipazy i amylazy) produkowanych przez bakterie hydrolityczne. Skuteczność hydrolizy tłuszczów zależy od takich czynników jak: długość łańcuchów węglowych kwasów tłuszczowych, stanu skupienia oraz rozmiaru cząstek stałych (Batstone i in., 2000). W drugiej fazie- acidogenezie, proste związki powstałe w czasie hydrolizy są przekształcane przez bakterie beztlenowe. W tym etapie powstają krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe (np. masłowy, propionowy, mrówkowy, walerianowy), alkohole (metanol, etanol), ketony, aldehydy, dwutlenek węgla i wodór. Część z wytworzonych w tym etapie związków stanowi źródło węgla i energii dla bakterii octanogennych. Następnym etapem jest acetogeneza (produkcja octanów). W tym etapie bakterie przekształcają związki powstałe w trakcie acidogenezy w kwas octowy, dwutlenek węgla i wodór. Bakterie produkujące octany dzieli się na 2 grupy:

- syntroficzne- jako źródło węgla i energii wykorzystują krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe, alkohole, aldehydy i ketony. Żyją w symbiozie z archeonami metanogennymi.
- Homoacetogenne- produkują octany z dwutlenku węgla i wodoru.

Podczas ostatniej fazy mikroorganizmy metanogenne przekształcają kwas octowy, dwutlenek węgla i wodór w metan. Mikroorganizmy te należą do archeonów, są bezwzględnie beztlenowcami. Inhibicję ich prawidłowego działania powoduje już stężenie tlenu 0,01 mg/dm³. W systemach beztlenowych są końcowymi organizmami łańcucha pokarmowego, ich metabolizm zapobiega gromadzeniu się nadmiernych ilości substancji organicznych i wodoru w ekosystemie beztlenowym. Archeony metanogenne mają wysokie optimum temperaturowe (20-40°C), optymalne pH metanogenezy wynosi około 7. Wzrost stężenia kwasów organicznych oraz obniżenie pH świadczy o zakłóceniach w metanogenezie. W Tabeli 7 zebrano inhibitory powodujące zakłócenia w fermentacji metanogennej.

Tabela 7. Podstawowe czynniki inhibitujące proces beztlenowy (Chen i in., 2008)

Inhibitor	Wartość [mg/dm ³]	Źródło
Amoniak	4000 N-NH ₃	(Koster and Lettinga, 1988)
Jon amonowy	2,7	(Kozłowski, 2016)
Ca ⁺⁺	>2500	(Kugelman, 1964)
Mg ⁺⁺	>400	(Schmidt, 1994)
Na ⁺	>3500	(McCarty, 1964)
	Możliwa aklimatyzacja > 12 00	(Chen, 2003)
Siarkowodór	W zależności od pH	
	>50 przy pH 7 – 8	(Parkin i in., 1990)
	>250 pH 6,4 – 7,2	(O’Flaherty i in., 1998)
	>90 7,8 - 8	

Beztlenowe laguny

Należą do najpopularniejszych układów w szczególności w USA i Australii (Johns, 1995). W Europie ze względu na uciążliwość zapachową oraz zapotrzebowanie na miejsce nie są stosowane zbyt często. Głębokość lagun zazwyczaj wynosi około 3 – 5 m, a ich pojemność pozwala na czas zatrzymania ścieków wynoszący od 5 do 10 dni. Dopływ ścieków realizowany jest dnem laguny. Odnotowywana redukcja ChZT oczyszczanych ścieków dochodzi do 96%, a BZT₅ osiąga poziom do 97%, natomiast zawiesina jest usuwana w maksymalnie 95 procentach (John, 1995, US-EPA, 2004). Powierzchnia lagun pokryta jest zazwyczaj tłuszczem i pianą, co powoduje odcięcie powietrza od zawartości laguny oraz ogranicza rozprzestrzenianie się odorów na zewnątrz laguny. Emisja odorów pozostaje jednak nadal głównym problemem eksploatacyjnym lagun beztlenowych na równi z wydzielaniem gazów cieplarnianych takich jak metan i dwutlenek węgla. Obecnie racjonalniejszym rozwiązaniem jest wyposażanie lagun w przykrycia membranowe, które stabilizują temperaturę wewnątrz laguny, która powinna być wyższa niż 21°C, ograniczają emisję powstających odorów oraz umożliwiają zorganizowany odbiór powstałego biogazu, który może być wykorzystany w celach energetycznych. Zastosowane przykrycie membranowe laguny pozwala uzyskać efekty oczyszczania ścieków podobne od uzyskiwanych w reaktorach UASB. Przykładowo, przykryta laguna dla ubojni wieprzowiny w USA osiągała redukcję 85 – 95 % BZT₅ i około 67% ChZT przy obciążeniu rzeczywistym komory wynoszącym 0,1 kg BZT₅/m³d i czasie zatrzymania

ścieków równym 12 – 14 dni. Produkcja biogazu na poziomie 0,51 Nm³/kg BZT₅ (Dague i in., 1990; Peña i in. 2000).

Reaktory beztlenowe kontaktowe

Beztlenowe reaktory kontaktowe mają możliwość separacji osadu beztlenowego i jego recyrkulacji, przez co wydłuża się SRT osadu, a skraca się HRT. Reaktory wyposażone są w mieszadła i przykrycie, które może stanowić membrana zbierająca biogaz oraz wydajny układ podgrzewania ścieków do założonej temperatury. Reaktory mogą być zarówno eksploatowane w warunkach mezofilowych jak również termofilowych. Przy zastosowanych różnych obciążeniach reaktora obserwowano różne efekty redukcji zanieczyszczeń. Dla obciążenia 0,12 – 0,28 kg ChZT/m³d redukcja zanieczyszczeń organicznych dochodziła do 90% (Black i in, 1974). Większe obciążenia dochodzące do 5 kg ChZT/m³d w przypadku testowego reaktora o pojemności 3 m³ nie wpływały na stabilność pracy systemu (Bohm i in., 1986). Przykładowo, podczas ośmiomiesięcznego okresu próbnego osiągnięto redukcję zanieczyszczeń BZT₅ na poziomie 93,1% oraz ChZT na poziomie 74,9% przy obciążeniu 2,75 kg ChZT/ m³d oraz HRT 2,5 d (Kostyshyn i in., 1988). Uzyskiwane wysokie stopnie redukcji zanieczyszczeń organicznych i stabilna praca pokazują zalety beztlenowych reaktorów kontaktowych osiągane dzięki możliwości regulowania czasu zatrzymania osadu (SRT) w reaktorach. Pociąga to jednak za sobą wyższe koszty inwestycyjne w porównaniu z lagunami beztlenowymi.

Beztlenowe reaktory ze złożem

Są to reaktory z pływającymi nośnikami biomasy, które stanowią podłoże do wzrostu mikroorganizmów, dzięki czemu można wydłużyć SRT w reaktorze. Zasadne wydaje się zastosowanie jako nośników biomasy kształtek mających jak największą powierzchnię czynną wyrażoną w m²/m³ oraz budowę, która nie powoduje zapychania się porów kształtek osadem lub tłuszczem. W niektórych przypadkach taka sytuacja miała miejsce i konieczne było zastosowanie przed reaktorem flotacji ciśnieniowej w celu podczyszczenia ścieków i usunięcia tłuszczu oraz zawiesiny. W instalacji pilotowej osiągnięto po podczyszczeniu ścieków redukcję stężenia tłuszczu na poziomie 62 – 93% (Andersen i Schmidt, 1985). W reaktorach ze złożem można uzyskać wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych raportowaną na

poziomie 90% ChZT dla obciążenia reaktora wynoszącego 5,5 kg ChZT/m³d (Arora i Routh, 1980).

Reaktory beztlenowe UASB (upflow anaerobic sludge blanket)

Reaktor UASB jest reaktorem wysoko obciążonym, wynalezionym w latach 70. XX wieku (Lettinga i in. 1980). Obciążenie tego typu reaktorów może dochodzić do 20 kg ChZT/m³d. Zasilanie reaktora następuje równomiernie poprzez ruszt ulokowany w dnie reaktora aby uzyskać powolny przepływ ścieków z dołu ku górze. Osad beztlenowy w postaci granul dobrze sedymentuje i tworzy zawieszone w dolnej części reaktora złożo. Dzięki temu system może pracować z długim SRT osadu i zawartością osadu na poziomie 35 – 40 kg s.m./m³. Reaktory UASB nie są wyposażone w dodatkowe mieszanie. Wydzielający się biogaz powoduje delikatne zruszanie złoża wytwarzając idealne warunki kontaktu beztlenowych granul ze ściekami. W górnej części reaktora zainstalowane są separatory trójfazowe, które służą do oddzielenia granul od biogazu oraz oczyszczonych ścieków. Prawidłowa konstrukcja separatorów przeciwdziała wymywaniu granul z reaktora. Reaktory UASB ze względu na osad granulowany muszą być poprzedzone urządzeniami usuwającymi tłuszcze np. flotacją ciśnieniową. Tłuszcz powoduje oblepianie granul warstwą nieprzepuszczalną dla ścieków oraz powoduje ich wynoszenie do odpływu. Tłuszcz może również powodować powstawanie piany w reaktorze. W badaniach na ściekach pochodzących z ubojni trzody chlewnej oraz bydła w reaktorze UASB o pojemności 800 m³ stwierdzono poprawę procesu oczyszczania przy zachowaniu stosunku tłuszczów do ChZT 10%. Przy takim stosunku tłuszczów do ChZT osiągnięto redukcję ChZT na poziomie 70 – 92% oraz tłuszczów na poziomie 27 – 58% (Miranda i in., 2005).

Modyfikacją reaktora UASB jest reaktor HUASB (hybrid upflow anaerobic sludge blanket), który wypełniony jest w swojej górnej części kształtkami stanowiącymi szkielet, na którym może wzrastać biomasa. Modyfikację tą zastosowano w celu wyeliminowania niedogodności eksploatacyjnej polegającej na konieczności utrzymania odpowiedniego stężenia biomasy w reaktorze UASB. Podczas rozruchu reaktora hybrydowego HUASB pracującego na ściekach z ubojni drobiu o pojemności czynnej ok. 5,4 l, wypełnionego w górnej 1/3 wysokości kształtkami i pracującego przy HRT wynoszącym 10 h uzyskano redukcję zanieczyszczeń ChZT na poziomie 80% po 120 dniach pracy reaktora osiągając jednocześnie obciążenie reaktora równe 3,43 kg ChZT/m³d (Rajakumar i Meenambal, 2008). Dla reaktora pilotowego o podobnej konstrukcji pracującego na ściekach papierniczych również osiągnięto redukcję

ChZT na poziomie 68% do 92% (Ravichandran i Balaji, 2020). Przy wypełnieniu reaktora w 100% kształtkami na ścieku z ubojni kurczaków osiągnięto redukcję stężenia ChZT na poziomie 85 – 95% przy obciążeniu reaktora 8 kg/m³d (del Pozo i in., 2000).

1.4.4.2 Sposoby wstępnego przygotowania ścieków

Pomimo, że ścieki z przemysłu mięsnego mogą być oczyszczane w reaktorach beztlenowych, substancje, które znajdują się w ich składzie mogą powodować kłopoty eksploatacyjne. Największy problem stanowią tłuszcze, których przeciętna zawartość mieści się w zależności od źródła w zakresie 50 - 897 mg/dm³ (Johns, 1995), 290 – 2670 mg/dm³ (UNSW, 1998), 5 - 2110 mg/dm³ dla ścieków z rzeźni bydła Churchill (McCabe i in. 2012). W badaniach własnych oznaczając jeden raz tłuszcze wyrażone ekstraktem eterowym uzyskano wynik na poziomie 252 mg/dm³. Częsteczki tłuszczu hydrolizują do długołańcuchowych kwasów tłuszczowych (LCFA – long chain fatty acids), które są czynnikiem inhibitującym dla bakterii acidogenezy i metanogenezy (Dereli i in, 2012) i w bezpośredni sposób wpływają na adsorpcję substancji odżywczych przez mikroorganizmy tworząc na ich powierzchni warstwę filmu tłuszczowego (Long i in., 2011). Wysokowydajne systemy z osadem granulowanym są na wpływ tłuszczu bardziej wrażliwe. Nie zaleca się przekraczania stężenia 100 mg/dm³ tłuszczu w dopływie do reaktora ze względu na potencjalny negatywny wpływ na mikroorganizmy tworzące granule (dane własne, niepublikowane). Podczas eksploatacji reaktora beztlenowego przez firmę EMI dopływ tłuszczów wyrażonych w stężeniu ekstraktu eterowego powyżej 100 mg/dm³ powodował inhibicję procesu oraz spadek produkcji metanu. Ostatecznie reaktor uległ zakwaszeniu i wymagał ponownego rozruchu. Biorąc pod uwagę potencjał metanowy tłuszczu, który wynosi 1014 Ndm³ CH₄/ kg m. o. (Harris i in, 2015) zasadne jest umożliwienie konwersji tłuszczów w biometan. W różnych badaniach obserwowano pozytywny wpływ tłuszczu na zwiększenie produkcji biometanu przy kofermentacjach odpadów i ścieków z przemysłu mięsnego z innymi odpadami. Wybrane przykłady przedstawiono poniżej.

1. Wspólna fermentacja 5% dodatku mieszaniny odpadów pochodzenia zwierzęcego które składały się głównie z tłuszczu oraz białek i stanowiły 68,1% organicznego ładunku zwiększyły 5,7 razy produkcję metanu. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że dodatek tego typu odpadów w ilości dochodzącej do 10% negatywnie wpływał na proces poprzez pienienie zawartości reaktora (Pitk i in. 2012).

2. Kofermentacja osadów ściekowych i tłuszczów z zakładów mięsnych w ilości do 46% masy organicznej przy czasie zatrzymania 16 d oraz obciążeniu związkami organicznymi reaktora wynoszącym 3,46 kg m.o. /m³d spowodowała wzrost produkcji metanu z 278 do 463 m³/t m.o. (Luostarinen i in. 2009).
3. Wspólna fermentacja osadów ściekowych i tłuszczu z tłuszczownikami zwiększała ilość biogazu o 9 i 27 % dla dodatku tłuszczu w ilości 10 i 30% w stosunku do osadu ściekowego w odniesieniu do masy organicznej (Davidsson i in. 2008).
4. Przy czasie zatrzymania 20 d i obciążeniu komory 3 kg m.o./m³d oraz dodatku tłuszczu do fermentowanych osadów ściekowych w ilości 23% masy organicznej uzyskano wzrost produkcji metanu wynoszący 138% (Silvestre i in. 2011).

Dostępność substratów podlegających fermentacji beztlenowej ma kluczowe znaczenie dla skuteczności oczyszczania ścieków oraz ilości wytworzonego biogazu. W przypadku związków organicznych wielkocząsteczkowych niezbędnym etapem jest przekształcenie ich do postaci prostych cząstek organicznych, łatwych do pobrania przez mikroorganizmy. Uzyskuje się to poprzez hydrolizę, lub wstępny proces przygotowania substratów do fermentacji.

Wydaje się, że wstępne przygotowanie ścieków pochodzących z przemysłu mięsnego przed podaniem ich do reaktora beztlenowego zintensyfikuje proces poprzez zwiększenie redukcji stężenia zanieczyszczeń oraz produkcji biogazu. Wspomaganie może być prowadzone różnymi metodami. Zalicza się do nich metody biologiczne, termiczne, chemiczne. Należy nadmienić, że ze względu na brak standaryzacji wykonywanych doświadczeń oraz trudności z oszacowaniem ewentualnych kosztów prowadzenia procesu w warunkach technicznych trudne jest porównanie różnych wariantów przygotowania wstępnego substratu poddawanego fermentacji metanowej.

Procesy biologiczne.

Są to sposoby wykorzystujące wstępną fermentację, które mogą być prowadzone z dodatkiem enzymów oraz biosurfaktantów w celu przyspieszenia i poprawienia stopnia rozkładu związków wielkocząsteczkowych. Wstępna fermentacja przed reaktorem beztlenowym z dodatkiem wyodrębnionej bakterii *Bacillus* zwiększyła ilość produkowanego biogazu o 16% oraz o 8% zawartość metanu w biogazie względem próby kontrolnej (Peng i in, 2013). W innych badaniach wstępna hydroliza bydlęcej gnojowicy w temperaturze 30 – 35°C i bez

dodatków, zastosowana przed beztlenowym procesem przez 1 – 2 dni zwiększała ilość produkowanych octanów jednocześnie wpływając na wzrost produkcji biogazu o 17 – 19% oraz zwiększając zawartość metanu z 68 – 75% do 75-86% (Singh i in. 1983). Hydroliza ścieków mlecznych z dodatkiem lipazy przez okres 12 h powodowała dwukrotnie większą redukcję ChZT w stosunku do próbki kontrolnej oraz produkcję biogazu w ilości 0,445 Ndm³ względem 0,209 Ndm³ w próbie kontrolnej (Mendes i in. 2006). Natomiast w przypadku ścieków zawierających tłuszcz świński poddanych podczyszczaniu przez 5,5 h z dodatkiem 250 mg/dm³ lipazy trzustkowej (PL-250n) zaobserwowano 5% skrócenie czasu redukcji tłuszczu i LCFA o 80% względem próbek bez dodatku lipazy ale zaobserwowano zwiększenie o 35% hydrolizy tłuszczów do długo łańcuchowych kwasów tłuszczowych (Masse i in. 2002).

Z przedstawionych wyników doświadczeń można wnioskować, że enzymy i dodatki biologiczne mają wpływ na efektywność procesu wstępnego przygotowania substratów powodując przyspieszenie rozkładu wielkocząsteczkowych związków, co skutkuje wzrostem produkcji biogazu oraz lepszym rozkładem materii organicznej. Do wad należą oprócz wysokich kosztów enzymów również stosunkowo wolny czas działania procesu. Zaletą jest brak toksyczności dla dalszego procesu beztlenowego.

Proces termiczny.

Termiczny proces polega na poddaniu materii organicznej wpływowi podwyższonej temperatury, zazwyczaj powyżej 100°C w celu dezintegracji materiału organicznego. Czas oddziaływania temperatury musi być na tyle długi aby zapewnić rozpuszczenie większych cząsteczek. Czasami dodatkowo dla wzmocnienia efektu podwyższa się również ciśnienie. Doświadczenie w skali laboratoryjnej i pilotowej wykazało, że termiczna obróbka w temperaturze 60°C miała wpływ głównie na tłuszcze zawarte w mieszaninie wstępnego i nadmiernego osadu rozkładając je do LKT, które podczas metanogenezy były przemieniane w metan. Zaobserwowano jednocześnie wzrost ilości biogazu o 30% (Hiraoka i in. 1985). Nie zawsze jednak termiczna hydroliza przynosi oczekiwane efekty. Cuetos i in. (2010) przedstawili badania, z których wynika, że wpływ termicznej obróbki w temperaturze 133°C przez 20 minut w ciśnieniu >3 bar na odpady z przetwórci mięsnej, które były mieszane z osadami ściekowymi i poddawane wspólnej fermentacji nie był obserwowany. Uzyskane wyniki wykazały brak wzrostu powstawania biogazu oraz zwiększenia biodegradowalności związków lipidowych. Z kolei badania nad odwodnionym obornikiem świńskim wykazały wzrost ilości biogazu o 78 %

oraz udział metanu w biogazie o 60 % po obróbce termicznej w temperaturze 70°C przez okres 1 h (Rafique i in. 2010). A użycie pary w temperaturze powyżej 210°C przez 10 min spowodowało wzrost o 50% produkcji metanu uzyskanego z fermentacji obornika krowiego oraz wierzby (Estevez i in. 2012).

Wstępne przygotowanie termiczne, substratów, temperaturą powyżej 120°C ma dodatkowy sens szczególnie w przypadku odpadów pochodzenia zwierzęcego kategorii 2, które zgodnie z rozporządzeniem EC 1069/2009 muszą być higienizowane przed procesem fermentacji. Proces ma również potencjał ze względu na dezintegrację odpadów zawierających duże ilości tłuszczów, które ulegają rozkładowi do LKT. Największą wadą są wysokie koszty prowadzenia procesu ze względu na konieczność uzyskania odpowiedniej temperatury, w której uzyskujemy skuteczność procesu. Wada ta eliminuje przez to tę metodę z oczyszczania ścieków. Może być jednak skuteczna do przygotowania części substratów w celu wspólnej fermentacji metanowej.

Procesy chemiczne.

Chemiczne przygotowanie substratów do dalszej fermentacji polega na dodaniu związków chemicznych w celu rozbicia wiązań w związkach organicznych tak, aby były bardziej dostępne dla bakterii. Zazwyczaj wykorzystuje się związki chemiczne kwaśne lub zasadowe. Ze względu na zasiarczenie biogazu unika się dodawania kwasu siarkowego.

Dodatek 0,3 g NaOH/g organicznej suchej masy oraz podgrzewanie do 130°C spowodował wzrost produkcji biogazu o 30% (Tanaka i in. 1997). Badania osadu nadmiernego z oczyszczalni ścieków w Chonan (Korea Płd.) mieszanego z obornikiem bydlęcym w proporcji 50 na 50% wykazały wzrost o 85,5% rozpuszczonego ChZT po obróbce osadu w temperaturze 121°C z dodatkiem 7 g NaOH/l (Kim i in. 2002). Osad nadmierny z oczyszczalni ścieków Taipei poddano działaniu NaOH w temperaturze 25°C. Doświadczenia przeprowadzano dla różnej suchej masy osadu od 0,5 do 2% oraz dawki NaOH od 20 do 80 meq/dm³. Optymalną dawką okazała się dawka 40 meq/dm³ dla osadu o zawartości suchej masy 1% przy czasie zatrzymania 10h, która powodowała wzrost rozpuszczalnego ChZT o 31% (Chang i in., 2001). Metoda ta może również być łączona z metodą termiczną. W doświadczeniu z osadem czynnym nadmiernym dodatek ługu sodowego w temperaturze 121°C w czasie 30 minut powodował wzrost rozpuszczalnego

ChZT o 77,3%, wzrost usunięcia związków organicznych o 25,6% oraz wzrost zawartości metanu w biogazie o 34% (Kim i in., 2003).

Do największych wad metod chemicznych należą wysokie koszty eksploatacyjne oraz duża korozyjność dozowanych środków. Mogą one też wpływać negatywnie na dalszy proces beztlenowej fermentacji.

Procesy mechaniczne.

Poprzez mechaniczne działanie na cząstki substancji uzyskujemy lepszy dostęp do prostszych związków dla mikroorganizmów. Po mokrym mieleniu nadmiernego osadu ściekowego dla lepszej dostępności związków węgla i składników odżywczych uzyskano wzrost rozpuszczonego ChZT o 42%, wzrosła też produkcja gazu o 20 do 50% (Baier i in., 1997). Winnym doświadczeniu osad ściekowy poddano mechanicznemu mieleniu oraz ciśnieniu 30 bar i uzyskano wzrost usunięcia substancji organicznej po fermentacji metanowej od 2% do 35% w próbie kontrolnej i od 13% do 50% w próbie badanej. Jednocześnie stwierdzono wysoki wpływ wysokiego ciśnienia na wzrost rozpuszczonego ChZT. W próbie badanej przy ciśnieniu 50 bar uzyskano wzrost ChZT rozpuszczonego z wartości 152 mg/dm³ do 1250 mg/dm³ (Choi i in., 1997). Inną metodą jest przepuszczenie osadu ściekowego przy użyciu pompy wysokociśnieniowej przez dyszę na płytę kolizyjną ustawioną 3 cm od dyszy. Spowodowało to skrócenie czasu fermentacji z 13 do 6 dni bez wpływu na skuteczność procesu. Badania rozpuszczonego ChZT oraz rozpuszczonego węgla organicznego całkowitego wykazały natomiast wzrost odpowiednio z wartości 100 mg/dm³ do 210 mg/dm³ do wartości 760 mg/dm³ do 947 mg/dm³ oraz 80 mg/dm³ do 130 mg/dm³ do wartości 560 mg/dm³ do 920 mg/dm³ (Kang i in., 2000).

W celu intensyfikacji hydrolizy stosuje się również promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali pomiędzy podczerwienią a falami ultrakrótkimi zwane potocznie mikrofalami. Doświadczenia z falami mikrofalowymi o częstotliwości 0,3 – 300 GHz, wykazały dezintegrację cząstek nadmiernego osadu biologicznego określoną poprzez wzrost rozpuszczalnego ChZT o 22% oraz wzrost produkcji biogazu o 79% (Park i in. 2004).

Metody mechanicznego przygotowania substratów do dalszej fermentacji są niezwykle efektywne w rozdrabnianiu większych cząstek, zwiększają powierzchnię czynną dostępną dla mikroorganizmów i czynią substraty łatwiej dostępnymi. Widać to po znacznym wzroście

stężenia rozpuszczonego ChZT oraz całkowitego węgla organicznego. Problemy, które ograniczają stosowanie tej metody to wysokie koszty inwestycyjne, koszty eksploatacyjne. Urządzenia wymagają okresowej wymiany. Są to metody bardzo dobre dla przygotowania mniejszych partii odpadów, które następnie mogą być wspólnie fermentowane.

1.4.4.3 *Oczyszczanie tlenowe*

Oczyszczanie ścieków w warunkach tlenowych tak jak i beztlenowe, wykorzystuje naturalne procesy biologiczne do rozkładu związków biodegradowalnych dzięki czemu uzyskuje się redukcję BZT₅ do wartości 99,9 %. Metody tlenowe są pomocne również w oczyszczaniu ścieków z substancji biogennych. Dobór właściwej metody dla oczyszczania ścieków należy dokonać zawsze w oparciu o parametry, które muszą być osiągnięte zgodnie z wymogami, które należy spełnić, narzucone przez obowiązujące prawo. Poniżej przedstawiono najpopularniejsze metody wykorzystywane w oczyszczaniu tlenowym ścieków pochodzących z przemysłu mięsnego.

Osad czynny napowietrzany

Metoda osadu czynnego została przedstawiona w roku 1914 przez Ardena i Locketa. Podczas eksperymentu prowadzonego w oczyszczalni ścieków w Manchesterze wyhodowali oni w ściekach mikroorganizmy tlenowe, a mieszaninę nazwali osadem czynnym (Arden i in., 1914). Proces był dopracowywany przez pierwsze dekady XX wieku. W pierwszym etapie stosowany był do oczyszczania ścieków komunalnych następnie również do oczyszczania ścieków przemysłowych. Wraz z rozwojem procesu został również uzupełniony o usuwanie związków biogennych.

Mikroorganizmy zawarte w osadzie czynnym w warunkach tlenowych przy zawartości rozpuszczonego tlenu od 0,5 do 2 mg/dm³ rozkładają zanieczyszczenia biodegradowalne do CO₂ oraz H₂O. Skuteczność oczyszczania ścieków zależy od obciążenia osadu związkami organicznymi. Klasyfikację systemów osadu czynnego w oparciu o obciążenie związkami organicznymi przedstawiono w Tabeli 8. Generalnie reaktory pracujące z obciążeniem powyżej 0,6 kg BZT₅/kg_{s.m.o.} d nazywane są reaktorami wysoko obciążonymi, od 0,15 – 0,6 kg BZT₅/kg_{s.m.o.} d średnio obciążonymi oraz do 0,15 kg BZT₅/kg_{s.m.o.} d nisko obciążonymi. Praca pod wysokim obciążeniem prowadzi do wielu problemów technologicznych związanych z wytworzeniem się biomasy trudno sedimentującej oraz bardzo rozdrobnionej. Obciążenie jest

również skorelowane z wiekiem osadu, który dla systemów wysoko obciążonych wynosi poniżej 4 dni, a dla systemów niskoobciążonych powyżej 13 d. W przypadku systemów, które wymagają również usuwania biogenów ze względu na wolny wzrost bakterii nitryfikacyjnych obciążenie osadu związkami organicznymi powinno wynosić poniżej 0,1 kg BZT₅/kg_{s.m.o.} d.

Tabela 8. Typy systemów biologicznych w oparciu o obciążenie substratowe osadu czynnego (Banks i Wang, 2004, Imhoff, 1996).

Typ systemu	Obciążenie substratowe osadu czynnego (kg BZT ₅ /kg _{s.m.o.} d)	Redukcja BZT ₅
Wysoko obciążony	>0,6	<70%
Średnio obciążony	0,2 – 0,6	90-95 %
Nisko obciążony	<0,2	>95 %

Ze względu na małą odporność systemów tlenowych na przeciążenia ładunkiem zanieczyszczeń w oczyszczalniach przemysłowych konieczne jest stosowanie zbiorników retencyjnych, które uśredniają ścieki i zabezpieczają osad czynny przed przeciążeniem. Objętość zbiorników powinna być na poziomie 30 – 50 % dobowej ilości ścieków wytwarzanych w zakładzie przemysłowym. Za małe zbiorniki powodują niewystarczające uśrednienie ścieków zaś za duże powodują hydrolizę substancji organicznych oraz azotu organicznego. Zwiększona hydroliza oraz rozkład azotu organicznego powoduje wzrost stężenia ChZT rozpuszczonego oraz azotu amonowego, które nie są usuwane w procesie koagulacji zmniejszając skuteczność systemów podczyszczania fizyko chemicznego.

Reaktory biologiczne oczyszczające ścieki z przemysłu mięsnego z zawartością tłuszczów przy napowietrzaniu skutkującym stężeniem tlenu rozpuszczonego poniżej 0,5 mg O₂/dm³ charakteryzowały się słabym osadem czynnym z dużą ilością bakterii nitkowatych, które powodowały duże problemy z sedymentacją osadu, a indeks osadu wynosił 250 cm³/g. W laboratoryjnych warunkach odkryto, że zwiększenie napowietrzania w celu uzyskania stężenia rozpuszczonego tlenu <4 mg O₂/dm³ poprawia właściwości sedymentacyjne osadu oraz usunięcie tłuszczu do 90% (Travers i Lovett, 1984). Zgodnie z wytycznymi (US-EPA, 2004) reaktory biologiczne tlenowe powinny zostać poprzedzone systemami podczyszczającymi ścieki z zanieczyszczeń nierozpuszczonych, które niekorzystnie wpływają na prowadzenie procesu. Najpopularniejszym stosowanym rozwiązaniem jest flotacja ciśnieniowa często poprzedzona koagulacją.

W ubojniach prowadzących ubój rytualny, w którym używany jest chlorek sodu oraz w przetwórnich mięsa zaobserwowano wpływ soli na osad czynny skutkujący pogorszeniem sedymentacji oraz jakości odpływu. W skali laboratoryjnej uzyskano stabilną pracę osadu dopiero po okresie adaptacji osadu czynnego do stężenia soli NaCl 8000 mg/dm³ (Kincannon i in. 1968). Z doświadczeń firmy EMI (dane autora niepublikowane) wynika, że osad czynny był w stanie przystosować się do stężeń jonów chlorkowych w wysokości 5000 mg Cl⁻/dm³ bez wyraźnego wpływu na pracę reaktora SBR (Sequencing Batch Reactor) w ubojni będącej wykonującej ubój rytualny. Czas przystosowania reaktora był krótszy niż 7 dni. Również w dużej przetwórni produkującej kabanosy nie zaobserwowano wpływu soli na pracę dwóch reaktorów w technologii SBR przy stężeniu jonów Cl⁻ na poziomie 1500 mg/dm³. Jedną z wad oczyszczalni tlenowych jest powstawanie dużych ilości osadu nadmiernego. W procesie tlenowym rozkład 1 kg usuniętego BZT₅ powoduje przyrost 1 kg_{s.m.} osadu nadmiernego. Zaleca się zatem projektowanie obiektów z dłuższym wiekiem osadu tak, aby w reaktorach tlenowych następowała już wstępna stabilizacja tlenowa osadu. Utylizacja osadów powstających na oczyszczalniach ścieków z przemysłu mięsnego generuje największy udział w kosztach eksploatacyjnych. Na koszty te składają się nie tylko koszty utylizacji lecz również koszty odwadniania osadów. Obecnie przed instalacjami oczyszczającymi ścieki stawiane są również cele związane z usuwaniem związków biogennych, co wynika z regulacji UE oraz przepisów prawa polskiego (Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Śródlądowej, 2019). W związku z tym, że ścieki z ubojni zawierają znaczne ilości amoniaku systemy biologiczne tlenowe muszą mieć możliwości nitrifikacji, a następnie denitryfikacji, aby azot został usunięty do wymaganych parametrów. Ze względu na dobrą biodegradowalność ścieków z zakładów mięsnych do projektowania można stosować normy ATV A131. Dla tych celów świetnie sprawdzają się reaktory SBR. Reaktor sekwencyjny SBR pozwala prowadzić cały proces oczyszczania ścieków w jednym zbiorniku. Po napełnieniu surowymi ściekami reaktor jest mieszany i/lub napowietrzany i przechodzi naprzemiennie przez fazy tlenowe i beztlenowe, których czas trwania zależy od ilości amoniaku i azotanów, które należy usunąć ze ścieków. Dzięki łatwości kontroli długości faz pracy reaktor SBR jest łatwy w sterowaniu w celu osiągnięcia maksymalnych poziomów usunięcia związków azotu. Związki fosforu również można usuwać na drodze biologicznej w reaktorach typu SBR, a w przypadku przekroczeń dopuszczalnych stężeń można strącać symultanicznie związki fosforu w reaktorze.

W projekcie realizowanym przez Meat and Livestock Australia Limited (Project M.478, 1997) w rzeźni wołowiny wykonano badania z wykorzystaniem dwóch reaktorów SBR o pojemności 6 m³ każdy. Osiągnięto redukcję azotu w ściekach oczyszczonych do poziomu maksymalnie 15 – 20 mg/dm³, co stanowiło 90% redukcji stężenia całkowitego azotu w ściekach. Najlepsze efekty nitrifikacji i denitrifikacji uzyskiwano przy niskich stężeniach tlenu wynoszących 0,2 – 0,4 mg/dm³. Stężenie osadu czynnego w reaktorach osiągało 20 kg_{s.m.}/m³ przy jednoczesnym dobrym stężeniu zawiesiny w odpływie na poziomie 20mg/dm³. Potwierdza to dużą przydatność reaktorów typu SBR do tlenowego oczyszczania ścieków z przemysłu mięsnego.

Firma EMI zrealizowała kilka projektów dla przemysłu mięsnego opartych na reaktorach SBR. W Tabeli 9 przedstawiono uzyskane wyniki pracy w oczyszczalniach projektowanych dla przemysłu mięsnego.

Tabela 9. Zestawienie wyników oczyszczalni z przemysłu mięsnego wybudowanych przez firmę EMI (dane autora niepublikowane). DAF – flotacja ciśnieniowa, mech – stopień mechaniczny, SBR reaktor biologiczny sekwencyjny.

Typ przemysłu	Q [m ³ /d]	Parametr	Ścieki surowe	Po DAF	Po oczyszczaniu biologicznym	Redukcja całkowita [%]	Technologia
Przetwórstwo	400	ChZT[mg/dm ³]	2653	687	23	99,15	Mech./DAF/SBR
		Nog [mg/dm ³]	181	38	<5	98	
		Pog [mg/dm ³]	37,5	11,4	1,24	97	
Ubój bydła	500	ChZT[mg/dm ³]	9000	2600	98	99	Mech./DAF/SBR
		Nog [mg/dm ³]	350	-	11	97	
		Pog [mg/dm ³]	38	-	2,1	94,5	
Przetwórstwo i ubój	200	ChZT[mg/dm ³]	23109	4560	369	98,5	Mech./DAF/SBR
		Nog [mg/dm ³]	501	339	25	95	
		Pog [mg/dm ³]	57	15,9	1,14	98	
Przetwórstwo i ubój	100	ChZT[mg/dm ³]	4520	-	71	98,5	Mech./DAF/SBR
		Nog [mg/dm ³]	296	-	12,1	96	
		Pog [mg/dm ³]	64	-	2,64	96	

Przedstawione wyniki z realizowanych obiektów świadczą o dużej skuteczności systemów biologicznych do oczyszczania ścieków z zanieczyszczeń organicznych wyrażonych stężeniem ChZT oraz ze związków biogennych wyrażonych stężeniem azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego. Przekroczenia parametrów projektowych powoduje zakłócenia w procesie co może skutkować wzrostem zanieczyszczeń na odpływie – przykład 3 w Tabeli 9.

W przypadku stosowania do oczyszczania ścieków z przemysłu mięsnego systemów o przepływie ciągłym z osadnikami wtórnymi należy również przewidzieć komory denitryfikacji i defosfatacji. Osadniki wtórne powinny być projektowane na indeks osadu powyżej 150 ml/g ze względu na możliwość wystąpienia rozbitego i lekkiego osadu podczas eksploatacji oraz wystąpienia wtórnej denitryfikacji (Ruffer i in., 1991). W krajach Unii Europejskiej wraz ze zwiększającym się naciskiem na zawracanie wody w celu jej odzysku i zamykania obiegów wodnych coraz szersze zastosowanie znajdują układy membran mikro- (średnica porów: 0.05 – 5µm) oraz ultrafiltracyjnych (Średnica porów: 0.005 – 0,1µm) (Hasar i in., 2004). Związane jest to również z modernizacjami istniejących układów do większych przepływów lub do bardziej restrykcyjnych parametrów dotyczących jakości oczyszczanych ścieków. Membrany mogą pracować zarówno jako zatapialne gdzie filtracja następuje od zewnątrz do wewnątrz (producenci: Alfa Laval, Toray, Kubota, PCI membranes), jak i zewnętrzne gdzie przepływ zachodzi od wewnątrz na zewnątrz membrany (Berghof, PCI membranes). Membrany zatapialne występują jako płaskie lub tubularne, wykonane z PVDV (AlfaLaval), PE (Kubota) lub ceramiki (Cembrane).

Przed reaktorem należy jednak pamiętać o bardzo dobrym usunięciu tłuszczów, gdyż ich zawartość powyżej 100 mg/dm³ powoduje zapychanie się membran i zmniejszenie projektowanego strumienia (l/m²h) permeatu. Zmniejszenie strumienia permeatu powoduje również wzrost zasolenia ścieków oraz niska temperatura. Zastosowanie membran w systemach osadu czynnego powoduje zmniejszenie ilości osadu nadmiernego ze względu na możliwość wydłużenia wieku osadu. Dzięki membranom mikrofiltracyjnym można zatrzymać bakterie zaś dzięki membranom ultrafiltracyjnym również większość wirusów (Melin i in. 2006). Zwiększenie stężenia osadu w reaktorze do wartości średnich wynoszących 12 000 – 18 000 mg/dm³ osadu pozwala na większą stabilność systemu przy okresowych przeciążeniach systemu. Do wad układów membranowych można zaliczyć koszty eksploatacyjne związane z koniecznością użycia środków chemicznych do czyszczenia membran, jak również zużycie energii, które wynosi 1,5 kWh/m³ dla membran zatapialnych i 3,0 kWh/m³ dla membran rurowych zewnętrznych (Günder i in. 1999) . Problem kosztów zużycia energii po części rozwiązują producenci oferując membrany do pracy z niskim ciśnieniem TMP np. firma Alfa Laval. Systemy membranowe wymagają uważnej i zaawansowanej eksploatacji, co może powodować problemy w niektórych zakładach

przemysłowych.

W Tabeli 10 zebrano projektowe parametry dla membran różnych producentów. Dane pochodzą z materiałów udostępnionych przez producentów.

Tabela 10. Porównanie różnych typów membran (dane producentów membran).

Producent	Rodzaj membrany	Materiał	Flux (l/m ² h)
Cembrane	ceramiczna, płaska 0,1 µm	węglik krzemu	10 - 50
Alfa Laval	płaska, 0,2 µm	PVDF	10 - 20
Kubota	płaska, 0,4 µm	Poliolefina	10 - 20
PCI Membrane	włókna, 0,02 µm	PVDF	10 - 20
Berghof	zewnętrzna, rurowa, 0,03 µm	PVDF	50 - 150

W krajach poza Europą stosowane są inne, tańsze w eksploatacji systemy tlenowego oczyszczania ścieków z przemysłu mięsnego takie jak sztuczne mokradła, oczyszczalnie gruntowo-roślinne oraz stawy ściekowe. Stworzone przez człowieka w celu oczyszczania ścieków tereny podmokłe są tanią, zieloną alternatywą dla innych tlenowych systemów. Zaletą jest bardzo niskie zapotrzebowanie na energię elektryczną. Sztuczne zalane mokradła wykorzystują naturalne procesy samooczyszczania wód w procesach biologicznych i fizykochemicznych na styku mikroorganizmów wody, gleby i roślin. Ze względu na długi czas przetrzymania wynoszący nawet 111 dni systemy te mogą być stosowane tylko w miejscach z dużą dostępnością terenów. Problemem, który został zaobserwowany podczas analizy istniejącej pełnoskalowej oczyszczalni działającej w State of Hidalgo w Meksyku dla ubojni, był brak spełniania wymogów parametrów ścieków odprowadzanych do środowiska. Pomimo redukcji zanieczyszczeń takich jak BZT₅, ChZT, zawiesiny o odpowiednio 91%, 89% oraz 85% w oczyszczonych ściekach stężenie BZT₅ nadal wynosiło 137 mg/dm³ przy wymaganych prawem 30 mg/dm³. Oczyszczalnia miała również problem z redukcją azotu, którego postać organiczna była redukowana o 80% lecz amoniak redukowany był tylko o 9% (Gutierrez-Sarabia i in. 2004). W innym przypadku podczas dwu letniego okresu badawczego dwóch sztucznych terenów podmokłych o powierzchni 58,5 m² każdy, oczyszczających ściek z rzeźni zmierzono średnią redukcję BZT₅ wynoszącą 95%, fosforu ogólnego 88% oraz azotu ogólnego 87% (Carreau i in., 2012). Inną metodą nisko kosztową oczyszczania ścieków są stawy ściekowe. Konstrukcja oczyszczalni opartej na stawach ściekowych składa się zazwyczaj z kilku następujących po sobie stawów, z których pierwszy jest stawem beztlenowym z obciążeniem

ładunkiem od 100 – 350 kg BZT₅/m³. Następny jest stawem fakultatywnym o głębokości wynoszącej zazwyczaj 1,5 m i obciążeniu powierzchni ładunkiem BZT₅ – 80 – 400 kg/ha·dzień. Ostatnim stawem jest staw doczyszczający o głębokości zazwyczaj 1 m i o niskim obciążeniu BZT₅. Służy on głównie do oczyszczania związków biogenych (Mara i Peña-Varón, 2004). Na pracę stawów duży wpływ ma temperatura, przez co ich zastosowanie ma większe znaczenie w ciepłym klimacie. Napowietrzanie stawu powodujące rozwój biomasy tlenowej następuje poprzez kontakt powierzchni cieczy z atmosferą oraz poprzez fotosyntezę alg i roślin porastających staw. Dobre efekty oczyszczania uzyskano przy stawach pokrytych makrofagami pływającymi do 70% powierzchni osiągając redukcję BZT₅ i związków biogenych (Kawai i in., 1987). Należy jednak pamiętać, że często parametry ścieków po stawach nie spełniają norm prawnych odprowadzenia do środowiska. Stawy jako takie mogą stanowić świetne uzupełnienie metody osadu czystego pełniąc rolę układu doczyszczającego oczyszczone ścieki.

2 Cel i zakres pracy

Zmiany klimatyczne stawiają nowe wyzwania nowoczesnej gospodarce. Odejście od paliw kopalnych do odnawialnych źródeł energii powoduje również weryfikację dotychczasowych sposobów oczyszczania ścieków. Popularność, szczególnie w przemyśle, zyskują metody beztlenowe, które oprócz wytwarzania cennego biogazu generują mniejszą ilość osadów i wymagają mniejszych nakładów energetycznych ze względu na brak napowietrzania. Metody te pozwalają traktować ścieki i zawarte w nich zanieczyszczenia organiczne jako źródło surowców, a nie odpadów. Naturalnym miejscem zastosowania metod beztlenowych są obszary przemysłu produkujące duże ilości ścieków o zwiększonej zawartości związków organicznych. Ciekawym miejscem aplikacji tych rozwiązań mogą być zakłady mięsne. W ostatnich latach następowało konsolidowanie mniejszych zakładów w większe jednostki, które zwiększając produkcję zwiększały również ilość powstających ścieków. Koszty oczyszczania ścieków gwałtownie rosną w związku z koniecznością utylizacji powstałych osadów ściekowych, zużyciem środków chemicznych do podczyszczania wstępnego oraz energii elektrycznej związanej z dalszym oczyszczaniem biologicznym.

Większość istniejących w Europie oczyszczalni ścieków dla tego przemysłu jest wybudowana według znanego i sprawdzonego od wielu lat schematu. Pierwszy etap stanowi część mechaniczna następnie podczyszczanie fizyko – chemiczne oraz układ biologiczny umożliwiający doczyszczanie ścieków do parametrów pozwalających na zrzut do kanalizacji lub bezpośrednio do odbiornika. Mało jest prac naukowych oraz realizacji opartych na systemach beztlenowych. Systemy beztlenowe opisywane w artykułach naukowych dotyczą zazwyczaj prostych technologii wymagających dużych powierzchni oraz stanowiących dużą uciążliwość dla otoczenia ze względu na generowanie dużych ilości gazów cieplarnianych. Firma EMI, która od wielu lat zajmuje się dostarczaniem technologii oczyszczania ścieków dla zakładów przemysłu mięsnego dostrzegła szansę oraz potencjał w implementacji technologii beztlenowych w tym sektorze rynku. Użytkownicy wielokrotnie zwracali uwagę na rosnące koszty związane z utylizacją powstałych w procesie oczyszczania osadów. W roku 2016 firma z sukcesem zaprojektowała i uruchomiła reaktor wysoko obciążony z osadem granulowanym oraz recyrkulacją zewnętrzną do oczyszczania ścieków z przemysłu spożywczego. Szukając dalszego rozwoju w technologii beztlenowej firma postanowiła rozwijać technologię wykorzystującą reaktory z pełnym wymieszaniem oraz separacją osadu beztlenowego poprzez

flotację ciśnieniową. Osad wydzielony we flotatorach byłby zawracany z powrotem do układu lub odprowadzany jako osad nadmierny.

Niewiele znaleziono publikacji naukowych opisujących układy beztlenowe działające w zakładach mięsnych, a zwłaszcza w ubojniach. Ścieki z ubojni zawierają związki wielkocząsteczkowe takie jak tłuszcze i białka. Przemiana tych związków w metan musi być poprzedzona procesami rozkładu do prostszych związków i wymaga skutecznej hydrolizy. Dlatego też jako główny cel badań przyjęto opracowanie metody skutecznej i szybkiej, a także zasadnej ekonomicznie hydrolizy ścieków z ubojni, która będzie możliwa do zastosowania w skali technicznej. Realizacja głównego celu pracy wymagała realizacji takich celów cząstkowych jak:

1. opracowanie metod analizy ścieków z ubojni;
2. określenie wpływu temperatury i odczynu ścieków na efekty hydrolizy ścieków z ubojni;
3. wybór najlepszej metody hydrolizy ścieków z ubojni poprzez przetestowanie dwóch najbardziej skutecznych wariantów hydrolizy przy optymalnym obciążeniu reaktora beztlenowego pracującego w sposób ciągły w skali laboratoryjnej. Uzyskane w ten sposób dane będą mogły zostać wykorzystane do zaprojektowania instalacji beztlenowego oczyszczania ścieków z ubojni w skali technicznej.

3 Metodyka

3.1 Zakład uboju bydła – miejsce powstawania ścieków

Badania przeprowadzono wykorzystując ścieki pochodzące z Zakładu Uboju Bydła Karol Chwastek. Ubojnia znajdująca się w Dębowcu na Śląsku Cieszyńskim jest powstałą w 1993 roku ubojnią lokalną, która tygodniowo ubija około 150 szt. bydła. Ubój odbywa się w trzy dni robocze tj. poniedziałek, środę oraz piątek. W pozostałe dni prowadzone są drobne rozbiory, z których nie powstaje dużo ścieków. Ścieki z uboju trafiają do jednokomorowego zbiornika retencyjnego, w którym są magazynowane przed wywozem do oczyszczalni miejskiej w Skoczowie.

3.2 Wstępna charakterystyka ścieków z ubojni

Dla zorientowania się w stężeniu zanieczyszczeń zawartych w ściekach z ubojni bydła wykonano poszerzoną analizę ścieków, która posłużyła do zaplanowania dalszych doświadczeń. Analiza obejmowała również oznaczenie lotnych kwasów tłuszczowych w podziale na poszczególne kwasy. Pobrano 5 l ścieków ze zbiornika retencyjnego w dniu uboju. Ścieki pobrano o godzinie 12:00 i w ciągu godziny zostały dostarczone do laboratorium SGS w Pszczynie. Zakres analizy pokazuje Tabela 11. Podczas transportu ścieki były przechowywane w pudle ze styropianu wraz ze schłodzonymi wkładami żelowymi.

Tabela 11. Parametry oznaczane w analizie wykonywanej w laboratorium SGS.

Parametr	Jednostka
Ogólny węgiel organiczny (OWO)	mg/dm ³
Zasadowość ogólna	mmol/l
Kwasowość	mmol/l
Zawiesina ogólna	mg/dm ³
ChZT _{Cr}	mg/dm ³
BZT ₅	mg/dm ³
Azot azotanowy	mg/dm ³
Azot azotynowy	mg/dm ³
Azot amonowy	mg/dm ³
Azot ogólny	mg/dm ³
Substancje organiczne ekstrahujące się eterem naftowym	mg/dm ³
Kwas octowy	mg/kg
Kwas mlekowy	mg/kg
Kwas mrówkowy	mg/kg
Kwas propionowy	mg/kg
Kwas butanowy	mg/kg
Fosfor ogólny	mg/dm ³

3.3 Analiza fizykochemiczna ścieków

Podczas trwania eksperymentu w celu określenia zmian zachodzących w trakcie fermentacji metanowej wykonywano niżej wymienione podstawowe analizy fizykochemiczne.

Temperatura, odczyn

Temperaturę oraz odczyn mierzono w laboratorium przy użyciu pH metru WTW pH 340i. Natomiast w reaktorach laboratoryjnych mierzono odczyn przy użyciu sondy pH DFRobot Gravity – analogowego czujnika pH podłączonego do Arduino. Temperaturę mierzono przez sondę DS18B20.

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen ChZT

Oznaczenie wykonywano metodą kuwetową przy użyciu szybkich testów Nanocolor firmy Macherey – Nagel. Metoda 0-38 w zakresie od 20 – 1500 mg/dm³. Próbki przed pomiarem rozcieńczano 5 krotnie wodą destylowaną dla ścieków po koagulacji lub 10 krotnie wodą destylowaną dla ścieków surowych.

Azot ogólny N – Nog

Oznaczenie wykonywano metodą kuwetową przy użyciu szybkich testów Nanocolor firmy Macherey – Nagel. Metoda 0-88 w zakresie od 5 - 220 mg/dm³. Próbki przed pomiarem rozcieńczano 5 krotnie wodą destylowaną dla ścieków po koagulacji lub 10 krotnie wodą destylowaną dla ścieków surowych.

Azot amonowy N – NH₄

Oznaczenie wykonywano metodą kuwetową przy użyciu szybkich testów Nanocolor firmy Macherey – Nagel. Metoda 0-05 w zakresie od 1-50 mg/dm³. Próbki przed pomiarem rozcieńczano 5 krotnie wodą destylowaną dla ścieków po koagulacji lub 10 krotnie wodą destylowaną dla ścieków surowych.

Fosfor ogólny P – og

Oznaczenie wykonywano metodą kuwetową przy użyciu szybkich testów Nanocolor firmy Macherey – Nagel. Metoda 0-55 w zakresie od 5 -50 mg/dm³. Próbki przed pomiarem rozcieńczano 5 krotnie wodą destylowaną dla ścieków po koagulacji lub 10 krotnie wodą destylowaną dla ścieków surowych.

Lotne kwasy tłuszczowe LKT

Oznaczenie wykonywano metodą kuwetową przy użyciu szybkich testów Nanocolor firmy Macherey – Nagel. Metoda 0-88 w zakresie od 30 - 3000 mg/dm³.

Ogólny węgiel organiczny OWO

Oznaczenie ogólnego węgla organicznego zostało wykonane przy użyciu analizatora węgla organicznego TOC - L/TNM-L firmy Shimadzu.

Sucha masa

Suchą masę oznaczano z wykorzystaniem wagosuszarki firmy Axis ATS60.

3.4 Opracowanie metodyki analizy ścieków w celu oceny skuteczności procesu hydrolizy oraz fermentacji

Dla oceny efektywności hydrolizy oraz procesów beztlenowych planowano wykorzystać sączenie jako sposób określenia zmian zachodzących w ściekach dotyczących przejścia związków nierozpuszczonych w rozpuszczone. Z analizy literatury (Johns, 1995, Jensena i in., 2015) wynikało, że zawartość związków rozpuszczonych w ściekach surowych powinna być niższa niż wynikało to z doświadczeń własnych niepublikowanych. Postanowiono zweryfikować uzyskiwane wyniki porównując wyniki uzyskane po sączeniu ścieków z wynikami uzyskiwanymi po zastosowaniu koagulacji.

Dla analizy pobrano 200 ml badanych ścieków. 100 ml ścieków wlane do cylindra o pojemności 100 ml. W cylindrze wykonano próbę koagulacyjną. Stosowano koagulant PIX 113 w dawce $1 - 2 \text{ l/m}^3$ oraz NaOH do pH 6,5 – 7. Dla poprawnej flokulacji stosowano flokulant A130 dla ścieków świeżych oraz kationowy C9686 dla ścieków po hydrolizie oraz fermentacji. Po koagulacji ścieki filtrowano na sączku ilościowym nr 391, firmy Ahlstrom Munktell. Gramatura 84 g/m^2 , szybkość filtracji 180 s/10 ml oraz retencja 2 – 3 μl . Próbkę do badania uzyskiwano poprzez pobranie 1 ml przesączonych ścieków i rozcieńczenie 9 ml wody destylowanej.

Próbki sączone uzyskiwano poprzez sączenie na sączku strzykawkowym $0,44 \mu\text{m}$, a następnie uzyskany przesącz sączonego na filtrze strzykawkowym $0,22 \mu\text{m}$. Próbkę do badania uzyskiwano poprzez pobranie 1 ml ścieków przesączonych i rozcieńczenie 9 ml wody destylowanej.

Próbki kontrolne uzyskiwano poprzez pobranie 1 ml surowych ścieków oraz rozcieńczenie 9 ml wody destylowanej.

W pobranych próbkach wykonano oznaczenia stężenia zanieczyszczeń ChZT, N – og, N – NH_4 , P – og, OWO, LKT.

Uzyskane wyniki były analizowane pod kątem redukcji stężenia ChZT. Dokonywano również porównania stosunku ChZT do OWO i dla uzyskanych danych szukano korelacji oraz wyznaczano współczynnik korelacji.

3.5 Analiza miejsca poboru ścieków

Ścieki z zakładu pobierano w dwóch miejscach. Ścieki świeże pobierano ze studzienki, która jest studnią zbiorczą i znajduje się między zakładem a zbiornikiem retencyjnym. Ścieki pobierano w godzinach między 8 a 12 automatycznym próbkobiorcą MAXX TP5C firmy Mess-und Probenahmetechnik GmbH. Próbkę pobierano co 15 minut w ilości 200 ml. Podczas jednej godziny pobierano 4 próbki. Po 4 h wszystkie pobrane próbki mieszano.

Ścieki ze zbiornika retencyjnego pobierano każdorazowo o godzinie 12:15 w ilości 5 l. Pobrane ścieki badano zgodnie z metodyką opracowaną na potrzeby prowadzonych badań opisaną w rozdziale 3 punkcie 3.4.

3.6 Wytworzenie inoculum do badań hydrolizy

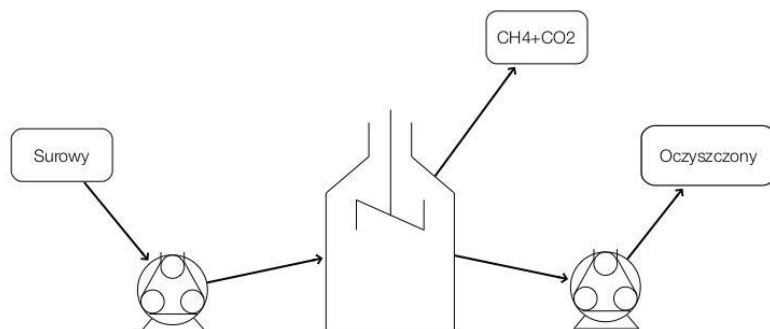
Do wytworzenia inoculum wykonano reaktor pilotowy o pojemności 10 dm³ na bazie butelki Duran z gwintem GLS80. Butelkę umieszczono w kąpeli wodnej utrzymującej temperaturę reaktora na poziomie 35°C. Reaktor był mieszany przy użyciu mieszadła ze stali nierdzewnej napędzanego silnikiem krokowym. Zaszczepienie reaktora wykonano osadem beztlenowym granulowanym z reaktora beztlenowego wykonanego przez firmę EMI pracującego na ściekach z zakładu produkcyjnego firmy Mokate w Żorach. Suchą masę osadu całkowitą i organiczną oznaczono w laboratorium zewnętrznym CLP-B Jastrzębie Zdrój. Zakres analizy przedstawiono w Tabeli 12.

Tabela 12. Zakres analizy osadu beztlenowego z Mokate Żory pobranego z próbnika biomasy na wysokości 0,8 m.

Parametr	Jednostka
Sucha pozostałość ogólna	mg/dm ³
Straty przy prażeniu	mg/dm ³
Pozostałość po prażeniu	mg/dm ³

Reaktor pilotowy zaszczepiono osadem w ilości 4,5 dm³. Pozostałą ilość do objętości 9 dm³ uzupełniono wodą wodociągową.

Ścieki zasilające reaktor pobierano ze zbiornika retencyjnego w każdy dzień uboju tj. poniedziałek, środa, piątek. Zbiornik ze ściekami surowymi został umieszczony w laboratorium w temperaturze pokojowej. Poglądowy schemat instalacji przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat instalacji do wytworzenia inoculum.

Ścieki podawano w sposób ciągły przy użyciu pompy perystaltycznej Milwaukee MP815 do reaktora pilotowego w ilości $2,5 \text{ dm}^3/\text{d}$. Tak sama ilość ścieków w ilości $2,5 \text{ dm}^3/\text{d}$ była odbierana przy użyciu identycznej pompy perystaltycznej Milwaukee MP815. Odpowiedni wydatek pomp uzyskano poprzez dostosowanie wydajności pompy oraz czasu pracy do czasu postoju. Ścieki odpływające z reaktora zbierano do pojemnika i codziennie wylewano ciecz nadosadową, a osad zebrany na dnie w ilości 100 ml wracano do reaktora pilotowego.

W okresie adaptacji osadu do ścieków pochodzących z ubojni jeden raz w tygodniu kontrolowano efektywność pracy reaktora oznaczając ChZT, Nog, NNH_4 , Pog w ściekach surowych i oczyszczonych. Adaptacja reaktora trwała od 25.03.2020 do 15.07.2020. Adaptację osadu beztlenowego do ścieków z ubojni potwierdzono poprzez stabilną pracę wyrażoną redukcją stężenia zanieczyszczeń wyrażonych jako ChZT.

Fotografię instalacji do wytworzenia inoculum została przedstawiona na Rysunku 5.



Rysunek 5. Reaktor pilotowy umieszczony w kąpiel wodnej z dwiema pompami perystaltycznymi firmy Milwaukee MP815.

3.7 Analiza hydrolizy

W pierwszej fazie badań sprawdzono jaki wpływ na hydrolizę ma biocenoza, która rozwinęła się w zbiorniku retencyjnym. W tym celu pobrano próbkę ścieków z produkcji. Ścieki pobrano pomiędzy godziną 7:00 a 7:30 ze studzienki bezpośrednio przed zbiornikiem retencyjnym. Jako inoculum wykorzystano ścieki pobrane o godzinie 7:30 ze zbiornika retencyjnego.

W celu sprawdzenia efektów hydrolizy wywołanej biomasą ze zbiornika retencyjnego nastawiono dwie próbki na okres 24 h w temperaturze pokojowej. Do reaktorów o pojemności 1 dm³ wiano po 800 ml ścieków. Do jednego reaktora ścieki z produkcji, a do drugiego ścieki zmieszane w stosunku 1:4 ze ściekami pobranymi ze zbiornika retencyjnego. Zawartość obu reaktorów podczas trwania doświadczenia była mieszana z wykorzystaniem urządzenia do testów flokulacyjnych VELP FC4S. Podczas trwania doświadczenia z obu reaktorów pobierano próbki od razu po nastawieniu, po 2 h, 4 h, 6h, 8h oraz 24 h. W każdej z pobranych próbek

surowych oznaczano stężenie ChZT, N – og, N – NH₄, a w próbkach poddanych koagulacji oznaczano ChZT i N – NH₄.

W dalszej części badań wybrano cztery sposoby prowadzenia hydrolizy, które są możliwe do zastosowania w skali technicznej:

1. Hydroliza w temperaturze otoczenia około 20°C.
2. Hydroliza w temperaturze otoczenia około 20°C oraz korektą odczynu do pH 9.
3. Hydroliza w temperaturze 35°C.
4. Hydroliza w temperaturze 35°C oraz korektą odczynu do pH 9.

Badania wykonano dla czterech czasów zatrzymania ścieków.

1. Seria I – czas trwania 1 dzień.
2. Seria II – czas trwania 2 dni.
3. Seria III – czas trwania 3 dni.
4. Seria IV – czas trwania 5 dni.

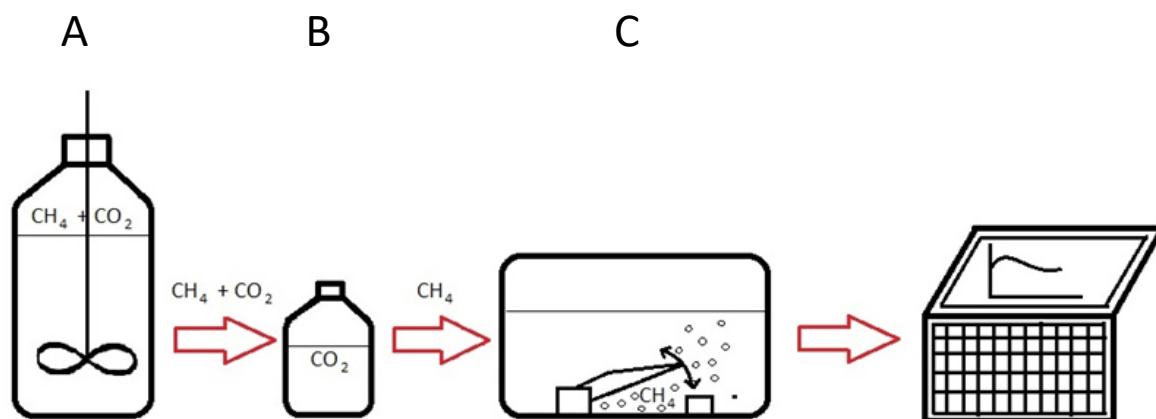
Każdorazowo w ściekach poddawanych hydrolizie sprawdzano zmiany stężenia ChZT, N – og, N-NH₄ w próbkach surowych i poddanych koagulacji w czasie zerowym oraz po założonym czasie trwania hydrolizy.

Po przeprowadzeniu hydrolizy na ściekach z każdej serii wykonano test określający potencjał metanogeny przy użyciu urządzenia AMPTS II (Automatic Methane Potential Test System) firmy Bioprocess Control (Rysunek 6). Do testu wykorzystywano inoculum wytworzone w reaktorze 10 l zgodnie z punktem 3.6. Dla dalszych potrzeb testów oznaczano stężenie ChZT również w inoculum.



Rysunek 6. Automatyczny system pomiaru potencjału metanowego firmy Bioprocess Control.

System AMPTS II składa się z 3 jednostek (Rysunek 7): (A) termostatycznej łaźni wodnej z 15 półlitrowymi reaktorami do inkubacji próbek, (B) jednostki pochłaniającej CO_2 za pomocą 3M NaOH i (C) jednostki do pomiaru mikroprzepływu metanu. Produkcja metanu jest bezpośrednio mierzona on-line poprzez zliczanie objętości wytworzonego metanu, gromadzonego w celkach pomiarowych. Każda celka ma dokładnie wyskalowaną objętość (ok. 10 ml) i po napełnieniu metanem otwiera się, co jest zliczane przez urządzenie pomiarowe.



Rysunek 7. Schemat urządzenia do automatycznego pomiaru potencjału metanowego: (A) termostatyczna łaźnia wodna z 15 półlitrowymi reaktorami do inkubacji próbek, (B) jednostka pochłaniająca CO_2 z 3M NaOH i (C) jednostka do pomiaru mikroprzepływu metanu.

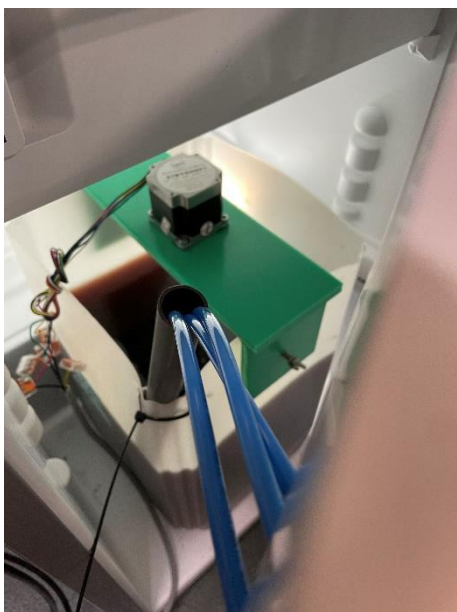
Przed testem wykonywano pomiary suchej masy i suchej masy organicznej oraz pomiary ChZT i na tej podstawie mieszano inoculum z badanymi próbkami. Dla potrzeb eksperymentu przyjęto stosunek inoculum do substratu (I/S) wynoszący 4 (na podstawie stężenia ChZT oznaczonego w inoculum i substracie – próbce ścieków po hydrolizie), ponieważ stosunek inoculum do substratu wynoszący od 2 do 4 jest wymagany do prawidłowego wykonania badań BMP. Badania przeprowadzono w reaktorach 500 ml o pojemności użytkowej 400 ml i 150 ml przestrzeni gazowej, na którą składają się wolna przestrzeń nad powierzchnią cieczy w reaktorze, objętość wężyków oraz wolna przestrzeń nad powierzchnią cieczy w butelce z NaOH. Testy wykonano ze ściekami pochodzącymi z ubojni poddanymi wcześniej hydrolizie (zgodnie z opisem z rozdziału 3.7). Jako próbkę odniesienia przyjęto ścieki poddane hydrolizie w 22 °C. Dodatkowo wykonano również próbkę ślepą, która pozwala uwzględnić produktywność inoculum w odniesieniu do całkowitej produkcji metanu z substratu. Próbką ślepą pochodziła z hodowli inoculum specjalnie zaadaptowanego do ścieków z ubojni. Sposób hodowli inoculum opisano w rozdziale 3.6. Przed badaniem reaktory były przepłukiwane gazowym azotem przez minutę, a następnie inkubowane w temperaturze mezofilnej 33 °C. Wszystkie testy wykonywano w trzech powtórzeniach. Zgodnie z procedurą, test był przeprowadzany do momentu, gdy dzienna produkcja gazu spadła poniżej 5 NmL/d. Po teście wykonywano pomiary pH oraz TS i VS.

3.8 Ocena efektywności fermentacji metanowej poprzedzonej hydrolizą w warunkach ciągłej pracy reaktora

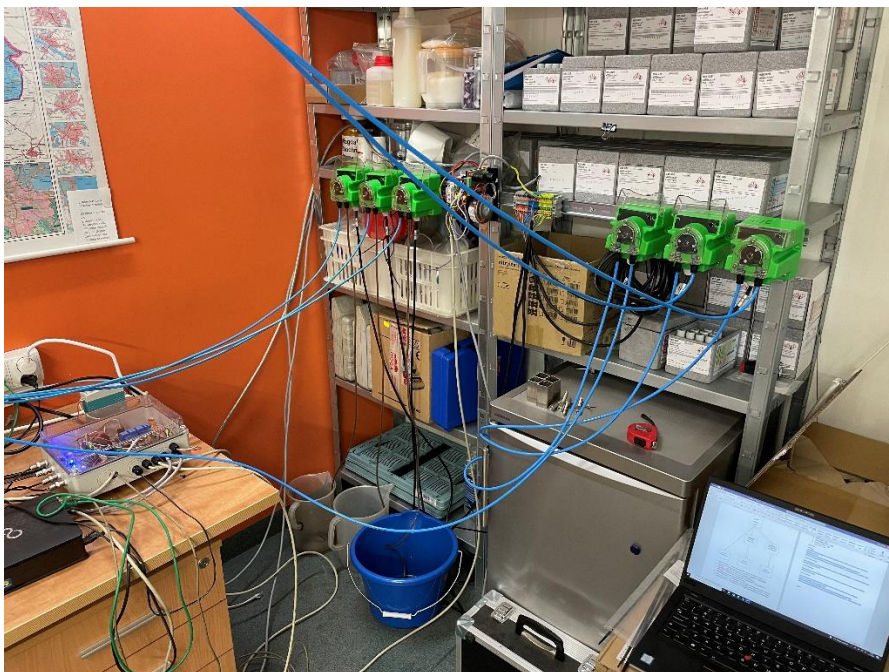
Efektywność fermentacji metanowej ścieków z ubojni poddanych wcześniejszej hydrolizie zbadano w układach laboratoryjnych. W doświadczeniu badano dwa warianty hydrolizy:

1. w temperaturze 35°C przy czasie zatrzymania 5 dni,
2. w temperaturze 35°C i pH 9 przy czasie zatrzymania 3 dni.

Jako kontrolę przyjęto reaktor pracujący bez dodatkowo prowadzonej hydrolizy w osobnym reaktorze. Układ laboratoryjny składał się ze zbiornika zasilającego o pojemności 20 l wyposażonego w mieszadło i umieszczonego w lodówce w celu przeciwdziałania rozwojowi mikroorganizmów (Rysunek 8, 9).

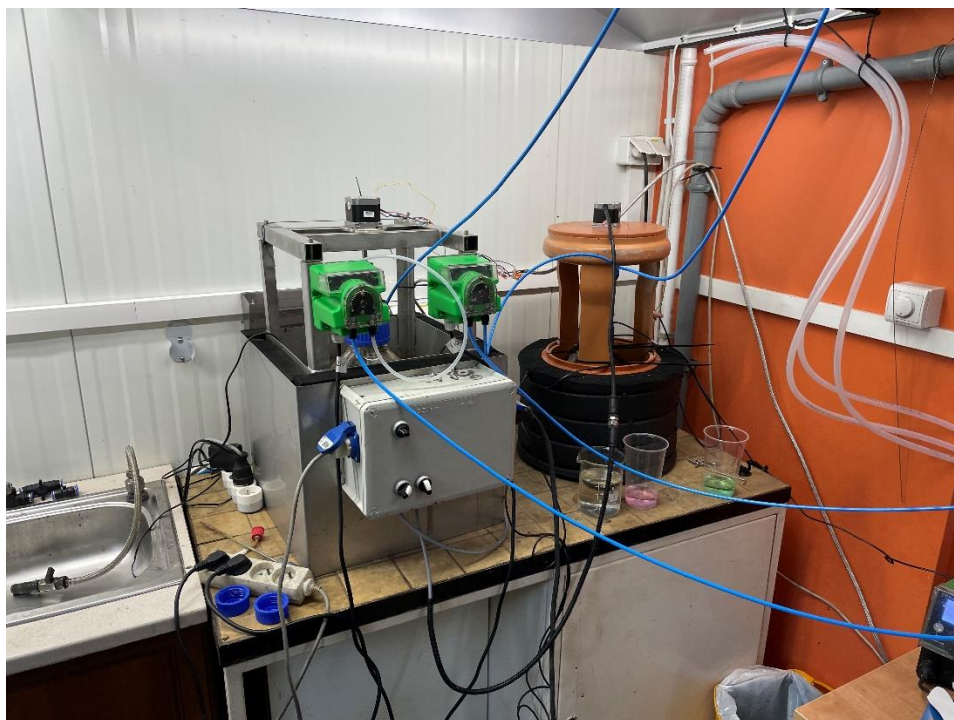


Rysunek 8. Zbiornik zasilający z mieszadłem o pojemności 20 l.



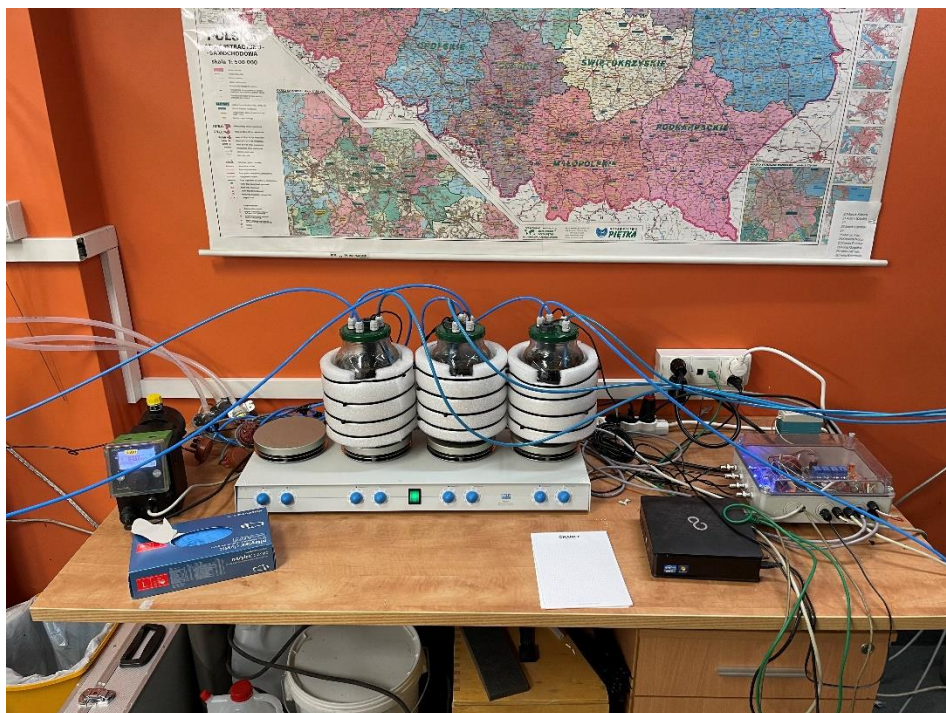
Rysunek 9. Lodówka, w której umieszczono zbiornik zasilający wraz z pompami perystaltycznymi Milwaukee MP815 podającymi ścieki na poszczególne stopnie układu.

Oprócz zbiornika zasilającego układ składał się hydrolizera I o całkowitej pojemności 10 l i pojemności roboczej 5 l litra, w którym realizowana była hydroliza o czasie trwania 5 dni oraz



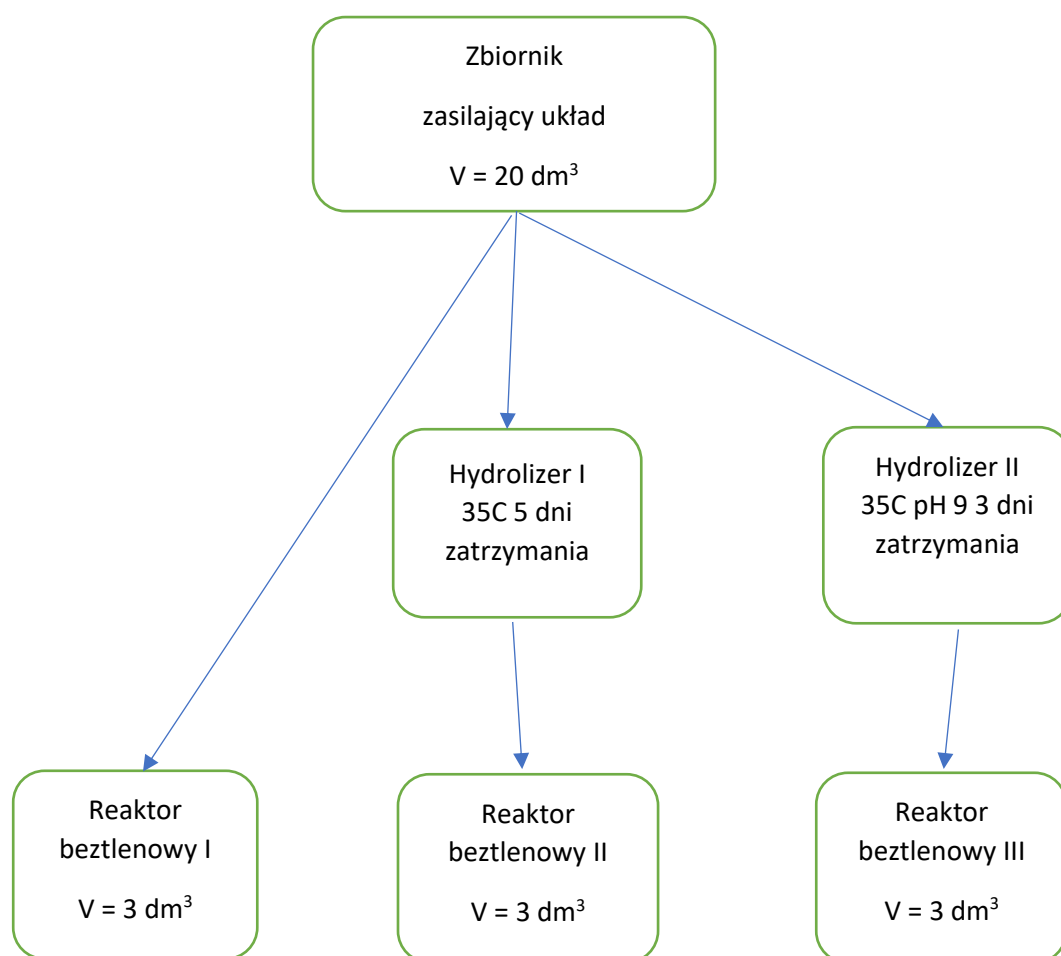
Rysunek 10. Hydrolizer I oraz II wraz z pompami zasilającymi reaktor beztlenowy 2 oraz reaktor beztlenowy 3 w kąpieli wodnej.

hydrolizera II o pojemności całkowitej 6 dm^3 i pojemności roboczej wynoszącej 3 dm^3 . W hydrolizerze II realizowana była hydroliza z czasem zatrzymania 3 dni przy pH 9. Hydrolizery były zanurzone w kąpieli wodnej, której temperatura była utrzymywana na poziomie 35°C (Rysunek 10). Następnie ścieki surowe, po hydrolizerze I i hydrolizerze II były podawane do trzech reaktorów o pojemności 3 dm^3 każdy, podgrzewanych i mieszanych na mieszadle magnetycznym z funkcją grzania firmy Velp AM4 (rysunek 11). Zawartość mieszano z prędkością 100 obr/minutę oraz podgrzewano do temperatury $33\text{--}35^\circ\text{C}$. Objętość czynna reaktorów w doświadczeniu wynosiła $2,925 \text{ dm}^3$. Część gazowa miała objętość $0,350 \text{ dm}^3$.



Rysunek 11. Reaktory beztlenowe 1, 2 i 3 mieszane mieszadłem magnetycznym z funkcją grzania.

Reaktory beztlenowe wykonano ze szklanych słoików o pojemności 3 dm³ zakręcanych szczelnymi nakrętkami. Ścieki były podawane w sposób ciągły przy użyciu trzech perystaltycznych pomp Milwaukee MP815 ze zbiornika zasilającego do dalszych części układu. Pierwsza pompa pompowała ścieki do reaktora beztlenowego 1, druga do hydrolizera I, a trzecia do hydrolizera II. Kolejne dwie pompy perystaltyczne pompowały ścieki z hydrolizera I do reaktora beztlenowego 2 oraz z hydrolizera II do reaktora beztlenowego 3. Każdy reaktor beztlenowy wyposażony był w pompę perystaltyczną, która przepompowywała ścieki z reaktora do zbiornika ścieków oczyszczonych. Raz dziennie ścieki, były zlewane, a osad osadzony na dnie zbiornika zwracany do reaktora beztlenowego. Schemat układu laboratoryjnego przedstawiono poglądowo na Rysunku 12.



Rysunek 12. Schemat poglądowy układu laboratoryjnego dla doświadczenia ciągłego.

W sposób ciągły mierzono temperaturę, ilość wytworzonego biogazu oraz pH. Układ mierzenia biogazu oparto o presostat pralkowy, który po wzroście ciśnienia do 20 mbar otwierał zawór elektromagnetyczny i upuszczał powstały biogaz. Ilość otwarć zaworu była zliczana.

W pierwszym tygodniu doświadczenia zmodyfikowano metodykę ze względu na bardzo duże problemy ze stabilną pracą pomp perystaltycznych. Niemożliwe okazało się ustawienie stałych objętości, które byłyby podawane do poszczególnych elementów układu. Wiązało się to z zatykaniem pomp przez co, niektóre z elementów układu laboratoryjnego nie były obciążane hydraulicznie ściekami w sposób założony.

W związku z powyższym zasilanie ciągłe pompami zmieniono na sekwencyjne. Raz dziennie o godzinie 8:00 wyłączano mieszanie reaktorów beztlenowych. O godzinie 8:45 odlewano z reaktorów 1 dm^3 cieczy nadosadowej. Również z hydrolizera I oraz II odlewano po 1 dm^3 ścieków. Następnie każdy z elementów układu zasilano 1 dm^3 ścieków. Ściekami surowymi

zasilano reaktor 1, hydrolizer I oraz II. Ściekami z hydrolizera I zasilano reaktor beztlenowy I, a ściekami z hydrolizera II zasilano reaktor beztlenowy 3.

W każdy poniedziałek, środę oraz piątek układ zasilano świeżymi ściekami pochodzącymi z uboju. Ścieki surowe pobierano ze zbiornika retencyjnego o godzinie 12:00, czerpakiem i wlewano do zbiornika zasilającego znajdującego się w lodówce. Codziennie mierzono pH, temperaturę oraz ChZT w następujących punktach układu:

1. Zbiornik zasilający.
2. Hydrolizer I – 35 – czas zatrzymania 5 dni.
3. Hydrolizer II – 35 C, pH 9 - czas zatrzymania 3 dni.
4. Reaktor beztlenowy I – kontrola.
5. Reaktor beztlenowy II – po hydrolizerze I.
6. Reaktor beztlenowy III – po hydrolizerze II

Codziennie zgrywano i rejestrowano również dane dotyczące produkcji biogazu.

W każdy piątek wykonywano poszerzone badania w zakresie stężenia ChZT, N – og, N – NH₄, P – og oraz LKT. Badania wykonywano dla próbki surowej oraz koagulowanej. Próbkę pobierano w następujących punktach układu:

1. Zbiornik zasilający.
2. Hydrolizer I – 35 – czas zatrzymania 5 dni.
3. Hydrolizer II – 35 C, pH 9 - czas zatrzymania 3 dn.
4. Reaktor beztlenowy I – kontrola.
5. Reaktor beztlenowy II – po hydrolizerze I.
6. Reaktor beztlenowy III – po hydrolizerze II

Praca ciągła reaktorów trwała 8 tygodni.

W celu obliczenia ilości wytworzonego gazu wykorzystano równanie gazu doskonałego (równanie 1).

$$p = n \cdot \frac{R \cdot T}{V} \quad (1)$$

Gdzie: p – ciśnienie, V – objętość molowa, n – liczba moli gazu, T - temperatura bezwzględna, R – uniwersalna stała gazowa.

W Tabeli 13 zestawiono wartości stałych wykorzystanych w obliczeniach.

Tabela 13. Wartości stałych wykorzystanych w obliczeniach ilości wytworzonego gazu.

Parametr	Symbol	Wartość	Jednostka
Uniwersalna stała gazowa	R	0,08314472	$\frac{\text{bar} * \text{l}}{\text{mol} * \text{K}}$
Stała Henry’ego dla metanu w temperaturze 35°C	K _{CH4}	0,001173066	$\frac{\text{mol}}{\text{l} * \text{atm}}$
Stała Henry’ego dla dwutlenku węgla w temperaturze 35°C	K _{CO2}	0,002607779	$\frac{\text{mol}}{\text{l} * \text{atm}}$
Objętość molowa gazu doskonałego	V _m	24,4640424	$\frac{\text{ml}}{\text{mmol}}$
Masa molowa metanu	m _{mCH4}	16,043	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Masa molowa dwutlenku węgla	m _{mCO2}	44,01	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Ze względu na fakt, że biogaz stanowi mieszaninę gazów, to wykorzystano prawo Daltona dla ciśnień i objętości cząstkowych (równanie 2). Dodatkowo, wykorzystując prawo Henry’ego obliczono objętość gazu rozpuszczonego w cieczy (równanie 3).

$$V = \sum_{i=1}^k V_i \quad (2)$$

Gdzie: p – ciśnienie w mieszaninie k-składnikowej w objętości V i temperaturze T; p_i – ciśnienie cząstkowe składnika i w tej samej objętości i temperaturze;

$$p_i = K_i n_i \quad (3)$$

Gdzie: p – cząstkowe ciśnienie par składnika i; K – stała proporcjonalności charakterystyczna dla składnika i w stałej temperaturze; n – liczba moli składnika i;

4 Wyniki badań

4.1 Charakterystyka ścieków

W celu określenia zawartości podstawowych zanieczyszczeń w ściekach, wykonano szereg badań laboratoryjnych sprawdzających podstawowe parametry fizykochemiczne takie jak: pH, temperatura, ChZT, N ogólny, P ogólny. Wyniki podano w Tabeli 14 i 15.

Tabela 14. ChZT, N-og, N-NH₄, P-og ścieków pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.

Parametr	Wartość [mg/dm ³]	Maksymalna [mg/dm ³]	Minimalna [mg/dm ³]	Liczba próbek
ChZT	11 431	22 008	4400	8
N-og	956	1480	400	8
N-NH ₄	221	580	124	8
P-og	79	110	42	7

Tabela 15. ChZT, N-og, N-NH₄, P-og ścieków pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 10.06.2022 do 03.08.2022.

Parametr	Wartość [mg/dm ³]	Maksymalna [mg/dm ³]	Minimalna [mg/dm ³]	Liczba próbek
ChZT	6 466	9414	3771	8
N-og	571	729	570	8
N-NH ₄	189	356	73	8
P-og	61	76	43	6

Ścieki pobrano ze zbiornika retencyjnego służącego do magazynowania ścieków przed wywiezieniem do oczyszczalni. Różnica w zawartości ChZT i Nog w obu seriach pomiarów z Tabeli 14 i 15 wynikała ze sposobu utylizacji krwi przez ubojnię. W roku 2021 krew bydlęca nie znajdowała odbiorców, co powodowało konieczność jej utylizacji oraz ponoszenie przez ubojnię kosztów z tym związanych (patrz pkt. 1.2.1). W związku z tym część krwi utylizowano przez odprowadzenie jej do ścieków, co powodowało podniesienie wartości ChZT oraz N-og. Zawartość krwi w ściekach ma bezpośredni wpływ na wzrost ChZT, który odnotowano nawet na poziomie 22 000 mg/dm³. Podobnych wartości nie notowano w roku 2022, w którym krew można było sprzedać jako substrat do dalszej przeróbki.

Średnie wyniki badań z Tabeli 15 pokrywają się z badaniem rozszerzonym pokazanym w Tabeli 16, wykonanym w roku 2019 w laboratorium zewnętrznym. Stosunek ChZT/OWO dla pobranej

próbki wynosił 3,5 i świadczy o dużej zawartości łatwo rozkładalnych organicznych substancji w ściekach. Stosunek BZT₅/ChZT dla pobranych ścieków wynosi 0,55, co również potwierdza ich dobrą biodegradowalność. Substancje ekstrahujące się eterem naftowym również są na standardowym poziomie dla ścieków z ubojni bydła. Azot występuje w formie organicznej i amonowej. Ścieki zawierają LKT na poziomie sumarycznym około 1500 mg/dm³ głównie występujące w postaci kwasu octowego i propionowego. W ściekach pochodzą z pozostałości po myciu treści żołądkowych. Zawartość kwasów LKT z badania rozszerzonego została potwierdzona w badaniach przeprowadzonych w roku 2022, w których badano sumaryczną zawartość kwasów – LKT (Tabela 17). Wyniki badania rozszerzonego pokazano w Tabeli 16.

Tabela 16. Badanie rozszerzone wykonane w laboratorium zewnętrznym firmy SGS z dnia 30.09.2019.

Parametr	Wartość	Jednostka
Ogólny węgiel organiczny (OWO)	1668	mg/dm ³
Zasadowość ogólna	17,4	mmol/l
Kwasowość	8,99	mmol/l
Zawiesina ogólna	1344	mg/dm ³
ChZT	5839	mg/dm ³
BZT ₅	3241	mg/dm ³
Azot azotanowy – N-NO ₃	<1,00	mg/dm ³
Azot azotynowy – N-NO ₂	0,24	mg/dm ³
Azot amonowy - N-NH ₄	175	mg/dm ³
Azot ogólny – N-og	578	mg/dm ³
Substancje organiczne ekstrahujące się eterem naftowym	252	mg/dm ³
Kwas octowy	598	mg/kg
Kwas mlekowy	<10	mg/kg
Kwas mrówkowy	46	mg/kg
Kwas propionowy	531	mg/kg
Kwas butanowy	280	mg/kg
Fosfor ogólny – P-og	55,7	mg/dm ³

Tabela 17. Stężenie LKT w próbkach pobieranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 10.06.2022 do 03.08.2022.

Parametr	Wartość [mg/dm ³]	Maksymalna [mg/dm ³]	Minimalna [mg/dm ³]	Liczba próbek
LKT	1340	1645	758	8

Analizując wyniki uzyskane podczas trwania badań laboratoryjnych można stwierdzić, że skład ścieków pochodzących z ubojni mieści się w zakresach zanieczyszczeń podawanych w literaturze, które zebrano w Tabeli 3. W zestawieniu tabelarycznym danych literaturowych widać znaczny rozrzut pomiędzy minimalnymi i maksymalnymi wartościami stężeń zanieczyszczeń. Wiąże się to z charakterem produkcji jak również sposobem utylizowania odpadów po zwierzęcych. Zgodnie z Tabelą 4 czynnikiem, który w największym stopniu zwiększa stężenie zanieczyszczeń w ściekach wyrażone w ChZT oraz N – og jest krew.

4.2 Wybór metody pomiaru stężenia związków rozpuszczonych w ściekach w celu określenia skuteczności hydrolizy i fermentacji

W badaniach nad efektywnością hydrolizy substancji organicznych obecnych w ściekach z ubojni i w celu wyznaczenia wartości parametrów hydrolizy takich jak temperatura i odczyn postanowiono posługiwać się analizą zmian stężeń ChZT całkowitego w powiązaniu ze zmianami ChZT sączonego w próbkach ścieków. Wstępnie założono, że sączenie ścieków na sączku 0,22 µm pozwoli na uzyskanie przesączu, którego ChZT będzie zawierało tylko związki organiczne rozpuszczone. Wstępne badania przeprowadzone na próbkach surowych ścieków wykazały średni ubytek ChZT podczas sączenia na poziomie 26% (Tabela 19Tabela 18). Podobne wyniki uzyskano również w laboratorium CLP – B co zostało przedstawione w Tabeli 18. Również literatura (Johns i in., 1995, Jensen i in., 2015) podaje zawartość ChZT rozpuszczonego na poziomie około 20%.

Tabela 18. Wyniki badań ChZT, N--NH₄ i N-og dla próby surowej oraz sączonej wykonanych w laboratorium CLP-B Jastrzębie
Zdrój z dnia 28.05.2021.

Parametr	Próbka niesączona [mg/dm ³]	Próbka sączona [mg/dm ³]	Redukcja %
ChZT	8280	6740	18,6%
Azot amonowy – N-NH ₄	237,5	228,2	4%
Azot ogólny – N-og	886	757,4	14,5%

Uzyskiwane wyniki nie zgadzały się z niepublikowanymi raportami firmy EMI z działających instalacji flotacyjnych opartych o podczyszczanie chemiczne przy użyciu koagulantów nieorganicznych. Koagulanty nieorganiczne umożliwiają strącenie związków nierozpuszczonych pozostawiając w ściekach tylko substancje rozpuszczone. Raporty wskazywały na redukcję zanieczyszczeń na poziomie 50 – 60% dla ChZT całkowitego i do 98% ChZT nierozpuszczonego. Również literatura potwierdza podobne redukcję uzyskiwane na układach flotacyjnych poprzedzonych chemiczną koagulacją. Stosując chlorek poliglinu uzyskano redukcję na poziomie 45 – 75 % całkowitego stężenia ChZT w ściekach pochodzących z rzeźni (Nunez i in., 1999). W zakładach uboju kurczaka stosując również polichlorek glinu osiągnięto redukcję całkowitego ChZT w wysokości 75% (San Jose, 2004). Stosując kombinację siarczanu żelaza wraz z wapnem uzyskano redukcję stężenia ChZT całkowitego o 56,8 % (Satyanarayan i in., 2005).

Powyższe dane pokazują dużą rozbieżność pomiędzy uzyskiwanymi wynikami stężenia ChZT po sączeniu i po koagulacji. Zdecydowano się potwierdzić uzyskiwane wyniki na rzeczywistych instalacjach oraz dane pochodzące z literatury w badaniach laboratoryjnych (Tabela 19).

Tabela 19. ChZT ścieków surowych, sączonych i koagulowanych pobieranych ze zbiornika retencyjnego oraz ze studni kanalizacyjnej zbierającej ścieki z ubojni w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.

Próba	ChZT – surowe [mg/dm ³]	ChZT – sączone [mg/dm ³]	Redukcja [%]	ChZT – koagulowane [mg/dm ³]	Redukcja [%]
1	13 540	11 000	19%	4 640	66%
2	11 340	7 700	32%	5 060	55%
3	17 340	13 840	20%	11 180	36%
4	9 280	8 120	13%	4 480	52%
5	19 220	10 400	46%	7 440	61%
7	4 400	4 220	4%	2 100	52%
Średnia	12 520	9 213	26%	5 816	54%

Przeprowadzone analizy wykazały większe usunięcie zanieczyszczeń wyrażonych parametrem ChZT wynoszące średnio 54% w przypadku zastosowania koagulacji w porównaniu z efektami sączenia, co pokrywało się z doświadczeniami firmy EMI uzyskanymi dla pełnoskalowych układów flotacyjnych pracujących w podobnym przemyśle. Przyczyną powstałej różnicy pomiędzy efektami sączenia a koagulacji, która nie występuje w ściekach z innych gałęzi przemysłu, jest obecność krwi w ściekach z ubojni. Krew zawiera w osoczu białka o średnicy poniżej 0,22 µm, które przechodzą przez sączek ale są strącane podczas koagulacji. Jest to prawdopodobna przyczyna powstałej różnicy. W Tabeli 20 przedstawiono niektóre z białek osocza wraz z ich wielkościami.

Tabela 20. Niektóre białka osocza (Bańkowski 2004, [www1](#))

Typ białka	Ilość [mg/dl]	Wielkość [µm]
Albumina	4000 -5000	0,0042
α ₁ - antyproteaza	85 - 185	-
Immunoglobiny	700 - 1500	0,039 – 0,127
Transferyna	200 - 400	-

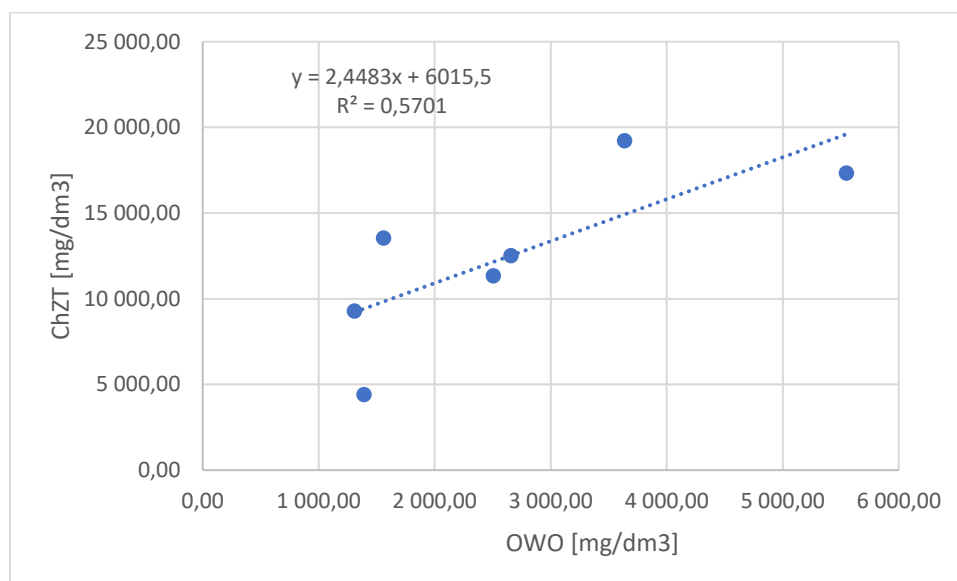
Dane z Tabeli 20 pokazują, że część białek ma możliwość przedostać się przez sączek 0,22 µm jednocześnie nie będąc związkami organicznymi rozpuszczonymi.

Generalnie ścieki z ubojni są bogate w różnego rodzaju związki organiczne i jednocześnie uważane za bardzo szkodliwe ze względu na bardzo złożony ich skład zawierający m.in. tłuszcze, białka, włókna i inne substancje organiczne (Bustillo-Lecompte i in., 2016). Z tego też

względnie analizując tego typu ścieki często opiera się nie tylko na samych wartościach ChZT ale też BZT i OWO (ogólny węgiel organiczny). W uproszczeniu, ChZT jest miarą ilości elektronów dostępnych w węgli organicznym do redukcji tlenu do wody, natomiast OWO jest to ilość węgla. Dlatego też stosunek ChZT/OWO określa ilość tlenu jaka jest potrzebna do utlenienia substancji organicznych w stosunku do zawartości węgla w jej strukturze. Wielkość tego stosunku będzie uzależniona od rodzaju związków organicznych i będzie wyższa dla węglowodorów nasyconych, kwasów tłuszczowych, a niższa dla węglowodanów i celulozy (Kowalski, 1989). Wyniki pomiarów stężenia ChZT i OWO dla ścieków surowych przedstawiono w Tabeli 21 i na Rysunku 13.

Tabela 21. Wyniki ChZT oraz OWO ścieków surowych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.

Próba	ChZT – surowe [mg/dm ³]	OWO - surowe [mg/dm ³]	ChZT/OWO
1	13 540	1 557	8,70
2	11 340	2 503	4,53
3	17 340	5 548	3,12
4	9 280	1 307	7,10
5	19 220	3 636	5,29
6	4 400	1 388	3,17
Średnia	12 520	2 656	5,32



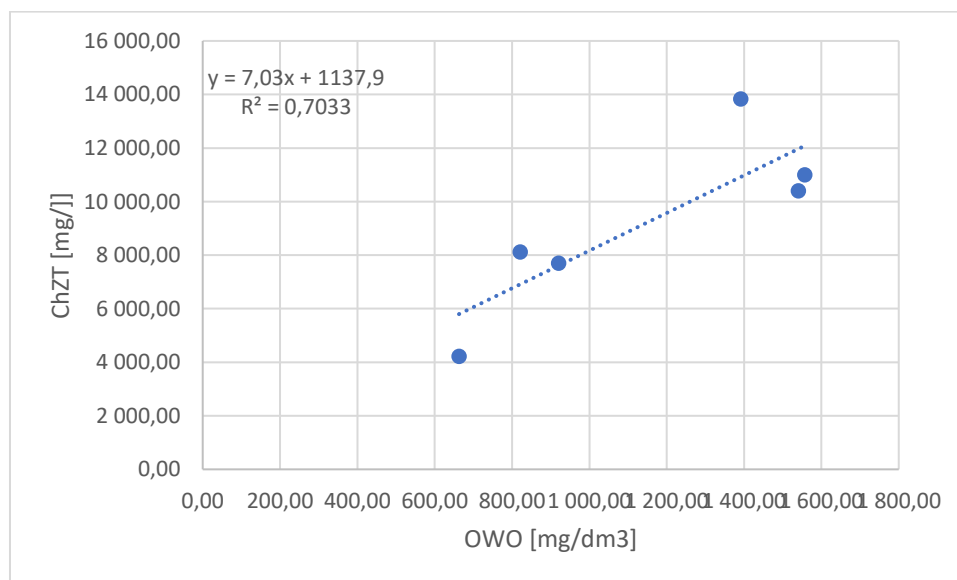
Rysunek 13. Zależność ChZT od OWO wraz z linią trendu oraz korelacją R^2 dla ścieków surowych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.

Stosunek ChZT do OWO waha się od 3,12 do 8,70 przy średniej wartości wynoszącej 5,32. Analiza współczynnika R Pearsona wykazała, że związek pomiędzy ChZT i OWO jest bardzo silny i dodatni jednak nie jest on istotny statystycznie ($r = 0,755$ $p = 0,083$). Analizując stężenia całkowitego ChZT ścieków surowych i stężenia OWO widoczny jest brak wysokiego dopasowania modelu korelacji (Rysunek 13) gdzie współczynnik determinacji R^2 dla danych przedstawionych wynosi 0,57.

Lepszą korelację uzyskano między ChZT i OWO oznaczonymi w ściekach sączonych (Tabela 22, Rysunek 14).

Tabela 22. ChZT oraz OWO ścieków sączonych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.

Próba	ChZT – sączone [mg/dm ³]	OWO – sączone [mg/dm ³]	ChZT/OWO
1	11 000	1 557	7,06
2	7 700	920	8,36
3	13 840	1 390	9,95
4	8 120	820	9,89
5	10 400	1 540	6,75
6	4 220	662	6,36
Średnia	9 213	1 148	8,06



Rysunek 14. Zależność ChZT od OWO wraz z linią trendu oraz korelacją R^2 dla ścieków sączonych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.

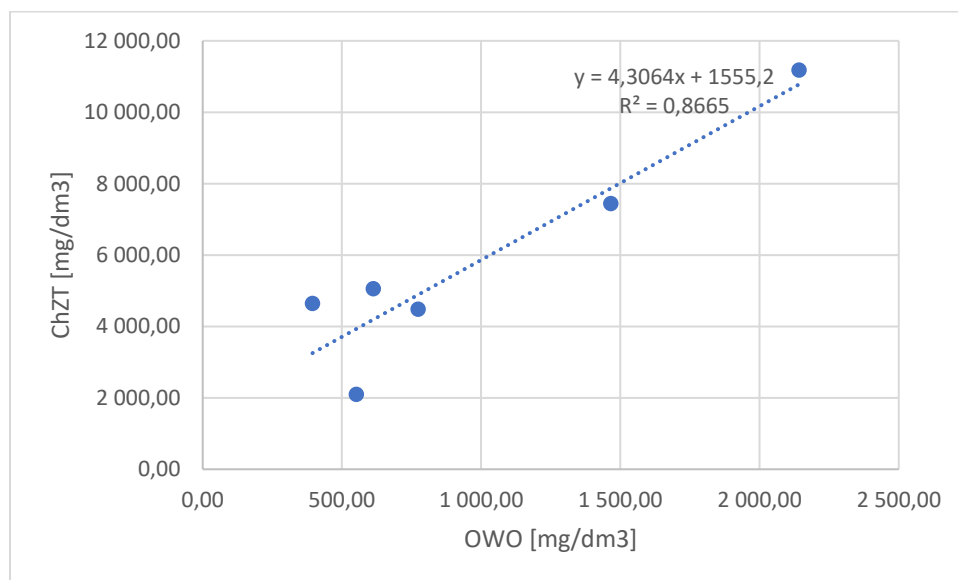
W przypadku ścieków sączonych analiza korelacji R Pearsona wykazała już, że związek jest bardzo silny i dodatni, a przede wszystkim jest on już istotny statystycznie ($r=0,838$ $p = 0,037$).

Współczynnik determinacji R^2 między wartościami ChZT i OWO wynosi 0,703, co oznacza zdecydowanie już większe dopasowanie. Wartości stosunku ChZT do OWO mieszczą się w mniejszym przedziale wartości niż miało to miejsce w przypadku ścieków niesączonych i zawierają się pomiędzy 6,36 a 9,95 ze średnią 8,06. Relatywnie wysokie ChZT badanych ścieków w tej fazie badań wynikało z większej niż standardowa zawartości krwi w ściekach.

W Tabeli 23 porównano wartości ChZT i OWO dla ścieków koagulowanych.

Tabela 23. Wyniki ChZT oraz OWO ścieków koagulowanych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.

Próba	ChZT – koagulowane [mg/dm ³]	OWO – koagulowane [mg/dm ³]	ChZT/OWO
1	4 640	394	11,77
2	5 060	612	8,27
3	11 180	2 141	5,22
4	4 480	773	5,79
5	7 440	1 464	5,08
6	2 100	551	3,81
Średnia	5 816	989	6,66



Rysunek 15. Zależność ChZT od OWO wraz z linią trendu oraz korelacją R^2 dla ścieków koagulowanych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.

Ścieki po koagulacji charakteryzowały się już bardzo wysokim i istotnym statystycznie stopniem korelacji R Pearsona ($r = 0,931$ $p = 0,007$). Dodatkowo bardzo wysoki jest także

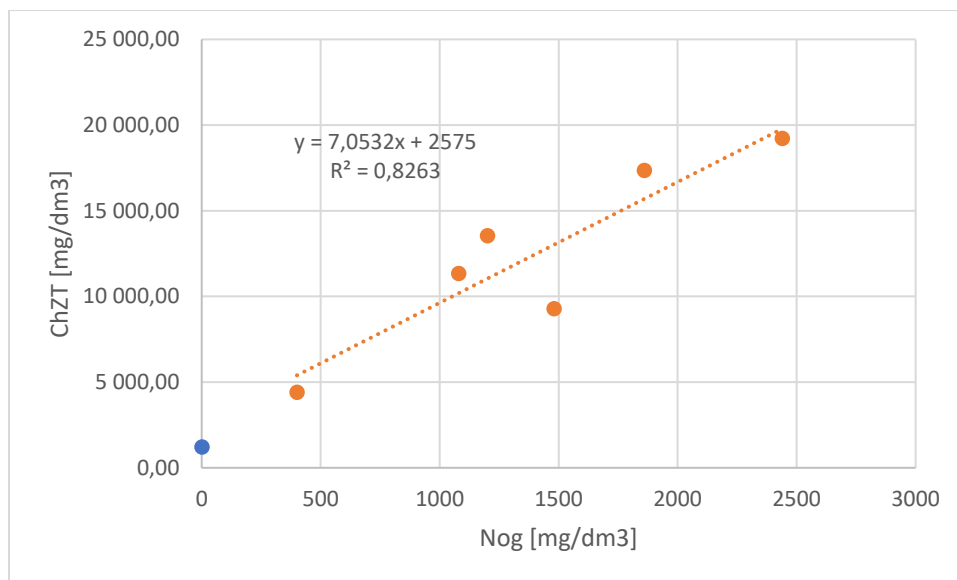
współczynnik determinacji wynoszący 0,87 (Rysunek 15), co wskazuje na stosunkowo stabilny skład substancji rozpuszczonych w ściekach z ubojni.

W wielu przypadkach próbowano skorelować między sobą ChZT, BZT i OWO, które w różny sposób określają zawartość materii organicznej. Przyjmowano, że w zasadzie to OWO jest ważniejszym parametrem niż ChZT w celu określania zawartości materii organicznej. Jednak w praktyce, współczynniki korelacji pomiędzy ChZT i OWO można łatwo porównywać dla ścieków komunalnych, ale jest to już bardzo trudne dla ścieków przemysłowych (takich jak ścieki z ubojni), ponieważ stosunek ten nie jest stabilny z tego względu, że zależy on głównie od składu ścieków, który jest zmienny (Loganath i Mazumder, 2018). Z przedstawionych wyników badań wyraźnie widać, że dla niesączonego ścieków surowych mimo silnej korelacji, to dopasowanie wyników jest stosunkowo niskie i nie jest to też istotne statystycznie. Pokazuje to bardzo dużą zmienność badanych ścieków. Z drugiej strony, ścieki po koagulacji cechują się bardzo silną korelacją pomiędzy ChZT a OWO, co może świadczyć, że bardzo duża zmienność składu tych ścieków, jest w głównej mierze związana z substancjami zawieszonymi i koloidalnymi, natomiast skład substancji rozpuszczonych charakteryzuje się stosunkową małą zmiennością. Przeanalizowano również wpływ sączenia i koagulacji na wyniki analizy azotu ogólnego w ściekach z ubojni. Uzyskane wyniki wraz z procentowym zmniejszeniem stężenia pokazano w Tabeli 24.

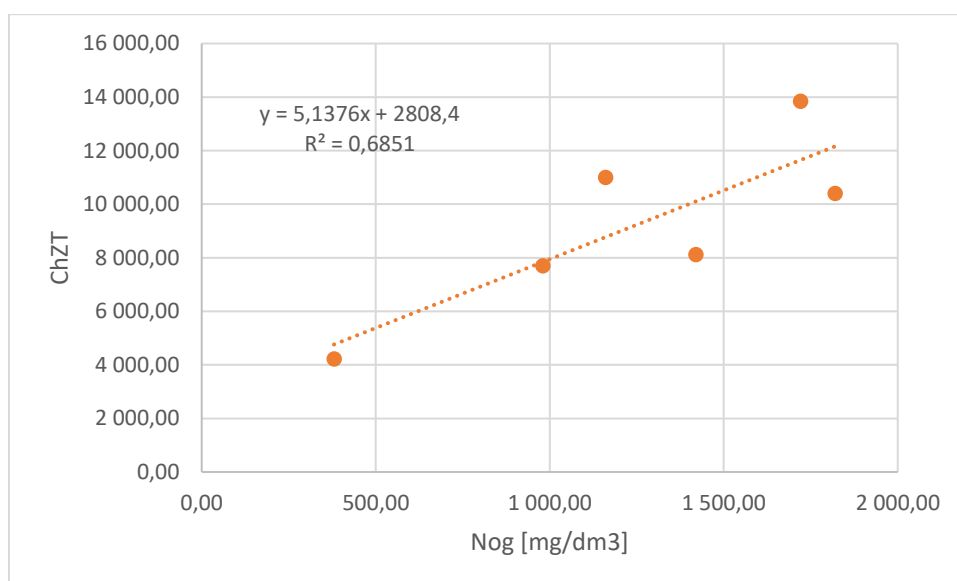
Tabela 24. Azot ogólny ścieków nie sączonych, sączonych i koagulowanych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021 wraz z procentową redukcją.

Próba	Nog – nie sączone [mg/dm ³]	Nog – sączone [mg/dm ³]	Redukcja [%]	Nog – koagulowane [mg/dm ³]	Redukcja [%]
1	1 200	1 160	3%	580	52%
2	1 080	980	9%	740	31%
3	1 860	1 720	8%	1660	11%
4	1 480	1 420	4%	900	39%
5	2 440	1 820	25%	1460	40%
6	400	380	5%	240	40%
Średnia	1 410	1 246	12%	930	34%

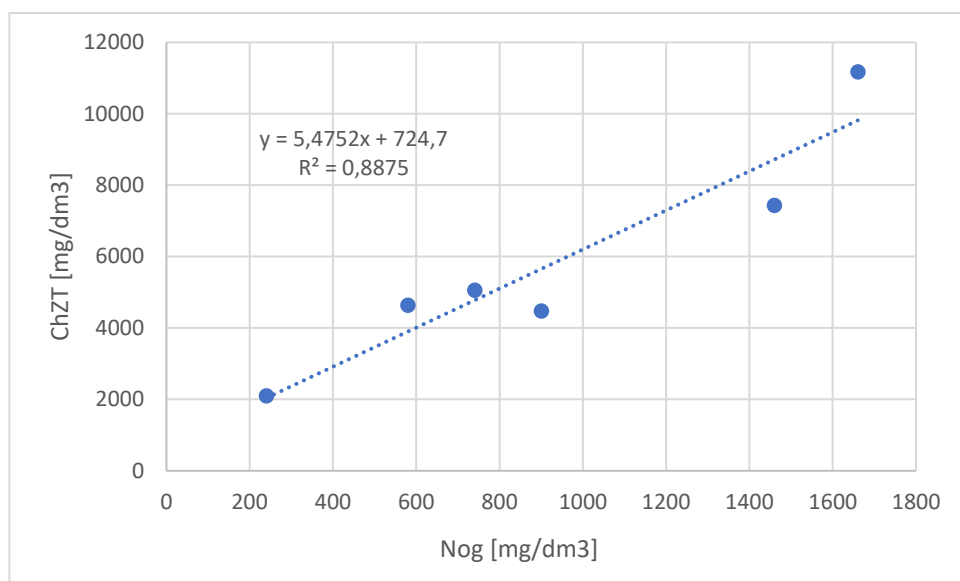
Zgodnie z przedstawionymi wynikami ubytek azotu ogólnego podczas sączenia jest niewielki, co potwierdza wcześniejszy wniosek o przechodzeniu białek krwi o rozmiarze poniżej 0,22 μm przez sącze. Zawartość azotu ogólnego w próbach koagulowanych przeciętnie ulega redukcji o 34%. Podobnie jak dla ChZT i OWO sprawdzono korelację między wartościami stężeń ChZT i azotu ogólnego dla ścieków surowych, sączonych i po koagulacji. Uzyskane wyniki przedstawiają Rysunek 16, Rysunek 17, Rysunek 18.



Rysunek 16. Zależność ChZT od N-og wraz z linią trendu oraz korelacją R^2 dla ścieków surowych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.



Rysunek 17. Zależność ChZT od N-og wraz z linią trendu oraz korelacją R^2 dla ścieków sączonych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.



Rysunek 18. Zależność ChZT od N-og wraz z linią trendu oraz korelacją R^2 dla ścieków koagulowanych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.

Jak widać na Rysunku 16 i 18 współczynnik determinacji R^2 pomiędzy ChZT i N-og w próbkach ścieków surowych i koagulowanych jest wysoka powyżej 0,8. W próbkach sączonych współczynnik determinacji pomiędzy wskaźnikami ChZT i N-og jest dużo niższa i wynosi 0,68.

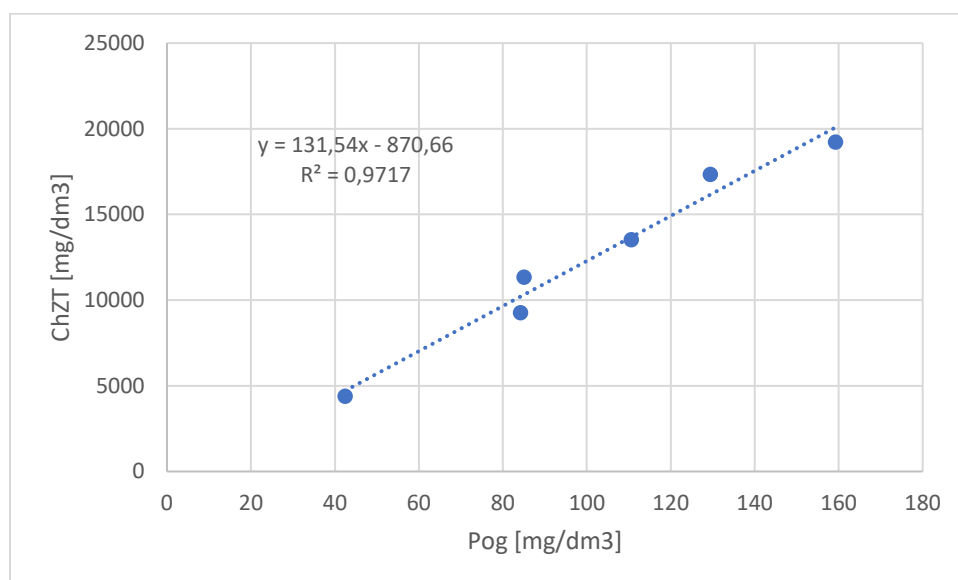
Przedstawione wyniki badań zależności ChZT, OWO i N-og wskazują, że ścieki z ubojni zawierają substancje koloidalne, które nie są zatrzymywane przez filtry strzykawkowe o średnicy porów 0,22 μm . Taka sytuacja powoduje pewne przekłamanie wyników ChZT rozpuszczonego, ponieważ na jego wartość będą miały też wpływ substancje, które nie są zatrzymywane na sączkach. Przedstawione wyniki badań wykazały też bardzo dużą zmienność ścieków rzeczywistych. Z tego względu, aby uzyskać powtarzalność wyników, a jednocześnie aby w czasie badania procesu hydrolizy mieć pewność, że badane jest jedynie ChZT substancji rozpuszczonych, zdecydowano się w dalszych badaniach stosować koagulację ścieków w celu wyznaczenia ChZT rozpuszczonego.

Dla badanych ścieków przeprowadzono również testy zawartości fosforu, które przedstawiono w Tabeli 25.

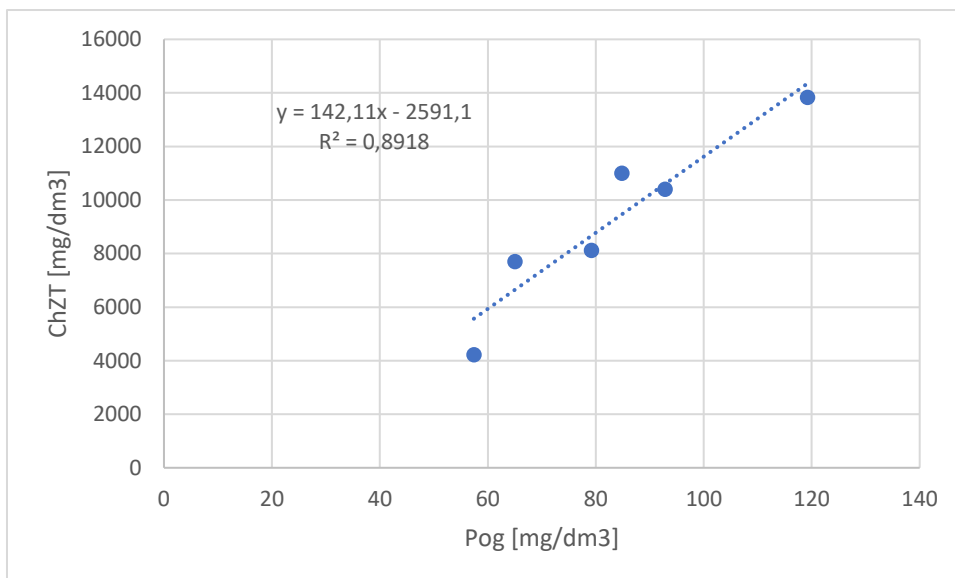
Tabela 25. Fosfor ogólny oznaczony w próbkach ścieków nie sączonych, sączonych i koagulowanych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021 wraz z redukcją.

Próba	Pog – surowe [mg/dm ³]	Pog – sączone [mg/dm ³]	Redukcja [%]	Pog – koagulowane [mg/dm ³]	Redukcja [%]
1	110	85	23%	6	95%
2	85	65	24%	6	93%
3	129	119	8%	6	95%
4	84	79	6%	12	85%
5	159	92	42%	11	93%
6	42	57	-35%	8	81%
Średnia	101	83	18%	8	92%

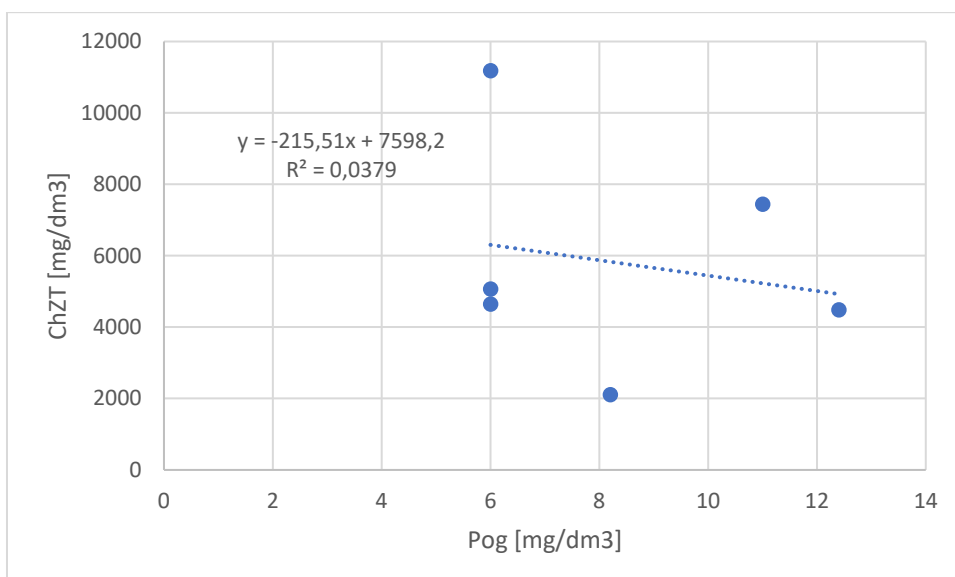
Na Rysunku 19, Rysunku 20 i Rysunku 21 pokazano korelację związaną z zależnością ChZT od Pog.



Rysunek 19. Zależność ChZT od P-og wraz z linią trendu oraz korelacją R^2 dla ścieków surowych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.



Rysunek 20. Zależność ChZT od P-og wraz z linią trendu oraz korelacją R^2 dla ścieków sączonych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.



Rysunek 21. Zależność ChZT od P-og wraz z linią trendu oraz korelacją R^2 dla ścieków koagulowanych pobranych ze zbiornika retencyjnego w dniach od 22.04.2021 do 27.05.2021.

Korelacja stężenia fosforu ogólnego do stężenia ChZT jest wysoka w przypadku ścieków surowych i sączonych i brak jej dla ścieków koagulowanych. Wynika to z faktu 92% redukcji fosforu ogólnego w procesie koagulacji bez względu na uzyskane w tym procesie obniżenie stężenia ChZT. Dla ścieków surowych korelacja pomiędzy stężeniem ChZT i stężeniem P-og jest bardzo wysoka i wynosi 0,97, dla ścieków sączonych jest również wysoka lecz niższa i wynosi 0,89. Obniżenie korelacji w ściekach sączonych wiąże się z nierównomiernym zatrzymaniem związków organicznych i P-og na sączku.

W dalszych badaniach hydrolizy oraz następującej po niej fermentacji metanowej związków organicznych zdecydowano określać zmiany zachodzące w ściekach i stężenie związków rozpuszczonych w oparciu o analizę ścieków poddawanych koagulacji ze względu na efektywniejsze usuwanie związków nierozpuszczonych w wyniku koagulacji niż w wyniku sączenia i bardziej powtarzalne wyniki oraz lepszą korelację między ChZT i OWO i N-og. Jednocześnie rozpoczęto wdrażanie tej procedury w firmie EMI do badań ścieków zawierających krew.

4.3 Miejsce poboru ścieków

W doświadczeniu postanowiono sprawdzić, jaki wpływ na świeże ścieki powstające w ubojni ma retencja ścieków w zbiorniku retencyjnym o pojemności 50 m³ i czasie zatrzymania od 12 do 24 h. Ścieki ze zbiornika retencyjnego wywożone są na bieżąco, w zbiorniku jednak zawsze pozostaje część ścieków, które zawierają mikroorganizmy mogące wywoływać zmiany w składzie dopływających świeżych ścieków z ubojni. Tylko raz na kilka tygodni zbiornik jest opróżniony do dna.

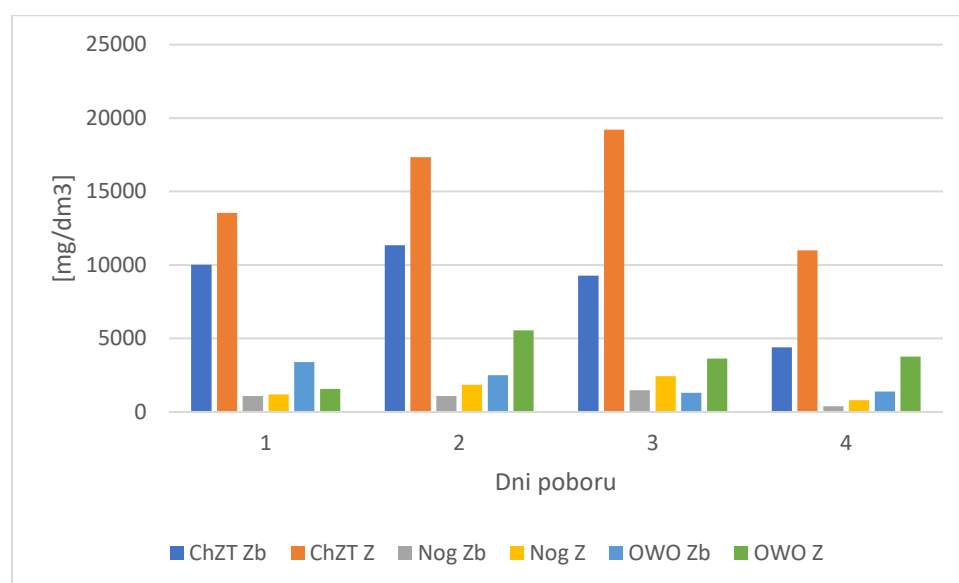
Podczas czterech dni badano ścieki pochodzące ze zbiornika retencyjnego oraz pobierane w studzience zbiorczej na terenie ubojni. Ścieki ze zbiornika pobierano próbkobiorcą co 15 minut w godzinach 8 – 12. Ścieki ze zbiornika pobierano o godzinie 12. Wyniki badań laboratoryjnych pokazano w Tabeli 26, Tabeli 27 oraz na Rysunku 22.

Tabela 26. ChZT, N-og, i N-NH₄ ścieków pobranych ze zbiornika retencyjnego Zb i studzienki zbiorczej Z z czterech dni maja 2021 roku wraz z pokazaniem procentowej redukcji. Wartość minusowa świadczy o wzroście wartości.

Data	Próbka	ChZT Zb	ChZT Z	R%	Nog Zb	Nog	R%	NNH ₄ Zb	NNH ₄ Z	R%
18.05.2021	1	10 020	13 540	26%	1080	1200	10%	124	48	-158%
20.05.2021	2	11 340	17 340	35%	1080	1860	42%	138	104	-33%
21.05.2021	3	9 280	19 220	52%	1480	2440	39%	132	108	-22%
27.05.2021	4	4 400	11 000	60%	400	800	50%	130	38	-242%
Średnia		8 760	15 275	43%	1010	1575	36%	131	75	-76%

Tabela 27. P-og i OWO ścieków pobranych ze zbiornika retencyjnego Zb i studzienki zbiorczej Z z czterech dni maja 2021 roku wraz z pokazaniem procentowej redukcji.

Data	Próbka	Pog Zb	Pog Z	R%	OWO Zb	OWO Z	R%
18.05.2021	1	64	111	42%	3395	1557	-118%
20.05.2021	2	85	129	34%	2503	5548	55%
21.05.2021	3	84	159	47%	1308	3636	64%
27.05.2021	4	42	111	62%	1388	3772	63%
Średnia		69	128	46%	2149	2628	41%

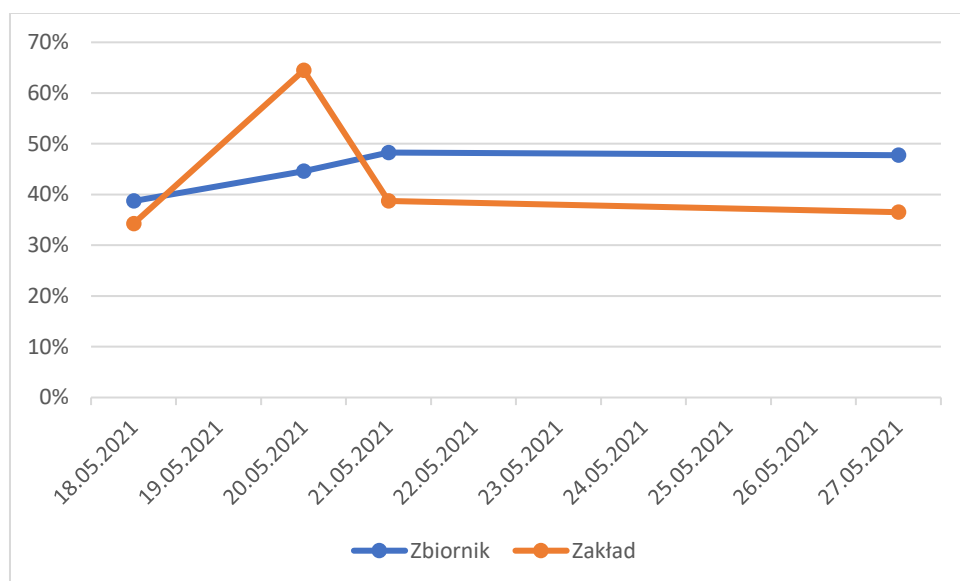


Rysunek 22. ChZT, N-og i OWO oznaczone w próbkach ścieków z 4 dni maja 2021 roku Zb – Zbiornik, Z – studnia zbiorcza na terenie ubojni.

Dla pobranych próbek wykonano również testy koagulacyjne, których wyniki przedstawiono w Tabeli 28 oraz pokazano na Rysunku 23.

Tabela 28. ChZT rozpuszczone ChZT całkowite oraz procentowy udział ChZT rozpuszczonego w próbkach ścieków pobranych ze zbiornika retencyjnego Zb i studni zbiorczej Z w ubojni.

Data	Rodzaj próbki ścieków	Zbiornik Zb [mg/dm ³]	Studnia zbiorcza Z [mg/dm ³]	Zbiornik, % związków rozpuszczonych	Studnia zbiorcza, % związków rozpuszczonych
18.05.2021	surowa	10 020	13 540	39%	34%
	koagulowana	3 880	4 640		
20.05.2021	surowa	11 340	17 340	45%	64%
	koagulowana	5 060	11 180		
21.05.2021	surowa	9 280	19 220	48%	39%
	koagulowana	4 480	7 440		
27.05.2021	surowa	4 400	11 000	48%	37%
	koagulowana	2 100	4 020		



Rysunek 23. Procentowa zawartość stężenia ChZT rozpuszczonego względem ChZT całkowitego w próbkach ścieków pobranych ze zbiornika retencyjnego Zbiornik i studni zbiorczej Zakład w ubojni.

Uzyskane wyniki badań pokazują, że stężenie zanieczyszczeń ChZT, N-og, Pog i OWO są wyższe w ściekach pobieranych ze studni zbiorczej na terenie ubojni niż w zbiorniku retencyjnym. Średni wzrost stężenia wynosił kolejno dla tych parametrów 43%, 36%, 46% i 41%. Stężenie N-NH₄ w ściekach pobieranych ze studni zbiorczej było o 76% niższe niż ze zbiornika

retencyjnego (Tabela 26, Tabela 27, Rysunek 22). Procentowy udział związków organicznych rozpuszczonych wyrażonych parametrem ChZT jest wyższy w ściekach w zbiorniku retencyjnym niż w ściekach pobranych ze studni zbiorczej w ubojni (Tabela 28, Rysunek 23). Wynik z próby 2 dla ścieków ze studni zbiorczej jest odbiegająco wyższy i nie powinien być brany pod uwagę.

Doświadczenie wykazało znaczne różnice w stężeniu zanieczyszczeń w ściekach pomiędzy zbiornikiem retencyjnym oraz studnią zbiorczą. Wpływ na to ma uśrednienie i rozcieńczenie składu ścieków, które następuje w zbiorniku retencyjnym. Ścieki ze studni zbiorczej pobierane były w godzinach ubojowych przed myciem zakładu. Ścieki takie charakteryzują się większym stężeniem zanieczyszczeń. Rozcieńczenie ścieków następuje w trakcie mycia ubojni, kiedy zużywane są większe ilości wody, które po odprowadzeniu do zbiornika retencyjnego rozcieńczają ścieki w nim się znajdujące. Wzrost azotu amonowego świadczy o rozpoczęciu procesu hydrolizy i rozkładzie azotu organicznego do amonowego. Również o rozpoczęciu hydrolizy świadczy procentowy wzrost związków rozpuszczonych w ściekach w zbiorniku retencyjnym.

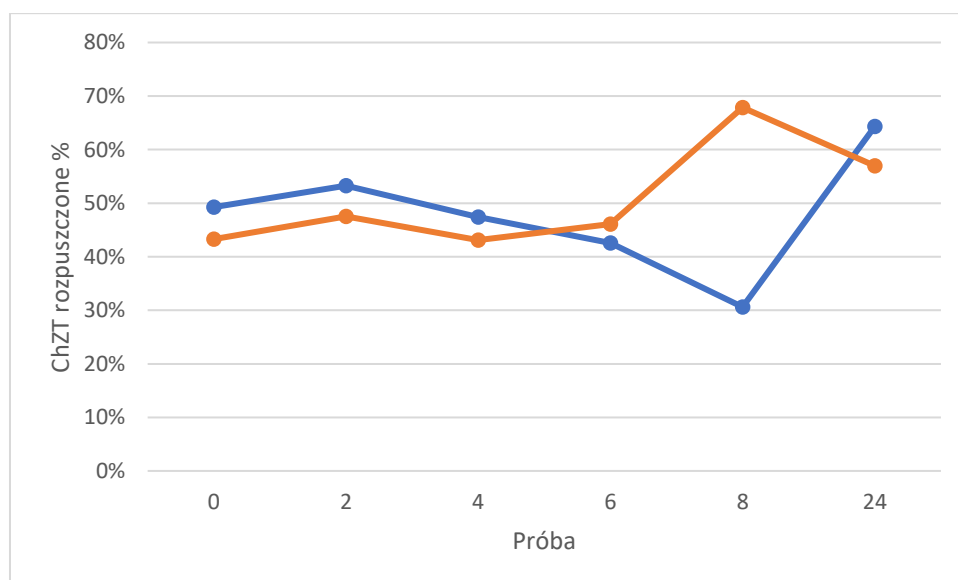
Biorąc pod uwagę wdrożeniowy charakter pracy postanowiono wykonać dodatkowe badania wpływu zbiornika retencyjnego na procesy zachodzące w ściekach. Zbiornik retencyjny jest bardzo ważnym elementem każdej oczyszczalni ścieków pozwalającym wyrównać stężenia zanieczyszczeń i równomiernie obciążać dalsze stopnie oczyszczania. Dlatego też postanowiono sprawdzić, jaki jest wpływ mikroorganizmów obecnych w ściekach w zbiorniku retencyjnym na szybkość hydrolizy ścieków z ubojni. W tym celu wykonano badanie 24 godzinnej hydrolizy ścieków pobranych z zakładu w dwóch wariantach bez dodatku ścieków ze zbiornika retencyjnego i z dodatkiem 20% ścieków ze zbiornika jako zaszczepem mikrobiologicznym (inoculum). Tabela 29 i Tabela 30 zawiera wyniki przeprowadzonych badań.

Tabela 29. pH, temperatura, ChZT koagulowanych ścieków i surowych w próbce ścieków pobranych ze studni zbiorczej na terenie ubojni bez dodatku inoculum ze zbiornika retencyjnego.

Godzina	pH	temp	ChZT koag	ChZT surowy	% ChZT rozp.
0 – 8:00	7,5	20,50	2 600	5 280	49%
2 – 10:00	7,6	23,60	2 620	4 920	53%
4 – 12:00	7,8	24,70	2 360	4 980	47%
6 – 14:00	7,6	25,60	2 000	4 700	43%
8 – 16:00	7,5	26,00	2 100	6 860	31%
24 – 8:00	7,8	25,20	2 200	3 420	64%

Tabela 30. pH, temperatura, ChZT koagulowanych ścieków i surowych w próbce ścieków pobranych ze studni zbiorczej na terenie ubojni z dodatkiem inoculum w postaci 20% ścieków ze zbiornika retencyjnego.

Godzina	pH	temp	ChZT koag	ChZT surowy	% ChZT rozp.
0 – 8:00	7,2	22,20	2 000	4 620	43%
2 – 10:00	7,5	23,80	2 140	4 500	48%
4 – 12:00	7,8	24,90	2 000	4 640	43%
6 – 14:00	7,8	25,70	2 000	4 340	46%
8 – 16:00	7,7	26,30	3 420	5 040	68%
24 – 8:00	8	25,00	2 200	3 860	57%



Rysunek 24. Procentowy udział stężenia ChZT rozpuszczonego do stężenia ChZT całkowitego w próbce ścieków bez dodatku biocenozy zbiornika. Niebieska linia ścieki pobrane z zakładu, pomarańczowa linia – ścieki pobrane z zakładu z dodatkiem inoculum w postaci 20% ścieków ze zbiornika retencyjnego.

Stężenie ChZT rozpuszczonego w pobieranych próbkach kształtowało się na podobnym poziomie w trakcie 24 godzinnej hydrolizy zarówno w samych ściekach pobranych w ubojni jak i w ściekach pobranych z ubojni z dodatkiem 20% ścieków pobranych ze zbiornika retencyjnego. Nieznacznie większą zawartość odnotowano w ściekach bez inoculum. Wyniki w 8 godzinie hydrolizy odbiegają od pozostałych i obserwowanego trendu, co jest wynikiem najprawdopodobniej błędu pomiarowego (Rysunek 24). W obu przypadkach ChZT całkowite uległo zmniejszeniu, w ściekach z ubojni bez dodatku ścieków ze zbiornika retencyjnego o 35%, a w ściekach z ubojni z dodatkiem ścieków ze zbiornika retencyjnego o 16%. W obu przypadkach nastąpił wzrost ChZT rozpuszczonego. O 15 % w ściekach bez dodatku inoculum ze zbiornika oraz o 14% w ściekach z 20% dodatkiem ścieków pochodzących ze zbiornika retencyjnego.

Z przedstawionych wyników można wnioskować, że wpływ wytworzonego zespołu mikroorganizmów pozostającego w ściekach w zbiorniku retencyjnym wraz z nie wywiezionymi do końca ściekami występuje, ale dla dalszego oczyszczania ścieków jest on niewielki i może zostać pominięty. Jednocześnie dla dalszych badań pobieranie ścieków bezpośrednio ze zbiornika daje bardziej powtarzalny, uśredniony skład ścieków. Ponadto należy zaznaczyć, że to właśnie ze zbiornika retencyjnego ścieki będą przesyłane do dalszego oczyszczania i z tego też powodu one powinny być przedmiotem dalszych badań. Tym niemniej należy brać pod uwagę fakt, że w zbiorniku retencyjnym może okresowo rozwijać się zespół mikroorganizmów mających wpływ na intensywność hydrolizy mającej miejsce już w zbiorniku retencyjnym. Intensywność tej hydrolizy będzie zależała od ilości i aktywności mikroorganizmów namnażających się w zbiorniku retencyjnym, a to z kolei będzie zależało od częstotliwości opróżniania całkowitego zbiornika retencyjnego, czasu retencji ścieków w zbiorniku i temperatury ścieków.

4.4 Wytworzenie inoculum

Badanie przebiegu hydrolizy ścieków i jej wpływu na dalsze etapy fermentacji wymagało wytworzenia inoculum zaadaptowanego do rozkładu związków organicznych obecnych w ściekach pochodzących ze zbiornika retencyjnego ubojni. Wytworzone inoculum wykorzystywane było w pomiarach potencjału metanogenego ścieków po hydrolizie. Wykorzystano w tym celu osad granulowany z reaktora beztlenowego znajdującego się w oczyszczalni na terenie zakładu produkcyjnego Mokate. Właściwości osadu podano w Tabeli 31.

Tabela 31. Parametry osadu granulowanego pobranego z punktu czerpalnego na wysokości 0,7 m w reaktorze beztlenowym pracującym w zakładzie Mokate w Żorach.

Parametr	[mg/dm ³]
Sucha pozostałość ogólna	45 299
Straty przy prażeniu	41 099
Pozostałość po prażeniu	4 200

Dla przeprowadzenia doświadczenia osad rozcieńczono wodą wodociągową w stosunku 1:1. Tak przygotowaną porcją osadu napełniono reaktor w ilości 9 l i umieszczono w kąpeli wodnej. Temperatura pracy reaktora wynosiła 35°C. Ścieki zasilające reaktor pobierano ze zbiornika retencyjnego w każdy poniedziałek, środę i piątek. Reaktor zasilany był w sposób ciągły z wydajnością około 2,5 l/d. W okresie adaptacji osadu do ścieków pochodzących z ubojni jeden raz w tygodniu kontrolowano efektywność pracy reaktora oznaczając ChZT, Nog, NNH₄, Pog w ściekach surowych i oczyszczonych. Wyniki uzyskane w okresie od 25.03.2020 do 15.07.2020 zestawiono w Tabeli 32.

Tabela 32. Wyniki analiz stężenia ChZT, Nog, N-NH₄, Pog w ściekach surowych i oczyszczonych.

Oznaczenie [mg/ dm ³]	Ścieki surowe				Ścieki podczyszczone			
	ChZT	Nog	NNH ₄	Pog	ChZT	Nog	NNH ₄	Pog
Średnia	7589	703	189	75	1311	702	613	70
Maksimum	13600	1000	286	104	2000	930	823	112
Minimum	3360	380	19	46	660	145	123	23
Odchylenie standardowe	6984	432	180	42	908	500	460	56
Liczba pomiarów	10	10	10	10	10	10	10	10

Reaktor został zaszczipiony beztlenowym osadem granulowanym z reaktora typu UASB w stężeniu 20 kg s.m.o/m³. Biomasa była zaadoptowana do oczyszczania ścieków z przemysłu spożywczego o wysokich stężeniach związków organicznych. Od momentu zaszczipienia reaktora charakteryzował się ona bardzo dużą skutecznością w usuwania związków organicznych na poziomie 70 – 80% redukcji ChZT. W Tabeli 33 przedstawiono ładunki ChZT doprowadzane do reaktora oraz obciążenie reaktora.

Tabela 33. Dobowy ładunek ChZT doprowadzany do reaktora i jego obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń w ciągu doby.

Parametr	Ładunek doprowadzany do reaktora [gChZT/d]	Obciążenie reaktora [gChZT/l*d]
Średnia	19,40	2,42
Maksimum	34,00	4,25
Minimum	8,40	1,05
Odchylenie standardowe	8,69	1,09
Liczba pomiarów	10	10

Najwyższa wartość stężenia ChZT w badanych ściekach wyniosła 13 600 mg/dm³ przy średniej 7 589 mg/dm³. Redukcja ChZT dochodziła okresowo do 90% przy niewielkiej ilości powstającego osadu nadmiernego, co jest wynikiem bardzo dobrym. Efektywnie przebiegała również amonifikacja. Najwyższa wartość azotu ogólnego w ściekach surowych wyniosła 1000 mg/dm³ przy średniej 703 mg/dm³. W reaktorze następował wzrost azotu amonowego ze stężenia średniego 189 mg/dm³ do 613 mg/dm³. Stanowiło to zmianę stosunku azotu amonowego do ogólnego o 61%. W oczyszczonych ściekach azot amonowy stanowił średnio 90% azotu ogólnego, co potwierdza zdolność osadu do rozkładu białek i aminokwasów. Pozostaje problem dużej ilości amoniaku w ściekach wypływających z reaktora, z którym w przypadku technologii pracującej w pełnej skali będzie trzeba sobie poradzić uzupełniając technologię dodatkowym procesem biologicznym lub fizykochemicznym. Z przedstawionych wyników widać, że osad bardzo łatwo przystosował się do ścieków z ubojni bydła. Również wzrost azotu amonowego nie powodował inhibicji procesu beztlenowego i redukcja związków organicznych następowała w sposób efektywny.

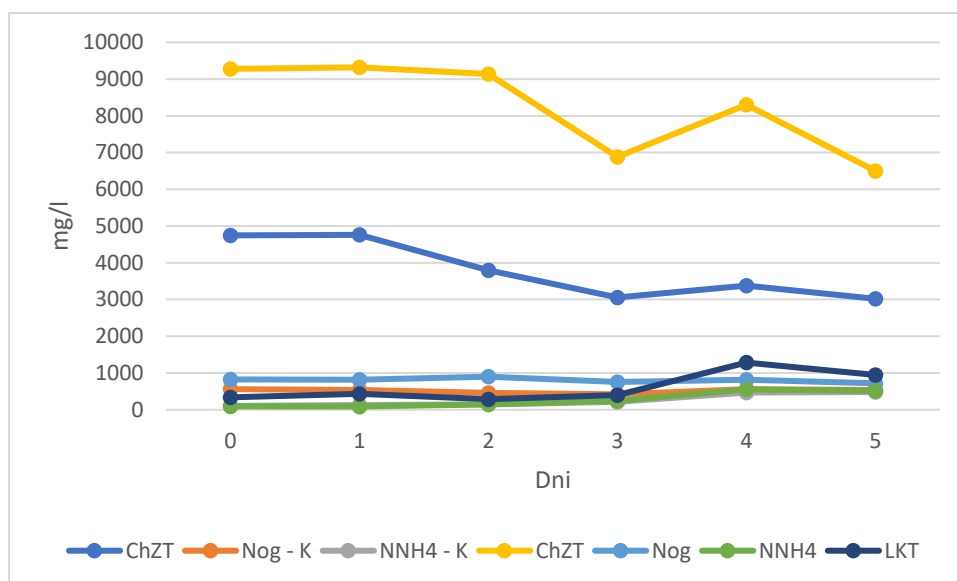
4.5 Wpływ temperatury i odczynu na przebieg hydrolizy

Ścieki pochodzące z uboju zwierzęcego zawierają dużo produktów biodegradowalnych, na które składają się głównie białka i tłuszcze. Związki te wymagają wstępnego rozkładu zanim zostaną poddane procesowi fermentacji metanowej. Pierwszym procesem na drodze ich rozkładu jest proces hydrolizy, w którym tłuszcze rozkładają się na kwasy tłuszczowe, a białka na aminokwasy (Rysunek 3).

W doświadczeniu wzięto pod uwagę procesy hydrolizy, które w łatwy sposób można by wdrożyć w skali technicznej na oczyszczalni ścieków. Początkowo sprawdzono jak przebiega hydroliza ścieków w temperaturze pokojowej. W tym celu kontrolowano zmiany wartości takich parametrów jak ChZT, N – og, N – NH₄ w pobieranych z reaktora hydrolizy próbkach ścieków surowych i po koagulacji podczas trwania 5 dniowej hydrolizy. Wyniki przedstawiono w Tabeli 34 oraz na Rysunku 25.

Tabela 34. Wyniki badań stężenia ChZT, N-og, N-NH₄ dla hydrolizy w temperaturze pokojowej. K – próba koagulowana.

Dzień	temp	ChZT [mg/ dm ³]	ChZT – K [mg/ dm ³]	% ChZT rozp	N-og [mg/ dm ³]	N-og-K [mg/ dm ³]	N-NH ₄ [mg/ dm ³]	N-NH ₄ -K [mg/ dm ³]	LKT [mg/ dm ³]
0	18,9	9 280	4750	51 %	830	560	92	105	340
1	21,3	9 320	4 760	51 %	820	540	88	130	437
2	25,7	9 140	3 800	41 %	900	460	150	146	288
3	24,8	6 880	3 060	44 %	760	420	244	220	395
4	24,5	8 300	3 380	40 %	820	560	554	472	1284
5	23,3	6 500	3 020	46 %	720	540	514	482	950



Rysunek 25. Stężenia ChZT, N – og, N – NH₄ hydrolizy w temperaturze pokojowej. K – próba koagulowana.

W hydrolizowanych ściekach obserwowany jest również spadek stężenia ChZT z 9 320 mg/dm³ do 6 880 mg/dm³ w trzecim dniu hydrolizy. W czwartym dniu nastąpił wzrost ChZT całkowitego do wartości 8 300 mg/l co wiązało się z uwolnieniem produktów hydrolizy przez mikroorganizmy. Zaobserwować to można również we wzroście stężenia LKT. Również odnotowano wzrost stężenia azotu amonowego w dniu 4 i 5.

Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić że pomiędzy 3 i 4 dniem nastąpił skokowy przyrost azotu amonowego oraz LKT co świadczy, że w tym czasie hydroliza osiągnęła swoją najwyższą wydajność. Również przyrost ChZT w tym czasie jest największy. Po 4 dniu następuje spadek produktów hydrolizy wyrażonych w stężeniu ChZT i LKT.

Do dalszych badań wybrano 4 warianty hydrolizy - w temperaturze otoczenia oraz w temperaturze prowadzenia procesu fermentacji czyli ok. 35°C oraz sprawdzono dla tych temperatur hydrolizę z dodatkiem 50% roztworu ługu sodowego w pH 9.

Dla każdego badanego wariantu hydrolizy po 1 (seria I), 2 (seria II), 3 (seria III) i 5 (seria V) dniu trwania hydrolizy badano potencjał metanogeny ścieków w urządzeniu AMPTS II (Automatic Methane Potential Test System) firmy Bioprocess Control.

Dla każdej przeprowadzanej serii badań pobrane ścieki ze zbiornika retencyjnego rozlewano do czterech 1 litrowych słoików. Dwie próbki ścieków doprowadzono do pH 9 poprzez dodanie zasady sodowej. Słoje ze ściekami umieszczono we flokulatorze z czterema niezależnymi mieszadłami VELD FC4S i stale mieszano z prędkością 60 RPM (Rysunek 26). W dwóch słojach

– jednym ze skorygowanym odczynem do 9 pH i w jednym bez korekty odczynu utrzymywano temperaturę 35°C poprzez zanurzenie ścieków w kąpeli wodnej.

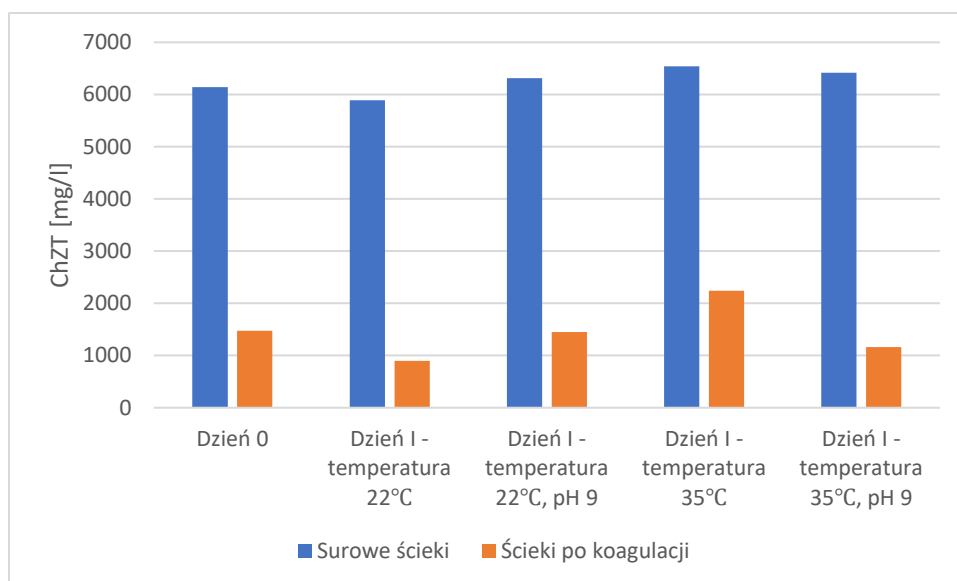


Rysunek 26. Flokulator z próbkami ścieków poddanymi hydrolizie.

Wyniki hydrolizy kontrolowane za pomocą pomiaru zmian stężeń ChZT, N – og, N – NH₄ w próbkach ścieków surowych i koagulowanych przy 1 dniowym czasie trwania pokazane są w Tabeli 35 i Rysunku 27.

Tabela 35. Wartości stężeń ChZT, N-og, N-NH₄ dla hydrolizy trwającej 1 dzień (seria I) w temperaturze 22 °C i 35 °C i przy pH 9. K – próba koagulowana.

Seria I	ChZT mg/dm ³	N-og mg/dm ³	N-NH ₄ Mg/dm ³	ChZT-K mg/dm ³	N-og-K mg/dm ³	N-NH ₄ -K Mg/dm ³
O - dzień	6 144	552	85	1476	138	73
I dzień temperatura 22°C	5 892	600	78	900	114	77
I dzień temperatura 22°C, pH9	6 312	588	74	1452	144	70
I dzień temperatura 35°C	6 540	576	111	2244	246	113
I dzień temperatura 35°C, pH 9	6 420	582	128	1164	156	119



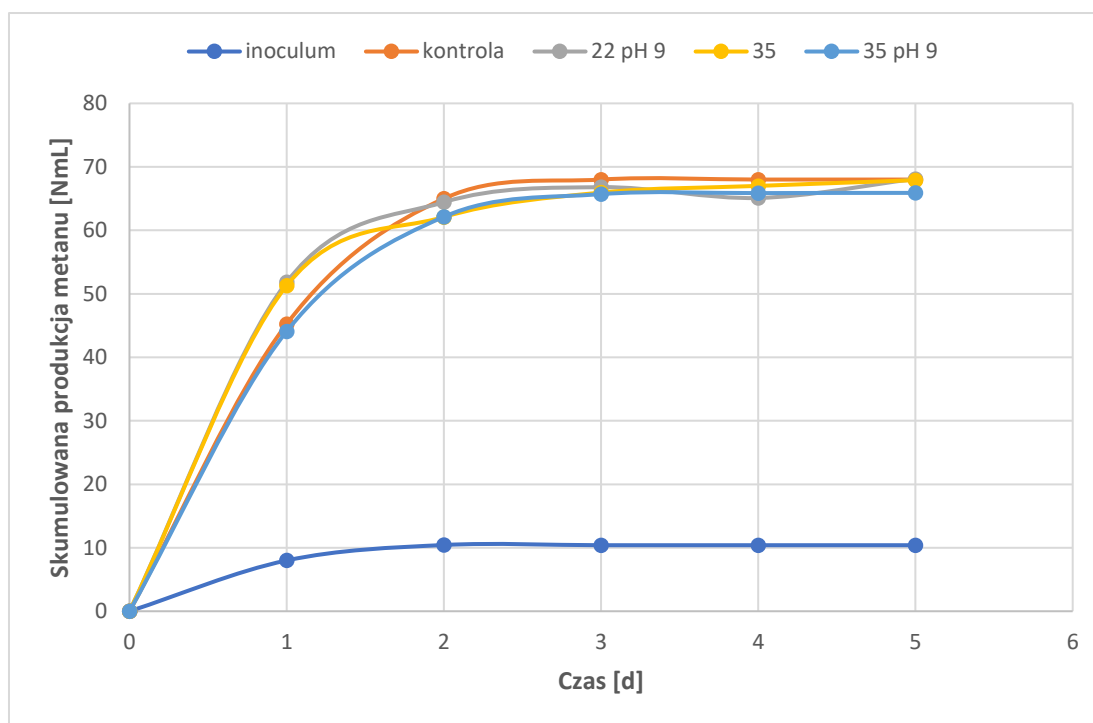
Rysunek 27. Stężenie ChZT ścieków surowych i po koagulacji w dniu 0 oraz dniu 1 hydrolizy dla różnych warunków.

Tak przygotowane ścieki po 1 dniowej hydrolizie wraz z wytworzonym inoculum podano badaniu na potencjał metanogeny. Nastawiono po trzy próby z każdej hydrolizowanej próbki ścieków oraz samo inoculum. Próbką kontrolną była próbka ścieków hydrolizowana w temperaturze 22°C. Czas trwania badania wynosił 5 dni.

W Tabeli 36 i Tabeli 37 oraz na Rysunku 28 i Rysunku 29 pokazano uzyskane wyniki.

Tabela 36. Wyniki oznaczenia potencjału metanogennego pokazane jako skumulowana produkcja metanu w Nml dla czterech wybranych wariantów hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 1 dzień.

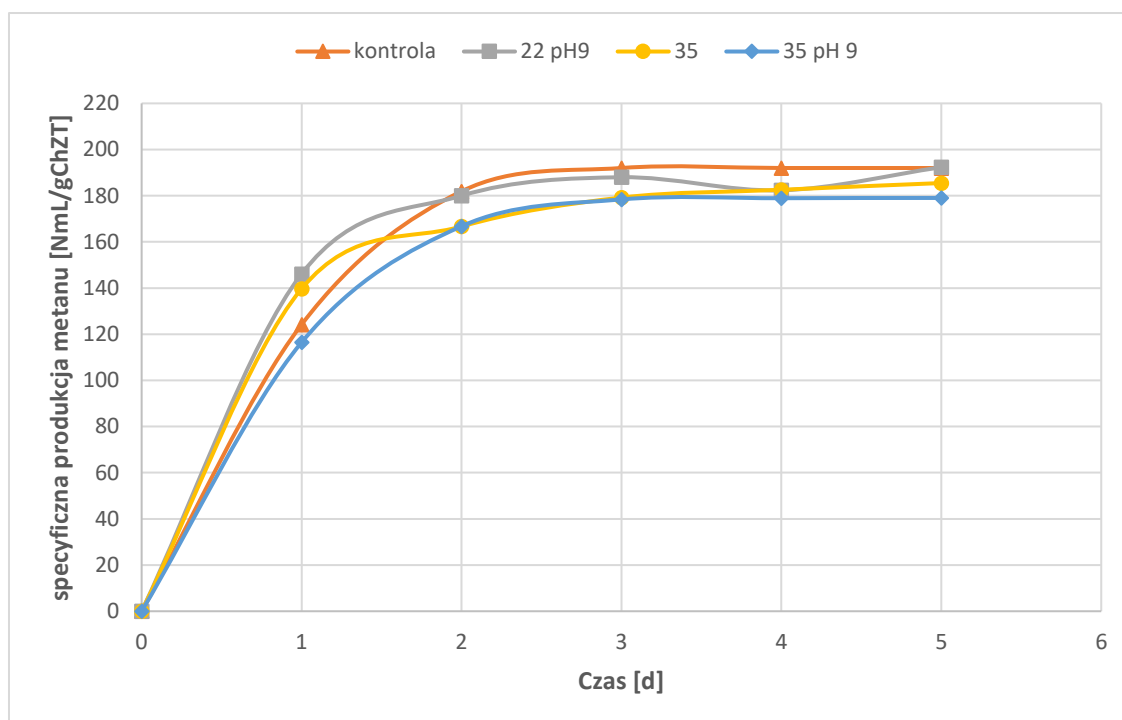
Sumaryczna ilość metanu Nml	Inoculum	Kontrolna	pH9 22C	35C	pH9 35C
0 dzień	0	0	0	0	0
1 dzień	8	45,3	51,8	51,3	44,1
2 dzień	10,4	65,0	64,4	62,1	62,1
3 dzień	10,4	68,0	66,8	66,0	65,7
4 dzień	10,4	68,0	65,1	67,0	65,9
5 dzień	10,4	68,0	68,1	67,9	65,9



Rysunek 28. Wykres skumulowanej produkcji metanu dla różnych wariantów hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 1 dzień.

Tabela 37. Wyniki próby AMPTS pokazane jako sumaryczna produkcja metanu w Nml na g ChZT dla czterech wybranych wariantów hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 1 dzień.

Specyficzna produkcja metanu Nml/g ChZT	Kontrolna	pH9 22C	35C	pH9 35C
0 dzień	0	0	0	0
1 dzień	124,2	146,1	139,7	116,5
2 dzień	181,9	180,0	166,7	166,8
3 dzień	192,0	188,0	179,2	178,4
4 dzień	192,0	182,3	182,6	178,9
5 dzień	192,0	192,3	185,5	179,0



Rysunek 29. Wykres sumarycznej produkcji metanu w Nml na g ChZT dla czterech wybranych wersji hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 1 dzień.

W trakcie jednodniowej hydrolizy stężenie ChZT we wszystkich próbkach było na podobnym poziomie. Najniższe po 1 dniu odnotowano w ściekach hydrolizowanych w temperaturze 22 °C. Najwyższy wzrost ChZT rozpuszczonego nastąpił w ściekach hydrolizowanych w temperaturze 35 °C. Stężenie ChZT wyniosło 2244 mg/dm³. We wszystkich ściekach po 1 dniu hydrolizy podniosło się stężenie azotu amonowego. Największy wzrost o około 40% nastąpił w próbkach ścieków hydrolizowanych w temperaturze 35 °C. Wzrost azotu amonowego w próbkach ścieków hydrolizowanych w temperaturze 22 °C był niewielki. Ilość wytworzonego metanu we wszystkich próbkach była na podobnym poziomie. Sumaryczna ilość wytworzonego metanu podczas pięciodniowego testu wyniosła 68 Nml w próbce kontrolnej, w próbce w 22 °C i 35 °C. W ściekach o temperaturze 35 °C przy pH 9 ilość była niższa i wyniosła 66 Nml. W ściekach hydrolizowanych w temperaturze 22 °C przy pH 9 oraz w temperaturze 35 °C zauważalny jest większy przyrost biogazu w pierwszym dniu testu. Różnica wynosi około 12%. Identyczną zależność można zobaczyć w wynikach specyficznej produkcji metanu w przeliczeniu na g ChZT (Rysunek 29). Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że zróżnicowane warunki w trakcie jednodniowej hydrolizy ścieków nie wpływają na dalszy proces metanogenezy. Wyższą produkcję metanu w pierwszym dniu dla ścieków hydrolizowanych w temperaturze

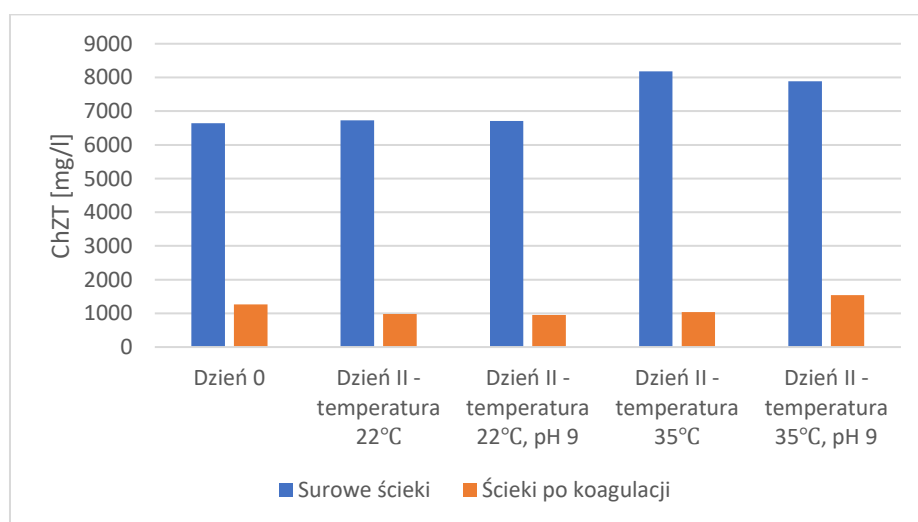
22°C i przy pH 9 oraz w temperaturze 35°C można tłumaczyć wyższym stężeniem ChZT rozpuszczonego po hydrolizie.

W analogiczny sposób przeprowadzono doświadczenie z hydrolizą trwającą 2 dni. W Tabeli 38 oraz na Rysunku 30 przedstawiono wyniki badań ścieków.

Tabela 38. Wartości stężeń ChZT, N-og, N-NH₄ dla hydrolizy serii II w temperaturze 22 °C i 35 °C i przy pH 9. K – próba koagulowana.

Seria II	ChZT mg/dm ³	N-og mg/dm ³	N-NH ₄ mg/dm ³	ChZT-K mg/dm ³	N-og-K mg/dm ³	N-NH ₄ -K mg/dm ³
O - dzień	6644	638	57,2	1265	198	74,8
II dzień temperatura 22°C	6732	506	28,6	979	88	45,1
II dzień temperatura 22°C, pH9	6710	605	22	957	66	38,5
II dzień temperatura 35°C	8184	704	61,6	1034	110	77
II dzień temperatura 35°C, pH 9	7887	715	145,2	1540	209	108,9

Wzrost wartości stężenia ChZT w drugim dniu prowadzenia doświadczenia związany był z odparowaniem części ścieków ze stoików, w których prowadzono hydrolizę. W dalszych doświadczeniach hydrolizy zastosowano przykrycia stoików, aby wyeliminować parowanie. Nie miało to jednak wpływu na wyniki próby AMPTS ze względu na specyfikę doświadczenia, w którym ilość substratu na ilość inoculum przelicza się proporcjonalnie do rzeczywistych wartości.

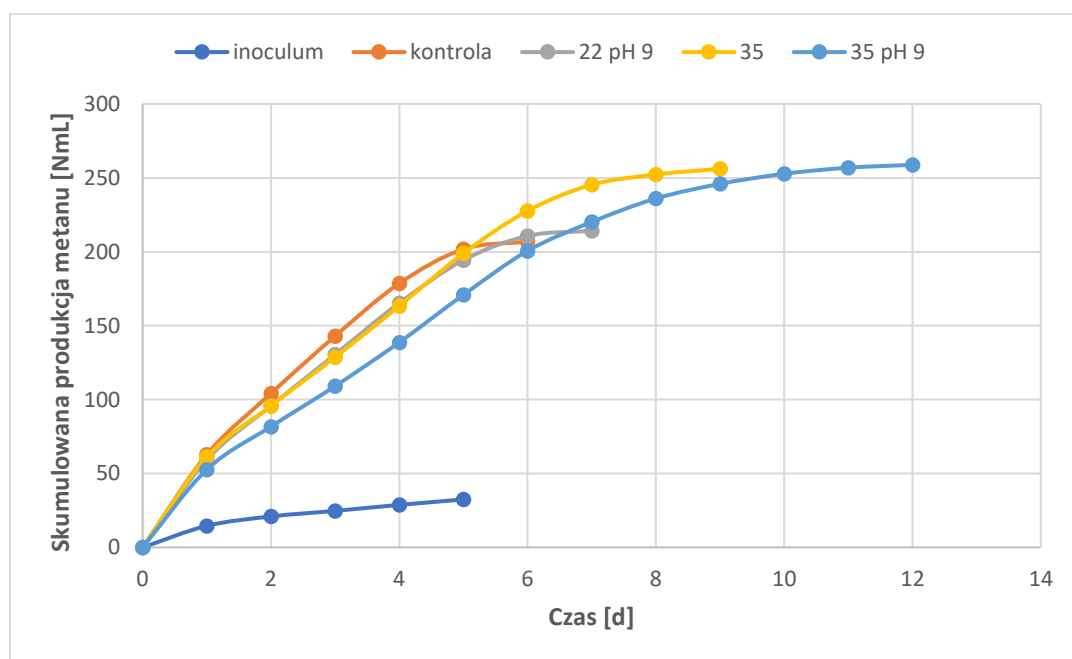


Rysunek 30. Stężenie ChZT ścieków surowych do ChZT rozpuszczonego w dniu 0 oraz dniu 2 hydrolizy ścieków dla różnych warunków przeprowadzania hydrolizy.

Następnie ścieki po dwudniowej hydrolizie poddano testowi na potencjał metanogeny. Wyniki przedstawiono w Tabeli 39 i Tabeli 40 oraz na Rysunku 31 i Rysunku 32.

Tabela 39. Wyniki pomiaru potencjału metanogennego pokazane jako skumulowana produkcja metanu w Nml dla czterech wybranych wariantów hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 2 dzień.

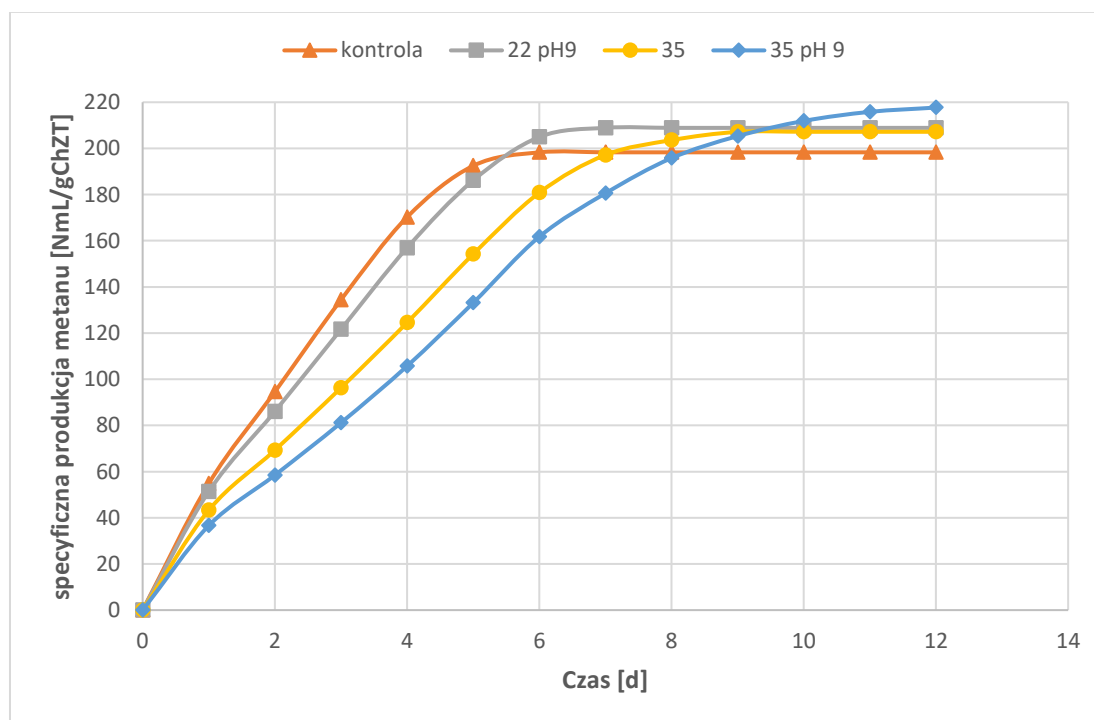
Sumaryczna ilość metanu Nml	Inoculum	Kontrolna	pH9 22C	35C	pH9 35C
0 dzień	0	0	0	0	0
1 dzień	14,6	62,8	59,3	61,3	52,6
2 dzień	20,9	104,1	95,8	95,8	81,7
3 dzień	24,7	143,0	130,5	128,7	109,1
4 dzień	28,8	178,6	165,3	163,3	138,7
5 dzień	32,4	201,8	194,3	198,9	170,8
6 dzień		206,9	210,7	227,7	200,6
7 dzień			214,2	245,3	220,2
8 dzień				252,3	236,0
9 dzień				256,1	245,9
10 dzień					252,8
11 dzień					256,9
11 dzień	32,4	206,9	214,2	256,1	258,8



Rysunek 31. Wykres skumulowanej produkcji metanu dla różnych wersji hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 2 dni.

Tabela 40. Wyniki pomiaru potencjału metanogenego pokazane jako sumaryczna produkcja metanu w Nml na g ChZT dla czterech wybranych wariantów hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 2 dni.

Specyficzna produkcja metanu Nml/g ChZT	Kontrolna	pH 9 22C	35C	pH 9 35C
0 dzień	0	0	0	0
1 dzień	54,8	51,4	43,3	36,6
2 dzień	94,5	86,1	69,3	58,5
3 dzień	134,4	121,6	96,3	81,2
4 dzień	170,2	156,9	124,5	105,7
5 dzień	192,5	186,1	154,2	133,1
6 dzień	198,3	204,9	180,8	161,7
7 dzień	198,3	208,9	197,2	180,5
8 dzień	198,3	208,9	203,6	195,8
9 dzień	198,3	208,9	207,2	205,3
10 dzień	198,3	208,9	207,2	211,9
11 dzień	198,3	208,9	207,2	215,8
11 dzień	198,3	208,9	207,2	217,7



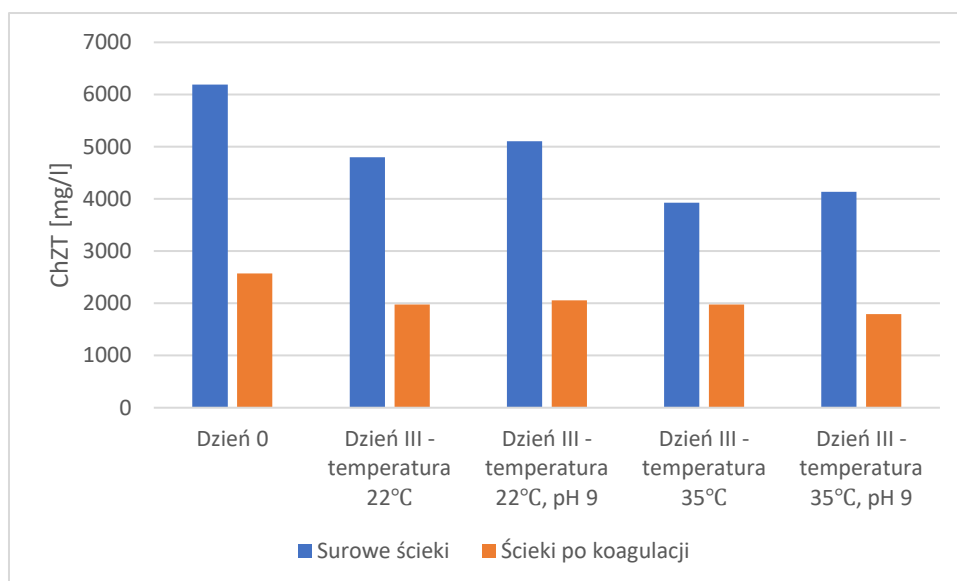
Rysunek 32. Wykres sumarycznej produkcji metanu w Nml na g ChZT dla czterech wybranych wersji hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 2 dni.

Dwudniowa hydroliza skutkowała największym przyrostem ChZT rozpuszczonego w próbce hydrolizowanej w temperaturze 35°C i pH 9 na poziomie 20%. W pozostałych wariantach hydrolizy nastąpił spadek o około 20%. Największy w próbce hydrolizowanej w temperaturze 22°C przy pH 9. Największy spadek stosunku ChZT całkowitego do rozpuszczonego nastąpił w próbce hydrolizowanej w temperaturze 35°C. Wyniki badań potencjału metanowego nie wykazały znaczących różnic w ilości wytworzonego metanu. Największą wartość uzyskano po 12 dniach testu z próbki hydrolizowanej w temperaturze 35°C i pH 9. Próbkę ta charakteryzuje się najwolniejszym przyrostem metanu w pierwszych 8 dniach testu co wskazuje na pewne przyhamowanie metanogenezy w pierwszych dniach testu. Najszybszy przyrost metanu uzyskano w próbce kontrolnej, jednak porównując do pozostałych testów na potencjał metanowy, ta seria charakteryzowała się wyraźnym opóźnieniem maksymalnej produkcji metanu, co może świadczyć o obecności w samych ściekach substancji działających niekorzystnie na proces metanogenezy. Maksymalną produkcję uzyskano po 6 dniach testu.

Następnie przeprowadzono badanie ścieków poddanych hydrolizie trzydniowej. Wyniki badań pokazano w Tabeli 41 oraz na Rysunku 33.

Tabela 41. Wartości stężeń ChZT, N-og, N-NH₄ dla hydrolizy serii III o czasie trwania trzy dni w temperaturze 22 °C i 35 °C i przy pH 9. K – próba koagulowana.

Seria II	ChZT	N-og	N-NH₄	ChZT-K	N-og-K	N-NH₄-K
	mg/dm³	mg/dm³	Mg/dm³	mg/dm³	mg/dm³	Mg/dm³
O - dzień	6193	561	280	2574	308	248
III dzień temperatura 22°C	4796	561	272	1980	330	247
III dzień temperatura 22°C, pH9	5104	605	242	2057	264	217
III dzień temperatura 35°C	3927	605	421	1980	396	352
III dzień temperatura 35°C, pH 9	4136	605	262	1793	396	397

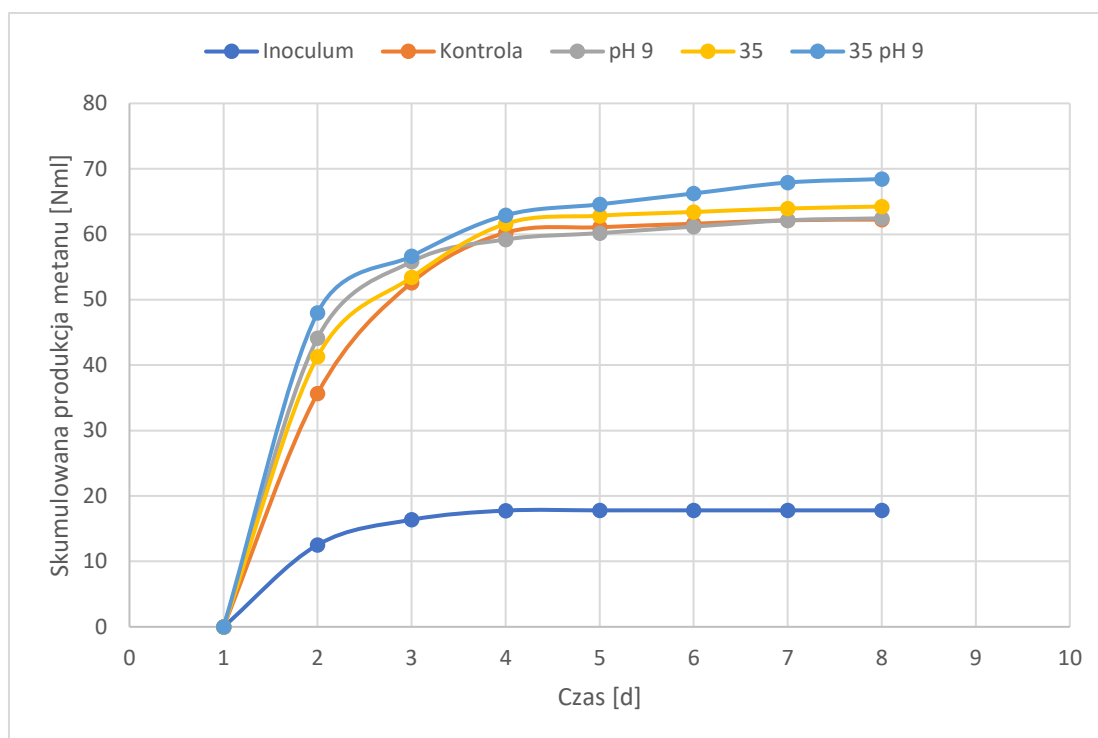


Rysunek 33. Stężenie ChZT ścieków surowych do ChZT rozpuszczonego w dniu 0 oraz dniu 3 hydrolizy ścieków dla różnych warunków przeprowadzania hydrolizy.

Po trzy dniowej hydrolizie ścieki poddano testowi na potencjał metanogeny. Wyniki przedstawiono w Tabeli 42 i Tabeli 43 oraz na Rysunku 34 i Rysunku 35.

Tabela 42. Wyniki próby AMPTS pokazane jako skumulowana produkcja metanu w Nml dla czterech wybranych wariantów hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 3 dni.

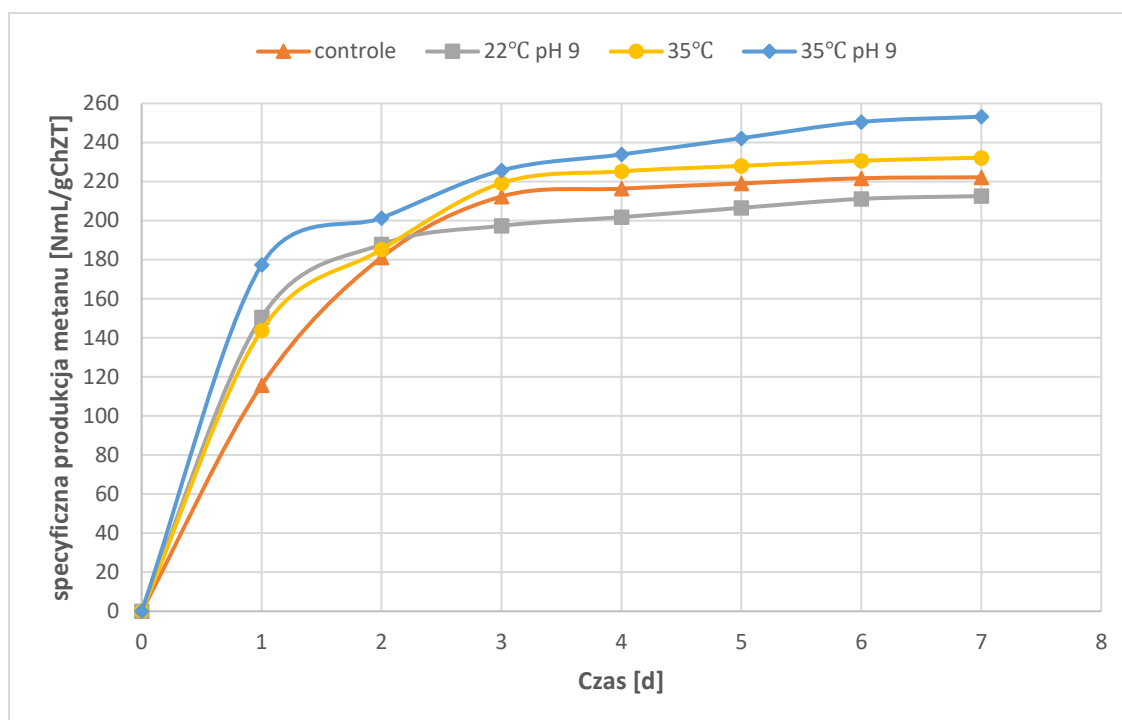
Sumaryczna ilość metanu Nml	Inoculum	Kontrolna	pH9 22C	35C	pH9 35C
0 dzień	0	0	0	0	0
1 dzień	12,5	35,7	44,1	41,3	48,0
2 dzień	16,4	52,6	55,8	53,4	56,6
3 dzień	17,8	60,2	59,2	61,6	62,9
4 dzień	17,8	61,1	60,2	62,8	64,6
5 dzień	17,8	61,6	61,2	63,4	66,2
6 dzień	17,8	62,1	62,1	63,9	67,9
7 dzień	17,8	62,2	62,4	64,2	68,4



Rysunek 34. Wykres skumulowanej produkcji metanu dla różnych wariantów hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 3 dni.

Tabela 43. Wyniki pomiaru potencjału metanogenego pokazane jako sumaryczna produkcja metanu w Nml na g ChZT dla czterech wybranych wariantów hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 3 dni.

Specyficzna produkcja metanu Nml/gChZT	Kontrolna	pH9 22C	35C	pH9 35C
0 dzień	0	0	0	0
1 dzień	115,7	150,5	143,8	177,3
2 dzień	181,2	187,8	185,2	201,3
3 dzień	212,3	197,3	219,2	225,7
4 dzień	216,3	201,7	225,2	233,8
5 dzień	219,0	206,5	228,0	242,2
6 dzień	221,7	211,1	230,7	250,5
7 dzień	222,2	212,5	232,2	253,2



Rysunek 35. Wykres sumarycznej produkcji metanu w Nml na g ChZT dla czterech wybranych wersji hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 3 dni.

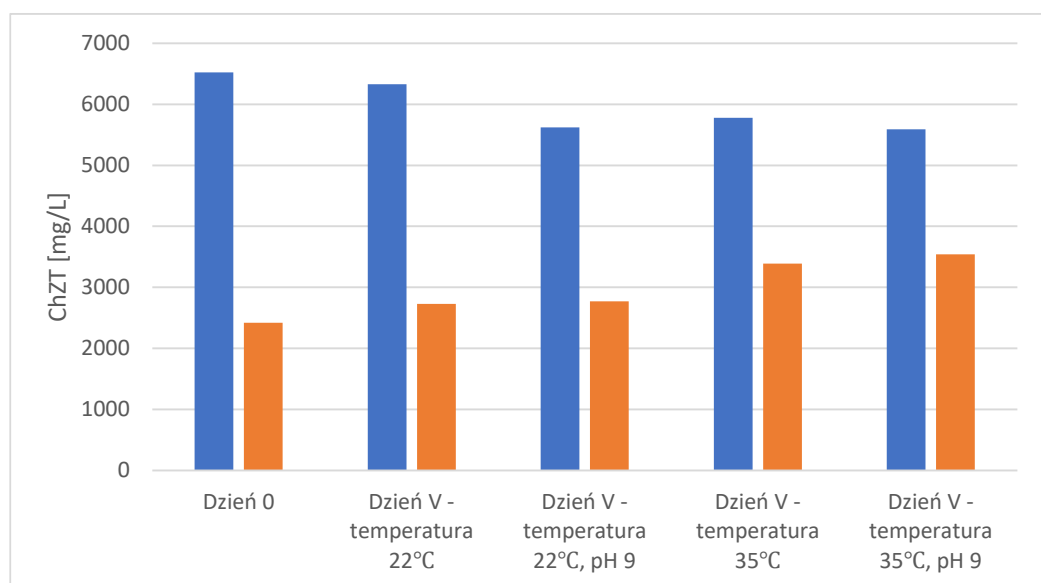
W trakcie trzydniowej hydrolizy we wszystkich próbkach nastąpił spadek ChZT. Największy o 37% w ściekach hydrolizowanych w temperaturze 35°C. W ściekach tych nastąpił jednocześnie największy wzrost stosunku ChZT rozpuszczonego do ChZT całkowitego. Stosunek ChZT rozpuszczonego do ChZT całkowitego wyniósł 50% dla tego wariantu hydrolizy, co stanowiło wzrost o 21 % względem wartości zmierzonych w ściekach surowych. Stosunek ChZT rozpuszczonego do ChZT całkowitego dla pozostałych ścieków hydrolizowanych wynosił około 40%.

Powyższa zależność nie została odnotowana w szybkości metanogenezy i ilości wytworzonego metanu w teście AMPTS. Największy uzysk biogazu uzyskano ze ścieków hydrolizowanych w temperaturze 35°C przy pH 9. Po 7 dniach ilość uzyskanego biogazu była o 14% większa dla tego wariantu hydrolizy w porównaniu do ilości biogazu uzyskanego z próbki kontrolnej. Ze ścieków hydrolizowanych w temperaturze 35°C uzysk biogazu był większy o 4,5% od kontroli. Dla ścieków hydrolizowanych w temperaturze 22°C i pH9 uzysk był mniejszy o 4,3% względem kontroli. Największe różnice w produkcji metanu w przeliczeniu na g ChZT uzyskano po 1 dniu testu. Dla ścieków hydrolizowanych w temperaturze 35°C i pH 9 różnica względem kontroli wyniosła 50% oraz 30% dla ścieków hydrolizowanych w temperaturze 22°C i pH 9.

Analogicznie przeprowadzono również hydrolizę trwającą 5 dni. Wyniki badań pokazano w Tabeli 44 oraz na Rysunku 36.

Tabela 44. Wartości stężeń ChZT, N-og, N-NH₄ dla hydrolizy serii IV o czasie trwania pięć dni w temperaturze 22 °C i 35 °C i przy pH 9. K – próba koagulowana.

Seria V	ChZT mg/dm ³	N-og mg/dm ³	N-NH ₄ Mg/dm ³	ChZT-K mg/dm ³	N-og-K mg/dm ³	N-NH ₄ -K Mg/dm ³
O - dzień	6520	520	57	2420	210	82
V dzień temperatura 22°C	6330	540	480	2730	540	351
V dzień temperatura 22°C, pH9	5620	520	450	2770	560	353
V dzień temperatura 35°C	5780	550	500	3390	530	480
V dzień temperatura 35°C, pH 9	5590	530	510	3540	580	377

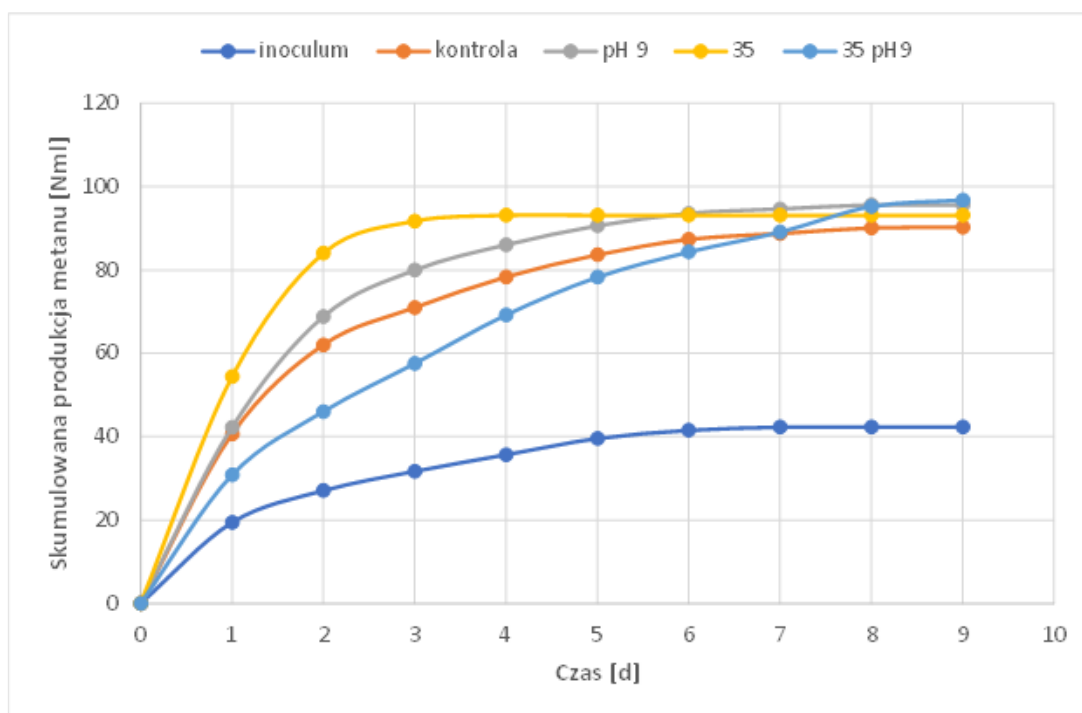


Rysunek 36. Stężenie ChZT ścieków surowych do ChZT rozpuszczonego w dniu 0 oraz dniu 5 hydrolizy ścieków dla różnych warunków przeprowadzania hydrolizy.

Po pięciodniowej hydrolizie ścieki poddano testowi na potencjał metanogeny. Wyniki przedstawiono w Tabeli 45 i Tabeli 46 oraz na Rysunku 37 i Rysunku 38.

Tabela 45. Wyniki pomiaru potencjału metanogenego pokazane jako skumulowana produkcja metanu w Nml dla czterech wybranych wariantów hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 5 dni.

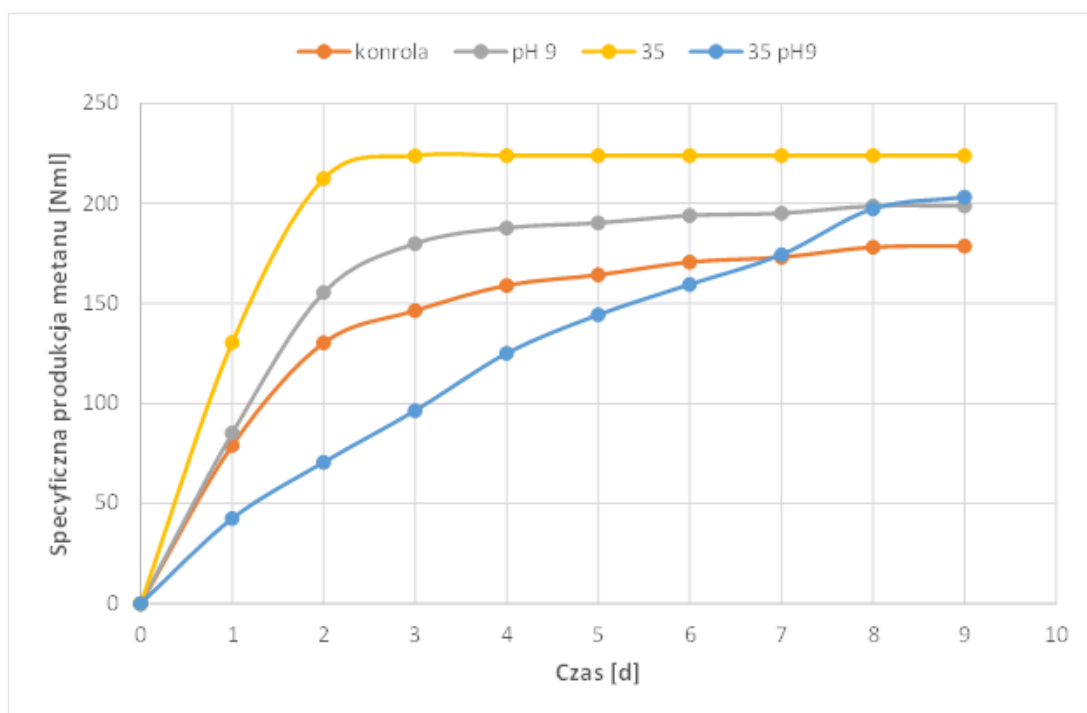
Sumaryczna ilość metanu Nml	Inoculum	Kontrolna	pH9 22C	35C	pH9 35C
0 dzień	0	0	0	0	0
1 dzień	19,4	40,6	42,2	54,4	30,8
2 dzień	27,1	62,0	68,8	84,0	46,0
3 dzień	31,7	71,0	79,9	91,7	57,6
4 dzień	35,7	78,3	86,0	93,1	69,2
5 dzień	39,6	83,6	90,6	93,1	78,3
6 dzień	41,5	87,3	93,5	93,1	84,3
7 dzień	42,3	88,7	94,6	93,1	89,1
8 dzień	42,3	90,1	95,6	93,1	95,2
9 dzień	42,3	90,2	95,6	93,1	96,8



Rysunek 37. Wykres skumulowanej produkcji metanu dla różnych wersji hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 5 dni.

Tabela 46. Wyniki pomiaru potencjału metanogennego pokazane jako sumaryczna produkcja metanu w Nml na g ChZT dla czterech wybranych wariantów hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 5 dni.

Specyficzna produkcja metanu Nml/gChZT	Kontrolna	pH9 22°C	35°C	pH9 35°C
0 dzień	0	0	0	0
1 dzień	79,1	85,2	130,6	42,5
2 dzień	130,3	155,6	212,4	70,6
3 dzień	146,5	180,0	223,9	96,5
4 dzień	159,1	187,8	223,9	125,1
5 dzień	164,3	190,3	223,9	144,3
6 dzień	170,8	194,0	223,9	159,6
7 dzień	173,1	195,1	223,9	174,4
8 dzień	178,2	198,8	223,9	197,4
9 dzień	178,7	198,8	223,9	203,2



Rysunek 38. Wykres specyficznej produkcji metanu w Nml na g ChZT dla czterech wybranych wersji hydrolizy 22 °C, 22 °C pH 9, 35 °C, 35 °C pH9. Czas trwania hydrolizy 5 dni.

Podczas hydrolizy trwającej 5 dni największy przyrost stosunku stężenia ChZT rozpuszczonego do ChZT całkowitego zanotowano w ściekach hydrolizowanych w temperaturze 35°C. Wzrost wyniósł 70%. Drugi największy wzrost stężenia miał miejsce w ściekach hydrolizowanych

w temperaturze 35°C przy pH 9 (58%). Patrząc na stężenie ChZT rozpuszczonego, to po hydrolizie w temperaturze 35°C było ono wyższe o 46,3% w stosunku do próby kontrolnej, natomiast w teście przy pH 9 i temperaturze 35°C stężenie ChZT rozpuszczonego było o 40,1% wyższe niż w kontroli. We wszystkich hydrolizowanych ściekach nastąpił wzrost azotu amonowego. Największy na poziomie 485,4% w ściekach hydrolizowanych w temperaturze 35°C i pH 9. Wyniki hydrolizy znalazły również potwierdzenie w wynikach pomiaru potencjału metanogenego (Rysunek 38), gdzie największą ilość metanu po 7 dniach uzyskano ze ścieków hydrolizowanych w temperaturze 35°C (223,9 N_{CH4}ml/g_{ChZT}). Także w przypadku próby przy pH 9 i temperaturze 22 i 35°C odnotowano wyższy potencjał metanowy niż w próbie kontrolnej – odpowiednio 198,8 i 203,2 N_{CH4}ml/g_{ChZT} w stosunku do 178,7 N_{CH4}ml/g_{ChZT} dla kontroli.

W Tabeli 47 zestawiono wyniki potencjału metanowego dla wszystkich przeprowadzonych testów hydrolizy. Uzyskane wyniki specyficznej produkcji metanu (od 178,8 do 242,6 Nml/gChZT) były porównywalne z wynikami uzyskanymi przez Ali Musa i in. (2020) dla ścieków z uboju bydła, gdzie specyficzna produkcja metanu była na poziomie 210 ml/gChZT. Najwyższy przyrost potencjału metanowego odnotowano dla hydrolizy 5 dniowej i temperatury 35°C. W dwóch seriach pomiarowych produkcja metanu była wyższa o 34,8 i 25,2% w stosunku do próby kontrolnej (hydroliza w temperaturze 22°C). Zdecydowanie wyższą specyficzną produkcję metanu odnotowano także dla temperatury 35°C i pH 9. W tym przypadku odnotowano też kilkunastoprocentowy przyrost produkcji metanu (o 14%) także w przypadku hydrolizy 3 dniowej co pozwoliłoby na zmniejszenie objętości komór hydrolizy. Z tego też względu, do testów ciągłych zdecydowano się zastosować hydrolizę pięcio-dniową w temperaturze 35°C oraz na hydrolizę trzy-dniową w temperaturze 35°C oraz przy pH 9.

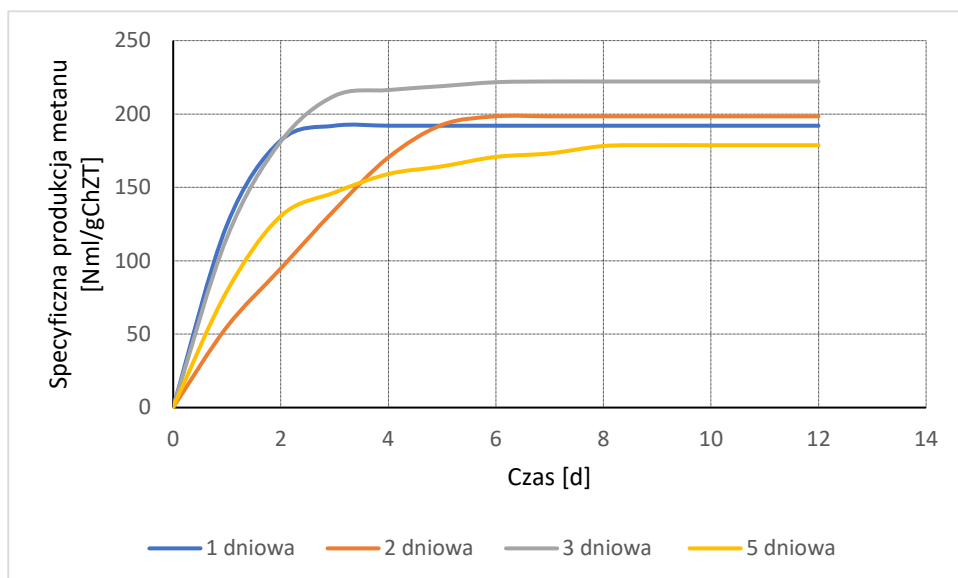
Tabela 47. Zestawienie wyników hydrolizy pod kątem specyficznej i względnej produkcji metanu.

Czas	kontrola		22 °C pH 9		35 °C		35 °C pH 9	
[dni]	specyficzna produkcja metanu Nml/g _{ChZT}	względna produkcja metanu %	specyficzna produkcja metanu Nml/g _{ChZT}	względna produkcja metanu %	specyficzna produkcja metanu Nml/g _{ChZT}	względna produkcja metanu %	specyficzna produkcja metanu Nml/g _{ChZT}	względna produkcja metanu %
1	192	100	192,3	100,2	185,5	96,6	179	93,2
2	198,3	100	208,9	105,3	207,2	104,5	217,7	109,8
3	222,2	100	212,5	95,7	232,2	104,5	253,3	114
5	180	100	-	-	242,6	134,8	233,3	129,6
5	178,7	100	198,8	111,2	223,9	125,3	203,2	113,7

Poniżej zestawiono dane dla tych samych wariantów hydrolizy z różnymi czasami trwania procesu. Tabela 48 oraz Rysunek 39 pokazuje specyficzną produkcję metanu podaną w Nml/g ChZT dla hydrolizy prowadzonej w temperaturze 22°C - kontrolnej.

Tabela 48. Specyficzna produkcja metanu w Nml na g ChZT dla hydrolizy 22 °C – kontrolna przy różnym czasie trwania doświadczenia. Czas trwania hydrolizy 1, 2, 3 i 5 dni.

Specyficzna produkcja metanu Nml/gChZT	1 dzień	2 dni	3 dni	5 dni
0 dzień	0	0	0	0
1 dzień	124	55	116	79
2 dzień	182	95	181	130
3 dzień	192	134	212	146
4 dzień	192	170	216	159
5 dzień	192	192	219	164
6 dzień	192	198	222	171
7 dzień	192	198	222	173
8 dzień	192	198	222	178
9 dzień	192	198	222	179
10 dzień	192	198	222	179
11 dzień	192	198	222	179
11 dzień	192	198	222	179

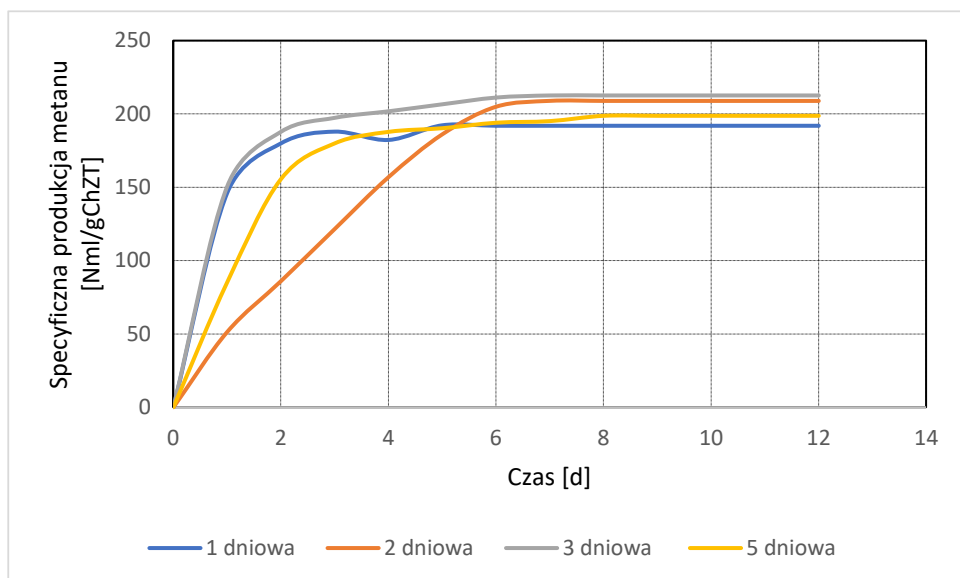


Rysunek 39. Wykres porównawczy specyficznej produkcji metanu w Nml na g ChZT dla hydrolizy w 22 °C – kontrolnej przy różnym czasie trwania hydrolizy – 1, 2, 3 i 5 dni.

Podobne zestawienie wykonano dla hydrolizy prowadzonej w temperaturze 22°C przy pH 9 przy różnym czasie trwania procesu 1, 2, 3 i 5 dni. Wyniki zestawiono w Tabeli 49 oraz na Rysunku 40.

Tabela 49. Wyniki pomiaru potencjału metanogenego pokazane jako specyficzna produkcja metanu w Nml na g ChZT dla hydrolizy 22 °C przy pH 9 przy różnym czasie trwania doświadczenia. Czas trwania hydrolizy 1, 2, 3 i 5 dni.

Specyficzna produkcja metanu Nml/gChZT	1 dzień	2 dni	3 dni	5 dni
0 dzień	0	0	0	0
1 dzień	146	51	150	85,2
2 dzień	180	86	188	155,6
3 dzień	188	122	197	180,0
4 dzień	182	157	202	187,8
5 dzień	192	186	207	190,3
6 dzień	192	205	211	194,0
7 dzień	192	209	213	195,1
8 dzień	192	209	213	198,8
9 dzień	192	209	213	198,8
10 dzień	192	209	213	198,8
11 dzień	192	209	213	198,8
11 dzień	192	209	213	198,8

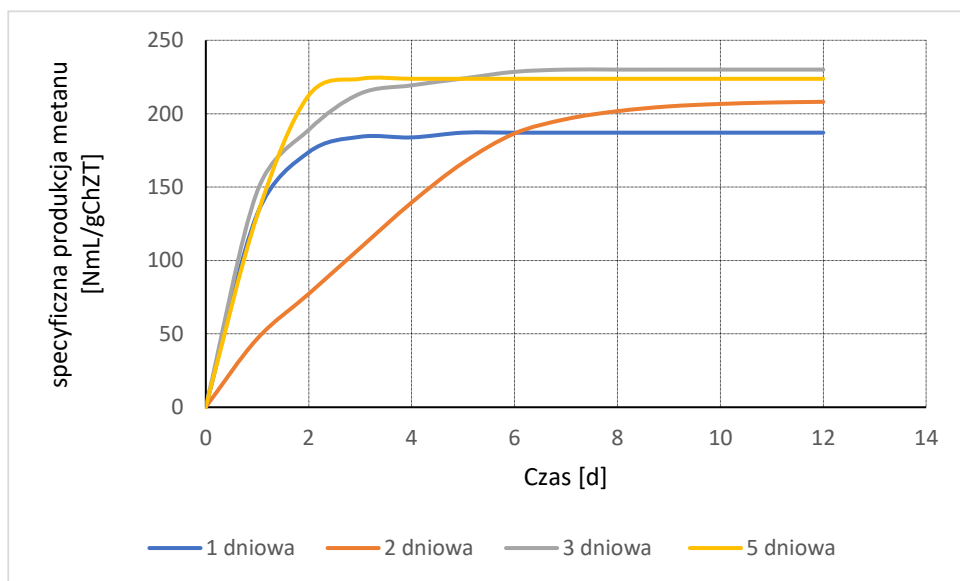


Rysunek 40. Wykres porównawczy specyficznej produkcji metanu w Nml na g ChZT dla hydrolizy w 22 °C, pH 9 przy różnym czasie trwania hydrolizy – 1, 2, 3 i 5 dni.

Zestawienie dla hydrolizy prowadzonej w temperaturze 35C przy czasie trwania 1, 2, 3 i 5 dni przedstawiono w Tabeli 50 oraz na Rysunku 41.

Tabela 50. Wyniki pomiaru potencjału metanogenego pokazane jako specyficzna produkcja metanu w Nml na g ChZT dla hydrolizy 35 °C przy różnym czasie trwania doświadczenia. Czas trwania hydrolizy 1, 2, 3 i 5 dni.

Specyficzna produkcja metanu Nml/gChZT	1 dzień	2 dni	3 dni	5 dni
0 dzień	0	0	0	0
1 dzień	140	43	144	68
2 dzień	167	69	185	132
3 dzień	179	96	219	176
4 dzień	183	125	225	184
5 dzień	185	154	228	205
6 dzień	185	181	231	210
7 dzień	185	197	232	218
8 dzień	185	204	232	246
9 dzień	185	207	232	251
10 dzień	185	207	232	251
11 dzień	185	207	232	251
11 dzień	185	207	232	251

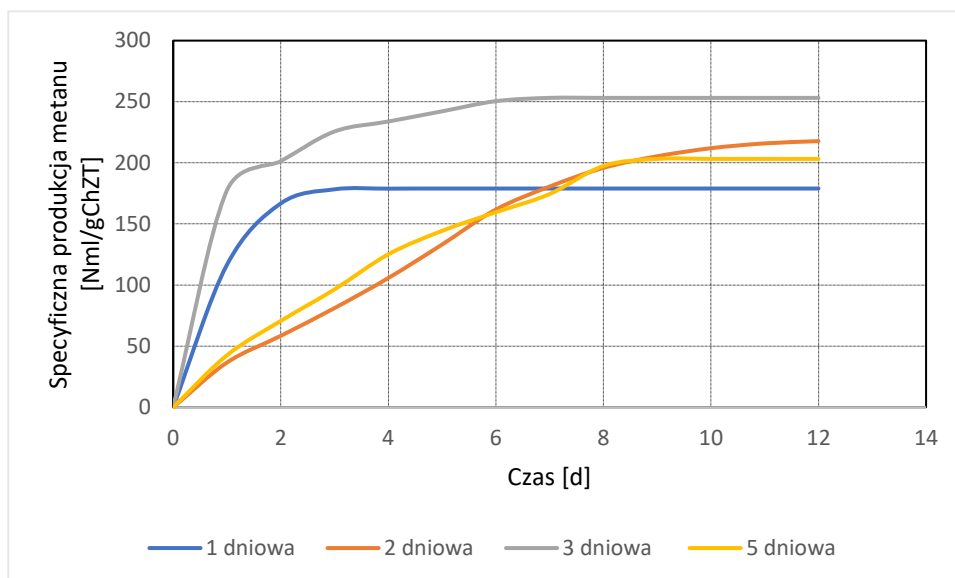


Rysunek 41. Wykres porównawczy specyficznej produkcji metanu w NmL na g ChZT dla hydrolizy w 35 °C przy różnym czasie trwania hydrolizy – 1, 2, 3 i 5 dni.

Wyniki hydrolizy prowadzonej w temperaturze 35°C pH9 pokazano w Tabeli 51 oraz na Rysunku 42.

Tabela 51. Wyniki pomiaru potencjału metanogenego pokazane jako specyficzna produkcja metanu w NmL na g ChZT dla hydrolizy 35 °C pH9 przy różnym czasie trwania doświadczenia. Czas trwania hydrolizy 1, 2, 3 i 5 dni.

Specyficzna produkcja metanu NmL/gChZT	1 dzień	2 dni	3 dni	5 dni
0 dzień	0	0	0	0
1 dzień	116	37	177	43
2 dzień	167	58	201	71
3 dzień	178	81	226	96
4 dzień	179	106	234	125
5 dzień	179	133	242	144
6 dzień	179	162	251	160
7 dzień	179	181	253	174
8 dzień	179	196	253	197
9 dzień	179	205	253	203
10 dzień	179	212	253	203
11 dzień	179	216	253	203
11 dzień	179	218	253	203



Rysunek 42. Wykres porównawczy specyficznego produkcyjności metanu w Nml na g ChZT dla hydrolizy w 35 °C pH9 przy różnym czasie trwania hydrolizy – 1, 2, 3 i 5 dni.

Przedstawione powyżej dane pokazują najszybsze rozpoczęcie produkcji metanu w próbkach po 1 i 3 dniowej hydrolizie. Najwyższy wynik 177 Nml/g ChZT po 1 dniu testu uzyskano w próbce ścieków hydrolizowanych 3 dni w temperaturze 35°C i pH9. Wartość 37 Nml/g ChZT w ściekach hydrolizowanych w temperaturze 35°C i pH9 przez 2 dni była najniższą, która została uzyskana po 1 dniu testu. Test potencjału metanogenego wykazał niewielkie opóźnienie w specyficznego produkcyjności metanu ze ścieków hydrolizowanych przez 2 dni. Może to świadczyć, że dla tej serii pomiarowej w ściekach były obecne substancje, które działały hamująco na proces metanogenezy powodując pewną lag-fazę w stosunku do pozostały serii pomiarowych. Powodowało to jednak tylko pewne spowolnienie w pierwszym etapie testu, natomiast nie miało wpływu na maksymalny przyrost metanu, który był porównywalny z wynikami uzyskanymi w pozostałych seriach. W przypadku hydrolizy 1 dniowej uzyskiwano bardzo szybki przyrost metanu od samego początku testu. Nie przekładało się to jednak na maksymalny przyrost metanu, który generalnie był najniższy ze wszystkich serii pomiarowych. Dla ścieków hydrolizowanych przez 1 i 3 dni okres 5 dób był wystarczający aby osiągnąć całkowity uzysk metanu z badanej próbki. Dla pozostałych ścieków hydrolizowanych przez czas 2 i 5 dni wymagany był czas 8 dób. Dla jednej próby ścieków hydrolizowanych w 35C i pH 9 w czasie 2 dni czas potrzebny do uzyskania całkowitej ilości metanu wyniósł 11 dób. Ponieważ generalnie najwyższe wartości potencjały metanowego uzyskano dla temperatury hydrolizy wynoszącej 35°C, zdecydowano się przetestować ją w układach ciągłych. W

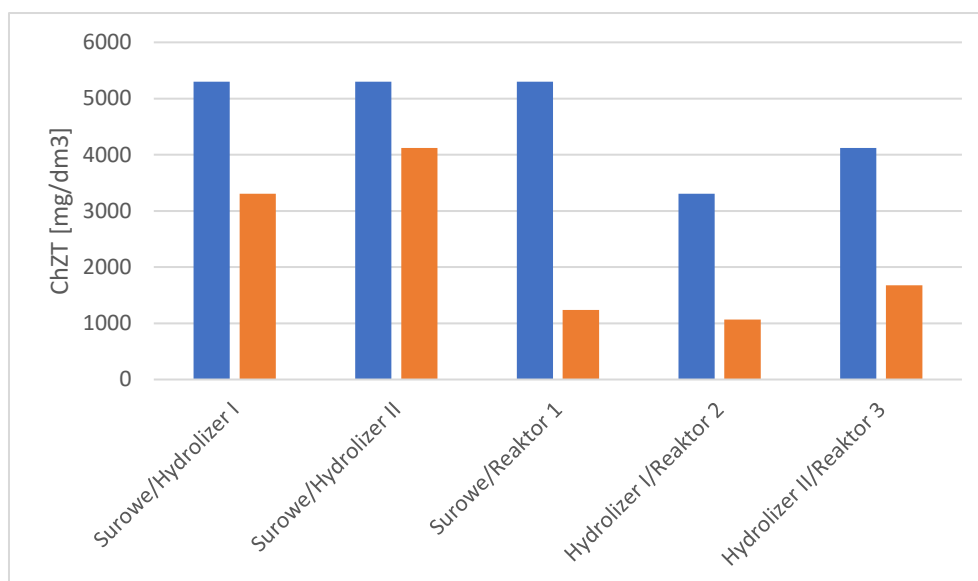
przypadku hydrolizy przy temperaturze 35°C stwierdzono, że zasadne będzie zastosowanie 3 dniowego czasu hydrolizy, ze względu na wysoką specyficzną produkcję metanu, a jednocześnie taka hydroliza pozwoli na zmniejszenie kubatury reaktorów.

4.6 Wpływ parametrów hydrolizy na efekty fermentacji metanowej prowadzonej w sposób ciągły

Uznane za najkorzystniejsze warianty hydrolizy, to jest pięciodniowa hydroliza ścieków w temperaturze 35°C i trzydniowa hydroliza w temperaturze 35°C i przy pH 9 zostały zastosowane jako etapy wstępne fermentacji metanowej ścieków z ubojni i porównane z efektami fermentacji bez wstępnej hydrolizy. Doświadczenie wykonano na trzech reaktorach beztlenowych o pojemności 3 dm³. Pierwszy reaktor kontrolny zasilany był ściekami surowymi, drugi reaktor beztlenowy zasilany był ściekami po pięciodniowej hydrolizie w temperaturze 35°C (hydrolizer I) oraz trzeci reaktor zasilany był ściekami po hydrolizie trzydniowej prowadzonej w temperaturze 35°C i pH 9 (hydrolizer II). Codziennie badano pH ścieków, temperaturę oraz ChZT. W Tabeli 52 pokazano uzyskane wyniki dotyczące zmian stężenia ChZT w poszczególnych hydrolizerach i reaktorach beztlenowych, a na Rysunku 43 porównanie wartości ChZT dla poszczególnych układów podczyszczania.

Tabela 52. Zestawienie średniej, maksymalnej i minimalnej wartości stężenia ChZT oraz odchylenia standardowego dla ścieków surowych, po hydrolizerze I – 35 °C, hydrolizerze II – 35 °C i pH9, reaktorze beztlenowym 1, 2 i 3 z doświadczenia prowadzonego w dniach 10.06.2022 do 02.08.2022.

Parametr	Ścieki surowe	Hydrolizer I	Hydrolizer II	Reaktor 1	Reaktor 2	Reaktor 3
ChZT średnie	5299	3304	4118	1240	1068	1678
ChZT maksymalne	9414	5175	6399	2358	1665	2905
ChZT minimalne	1863	1827	1865	684	512	900
Odchylenie standardowe	2080	1036	1324	427	256	492
Liczba pomiarów	39	39	39	39	39	39



Rysunek 43. Średnie wartości stężenia ChZT porównawcze pomiędzy poszczególnymi stopniami podczyszczania z doświadczenia prowadzonego w dniach 10.06.2022 do 02.08.2022.

W Tabeli 53 pokazano redukcję stężenia ChZT w pracujących w sposób ciągły poszczególnych układach.

Tabela 53. Zestawienie średniej, maksymalnej i minimalnej wartości redukcji stężenia ChZT oraz odchylenia standardowego dla hydrolizera I – 35 °C, hydrolizera II – 35 °C i pH9 oraz reaktorów beztlenowych 1, 2 i 3.

Parametr	Redukcja ścieki surowe	Redukcja ścieki surowe	Redukcja ścieki surowe	Redukcja Hydrolizer I	Redukcja Hydrolizer II
redukcji	surowe	surowe	surowe	Hydrolizer I	Hydrolizer II
stężenia ChZT	Hydrolizer I	Hydrolizer II	Reaktor 1	Reaktor 2	Reaktor 3
Średnia	28,9%	11,3%	73,0%	65,5%	56,8%
Maksymalna	68,3%	68,0%	89,3%	80,9%	81,1%
Minimalna	-67,1%	-140,1%	31,8%	34,7%	6,0%
Odchylenie standardowe	33,3%	44,9%	13,4%	10,8%	18,6%
Liczba pomiarów	39	39	39	39	39

Obliczono również zakres redukcji na poszczególnych układach pomiędzy ściekami surowymi a ściekami oczyszczonymi. Dane zostały przedstawione w Tabeli 54.

Tabela 54. Zestawienie średniej, maksymalnej i minimalnej wartości redukcji stężenia ChZT oraz odchylenia standardowego dla układu surowe – reaktor 1, surowe - hydrolizer I i reaktor 2, surowe – hydrolizer II i reaktor 3.

Parametr	Redukcja ścieki	Redukcja ścieki	Redukcja ścieki
redukcji	surowe	surowe	surowe
stężenia ChZT	Reaktor 1	Reaktor 2	Reaktor 3
Średnia	73,0%	75,7%	65,5%
Maksymalna	89,3%	90,7%	80,9%
Minimalna	31,8%	38,0%	34,7%
Odchylenie standardowe	13,4%	13,4%	10,8%
Liczba pomiarów	39	39	39

W zebranych podczas doświadczenia danych dla ścieków surowych, najwyższą wartością stężenia ChZT, była wartość 9414 mg/dm³. Wartość średnia wyniosła 5299 mg/dm³ i była dwukrotnie niższa niż podczas badań ścieków w terminie 22.04.2021 do 27.05.2021 lecz zbliżona do wyniku uzyskanego w dniu 30.09.2019 w laboratorium zewnętrznym firmy SGS (Tabela 16). Najniższa odnotowana wartość stężenia ChZT ścieków surowych to 1863 mg/dm³. Odchylenie standardowe dla ścieków surowych wyniosło 2080 mg/dm³.

Najniższe stężenie ChZT w odpływie uzyskano w reaktorze beztlenowym 2 na poziomie 512 mg/dm³. Średnie stężenie zanieczyszczeń wyniosło 1068 mg/dm³. W reaktorze beztlenowym 1, pracującym na ściekach surowych, najniższe stężenie ChZT odnotowano na poziomie 684 mg/dm³ przy średnim stężeniu ChZT w odpływie wynoszącym 1240 mg/dm³. Natomiast w reaktorze 3 pracującym z hydrolizerem II uzyskano najwyższe wartości ChZT w odpływie w porównaniu z reaktorami 1 i 2. Minimalne stężenie ChZT w odpływie obserwowano na poziomie 900 mg/dm³ przy średnim stężeniu zanieczyszczeń wynoszącym 2905 mg/dm³. Najbardziej stabilnie pracował reaktor beztlenowy 2 z odchyleniem standardowym w wysokości 256 mg/dm³. Reaktor beztlenowy 1 odchylenie standardowe miał na poziomie 427, a reaktor beztlenowy 3 na poziomie 492 mg/dm³.

Największą redukcję zanieczyszczeń wyrażonych stężeniem ChZT na poziomie 90,7 % osiągnięto w układzie laboratoryjnym reaktora 2 pracującym z hydrolizerem I. Średnia redukcja zanieczyszczeń również była najwyższa w tym układzie i wyniosła 75,7 %. Drugim

układem laboratoryjnym z najwyższą efektywnością w usuwaniu ładunku zanieczyszczeń wyrażonych stężeniem ChZT był reaktor 1 pracujący na ściekach surowych. Redukcja maksymalna wyniosła w tym przypadku 89,3 %, a średnia 73%. Najgorszą redukcję uzyskano w układzie laboratoryjnym z reaktorem 3 pracującym na ściekach hydrolizowanych w temperaturze 35°C i w pH 9. W układzie osiągnięto maksymalną redukcję na poziomie 80,9 % przy średniej 65,5 %. Widać również wpływ wydłużonej hydrolizy na redukcję zanieczyszczeń gdyż największą średnią redukcję osiągnięto w hydrolizerze 1 na poziomie 28,7 %. W hydrolizerze II redukcja średnia wyniosła 11,3% (Tabela 53).

Dane pokazują, że układ laboratoryjny reaktora 1 w próbie ciągłej pracujący na ściekach surowych i reaktora 2 pracującego na ściekach, które poddano hydrolizie trwającej 5 dni w temperaturze 35°C osiągają zbliżony poziom redukcji zanieczyszczeń wyrażonych stężeniem ChZT. W sposób bardziej stabilny pracował reaktor 2, co jest widoczne w wyższym procencie usunięcia ChZT oraz w wyższej minimalnej redukcji zanieczyszczeń jak również w mniejszym odchyleniu standardowym (Tabela 54). Niewielkie różnice w pracy tych dwóch układów świadczą o bardzo dobrej biodegradowalności składników zawartych w ściekach, które bez hydrolizy są dostępne dla mikroorganizmów metanogennych.

Najślabszą redukcję stężenia ChZT wykazał układ laboratoryjny 3 pracujący na ściekach hydrolizowanych przez 3 dni w temperaturze 35°C i pH 9. Wynikało to z inhibitującego wpływu podwyższonego pH na biocenozę reaktora. Po dwóch tygodniach można było zaobserwować powolny spadek ilości powstającego biogazu, co wynikało z mniejszej aktywności mikroorganizmów metanogennych.

Podczas doświadczenia wykonano 8 analiz o większym zakresie badanych parametrów, w których oznaczano również azot ogólny, azot amonowy, fosfor i LKT zarówno w ściekach bez koagulacji jak i z koagulacją. Wyniki stężenia ChZT całkowitego i rozpuszczonego zawarto w Tabeli 55 oraz Tabeli 56.

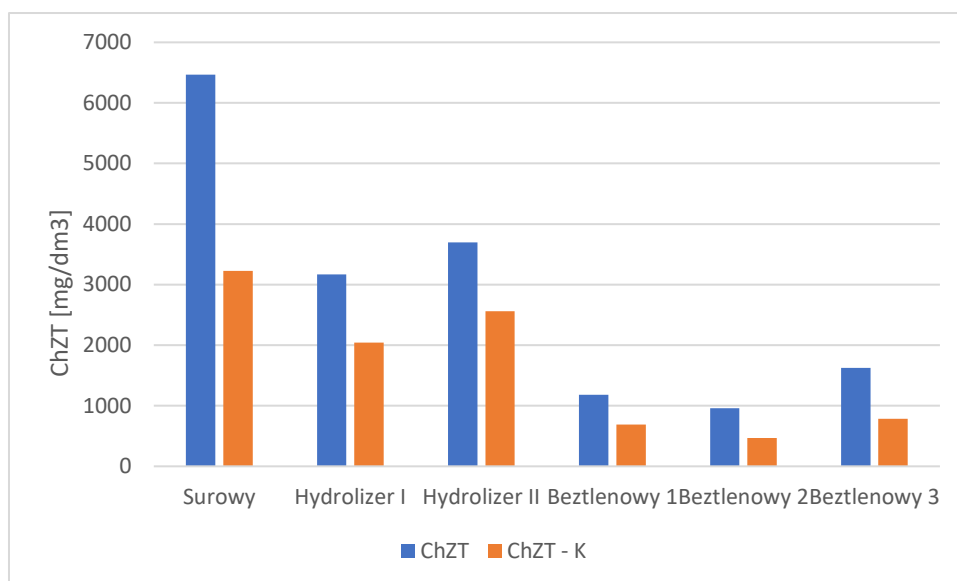
Tabela 55. Zestawienie średniej, maksymalnej i minimalnej wartości oraz odchylenia standardowego stężenia ChZT całkowitego oraz ChZT koagulowanego wraz ze stosunkiem stężenia ChZT koagulowanego do ChZT całkowitego dla ścieków surowych, hydrolizera I – 35 °C i hydrolizera II – 35 °C i pH9.

Parametr	Surowe		Hydrolizer I		Hydrolizer II	
	ChZT [mg/dm ³]	ChZT – K [mg/dm ³]	ChZT [mg/dm ³]	ChZT – K [mg/dm ³]	ChZT [mg/dm ³]	ChZT – K [mg/dm ³]
Średnia	6466	3228	3171	2043	3698	2560
ChZT -K/ChZT	50%		64%		69%	
Maksymalna	9414	5040	4842	3366	6120	4725
Minimalna	3771	1870	1827	1286	2151	1080
Odchylenie standardowe	1771	1030	1061	786	1423	1355

Tabela 56. Zestawienie średniej, maksymalnej i minimalnej wartości oraz odchylenia standardowego stężenia ChZT całkowitego oraz ChZT koagulowanego wraz ze stosunkiem stężenia ChZT koagulowanego do ChZT całkowitego reaktora beztlenowego 1, reaktora beztlenowego 2 i reaktora beztlenowego 3.

Parametr	Reaktor 1		Reaktor 2		Reaktor 3	
	ChZT [mg/dm ³]	ChZT – K [mg/dm ³]	ChZT [mg/dm ³]	ChZT – K [mg/dm ³]	ChZT [mg/dm ³]	ChZT – K [mg/dm ³]
Średnia	1181	691	958	468	1626	787
ChZT -K/ChZT	59%		49%		48%	
Maksymalna	1998	1881	1323	738	2636	1608
Minimalna	684	286	512	380	900	514
Odchylenie standardowe	455	525	268	130	573	360

Wartości średniego stężenia ChZT całkowitego wraz z ChZT koagulowanym dla każdego z układów pokazano na Rysunku 44.

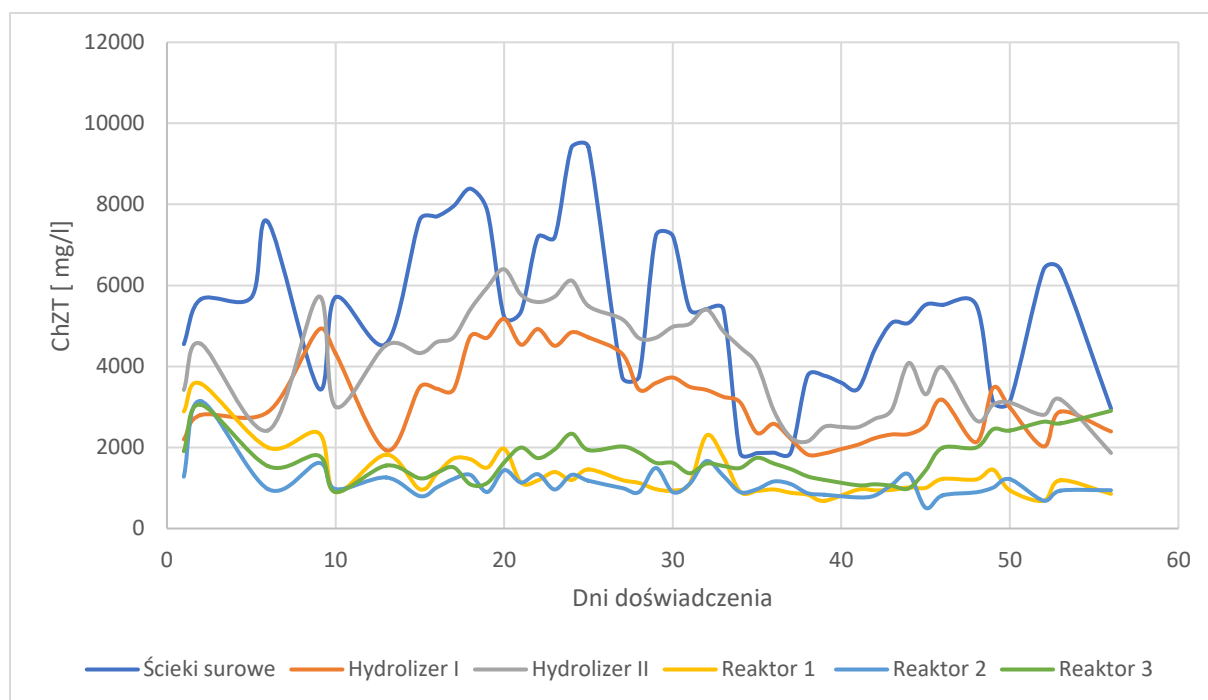


Rysunek 44. Średnie wartości stężenia ChZT całkowitego do ChZT koagulowanego zestawione dla ścieków surowych, hydrolizera I, hydrolizera II, reaktora beztlenowego 1, reaktora beztlenowego 2 i reaktora beztlenowego 3. ChZT – ChZT całkowite, ChZT – K – ChZT koagulowane.

Analizując wyniki doświadczenia największe stężenie ChZT rozpuszczonego na poziomie 3228 mg/ dm³ występowało w ściekach surowych. Stanowi to 50% względem ChZT całkowitego. Największy udział związków rozpuszczonych na poziomie 69% odnotowano w ściekach po hydrolizerze II pracującym w 35°C przy pH 9. Drugi hydrolizer osiągnął średni stosunek stężenia ChZT rozpuszczonego do ChZT całkowitego w wysokości 64%. Procentowy wzrost udziału związków rozpuszczonych w całkowitym ChZT w hydrolizerach świadczy o efektywności hydrolizy, w trakcie której związki nierozpuszczone rozkładane są do prostszych, rozpuszczalnych substancji. Widać wpływ podniesienia pH w hydrolizerze II na większy udział ChZT rozpuszczonego w ChZT całkowitym. Widać również duży spadek całkowitego ChZT, co świadczy o zachodzących dalszych procesach beztlenowych w hydrolizerach. Redukcja zanieczyszczeń wyrażonych stężeniem ChZT w przypadku mniejszej liczby analiz (Tabela 55 i Tabela 56) jest wyższa niż wynikająca z Tabela 52. Świadczy to o dużej zmienności ścieków, które w zależności od składu i ilości związków organicznych w różnej ilości ulegają rozkładowi w hydrolizerze. Najwyższy stosunek ChZT rozpuszczonego do całkowitego w reaktorach beztlenowych wystąpił w reaktorze beztlenowym 1, który zasilany był ściekami surowymi. Może to wynikać ze zbyt dużego obciążenia reaktora nierozpuszczonymi związkami organicznymi i za krótkiego czasu zatrzymania ścieków w porównaniu z reaktorami 2 i 3, co skutkuje mniejszym usunięciem zanieczyszczeń i wyższym stężeniem związków rozpuszczonych w odpływie niż miało to miejsce w reaktorze 2 i 3. Najniższą wartość ChZT

rozpuszczonego uzyskano w reaktorze beztlenowym 2 zasilanym ściekami po hydrolizerze I z czasem zatrzymania 5 dni w temperaturze 35°C. Potwierdza to wcześniejszy wniosek o stabilnej pracy tego reaktora, który zasilany ściekami po hydrolizie 5 dniowej w temperaturze 35°C wykazywał najlepsze właściwości redukujące stężenie ChZT.

Na Rysunku 45 pokazano przebieg zmian stężenia ChZT w czasie pracy ciągłej badanych układów.



Rysunek 45. ChZT całkowite dla układu laboratoryjnego pracującego w sposób ciągły.

Z przebiegu zmian wartości ChZT (Rysunek 45) widać bardzo duże wahania stężeń zanieczyszczeń w dopływie do reaktora 1 oraz w odpływie z hydrolizerów I i II. Szczególnie widoczne jest to w krzywej dotyczącej ścieków surowych. Krzywe obrazujące stężenia ChZT oznaczane po hydrolizerze I i II mają przesunięcie czasowe względem linii przedstawiającej stężenia ChZT w ściekach surowych i są obniżone o wartość redukcji tych zanieczyszczeń. Natomiast linie przedstawiające stężenia ChZT w odpływie z reaktorów pokazują niskie wartości o niewielkiej zmienności, świadczące o zdolności badanych układów do stabilnej pracy pomimo dużych wahań stężeń ChZT w dopływających ściekach. Tak jak wcześniej wspomniano od 14 dnia pracy reaktora 3 można było zaobserwować wzrost stężenia ChZT w odpływie, co spowodowane było inhibitującym działaniem pH. Od 35 dnia nastąpiła poprawa warunków pracy lecz nie było to widoczne w produkcji biogazu. Wzrost stężenia

zanieczyszczeń od 44 dnia wynika z przegrzania reaktora 3 do 50°C, co spowodowało spadek efektywności związany z obumarciem mezofilnych mikroorganizmów osadu beztlenowego. Reaktor po tym incydencie nie był w stanie odbudować biocenozy do dalszego działania. Wykresy również potwierdzają najbardziej stabilną pracę reaktora 2, którego krzywa ma najmniej wychyleń.

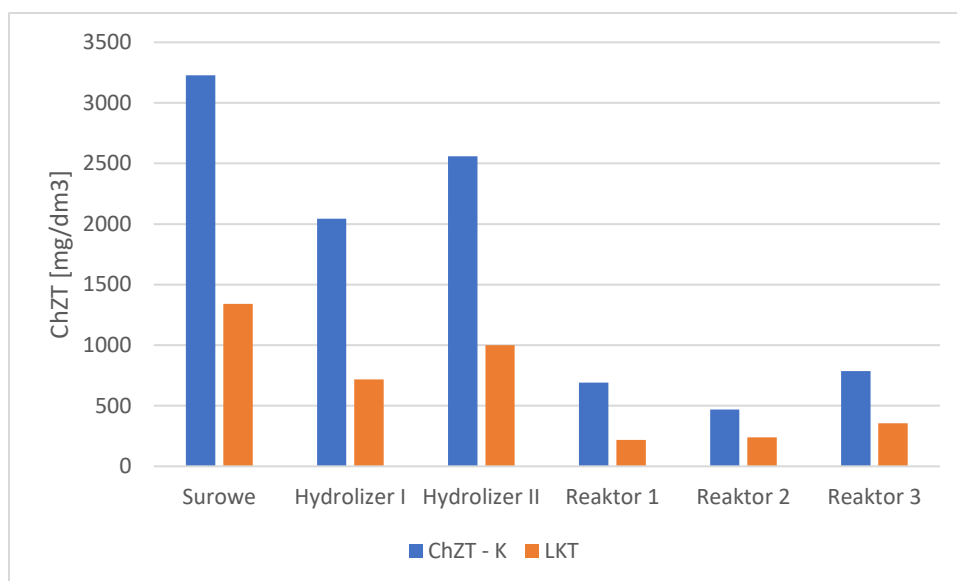
Wartości średniego stężenia ChZT całkowitego, rozpuszczonego i LKT pokazano w Tabeli 57 i Tabeli 58 oraz na Rysunku 46.

Tabela 57. Zestawienie średniej, maksymalnej i minimalnej wartości oraz odchylenia standardowego ChZT koagulowanego i LKT wraz ze stosunkiem stężenia LKT do ChZT koagulowanego dla ścieków surowych, hydrolizera I – 35 °C i hydrolizera II – 35 °C i pH9.

Parametr	Surowe		Hydrolizer I		Hydrolizer II	
	ChZT -K	LKT	ChZT -K	LKT	ChZT -K	LKT
	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]
Średnia	3228	1340	2043	718	2560	1001
LKT/ChZT -K	42%		35%		39%	
Maksymalna	5040	1645	3366	1379	4725	1935
Minimalna	1870	758	1286	207	1080	387
Odchylenie standardowe	1030	348	786	429	1355	559

Tabela 58. Zestawienie średniej, maksymalnej i minimalnej wartości oraz odchylenia standardowego ChZT koagulowanego i LKT wraz ze stosunkiem stężenia LKT do ChZT koagulowanego reaktora beztlenowego 1, reaktora beztlenowego 2 i reaktora beztlenowego 3.

Parametr	Reaktor 1		Reaktor 2		Reaktor 3	
	ChZT -K	LKT	ChZT -K	LKT	ChZT -K	LKT
	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]
Średnia	691	218	468	239	787	355
LKT/ChZT -K	32%		51%		45%	
Maksymalna	1881	520	738	582	1608	704
Minimalna	286	90	380	65	514	149
Odchylenie standardowe	525	164	130	193	360	226



Rysunek 46. Średnie wartości stężenia ChZT koagulowanego do LKT zestawione dla ścieków surowych, hydrolizera I, hydrolizera II, reaktora beztlenowego 1, reaktora beztlenowego 2 i reaktora beztlenowego 3. ChZT – K – ChZT koagulowane, LKT – lotne kwasy tłuszczowe.

Wyniki doświadczenia pokazują największą zawartość LKT w ściekach surowych na poziomie 1340 mg/dm^3 przy stosunku LKT do ChZT rozpuszczonego 42%. Najwyższy stosunek LKT do ChZT rozpuszczonego na poziomie 51 % wystąpił w reaktorze 2 zasilanym ściekami z hydrolizera I. Najniższą średnią wartość LKT na poziomie 218 uzyskano w odpływie z reaktora beztlenowego 1 zasilanego ściekami surowymi. W reaktorze 1 odnotowano najniższy stosunek LKT do ChZT rozpuszczonego wynoszący 32%. Maksymalną wartość jednostkową 1935 mg/dm^3 oznaczono w ściekach z hydrolizera II przy średniej wartości 1001 mg/dm^3 i stosunku LKT do ChZT rozpuszczonego wynoszącym 39%.

Analizując stężenie LKT można zauważyć spadek LKT w trakcie doświadczenia na poszczególnych stopniach układu. Potwierdza to wcześniejszy wniosek o dużej biodegradowalności ścieków pochodzących z ubojni i małej zawartości produktów tłuszczowych w tych ściekach. W przypadku większej zawartości produktów tłuszczowych w hydrolizerach powinien następować przyrost LKT względem ścieków surowych. Brak pogłębionych analiz dotyczących składu ścieków szczególnie dotyczących produktów lipidowych nie pozwala na wyciągnięcie wniosków dotyczących zmiany tych produktów w trakcie procesu hydrolizy i procesu beztlenowego. Jednak widać wyraźnie, że zmniejszające się stężenia LKT oraz redukcja stężenia ChZT, sugeruje, że również w hydrolizerach zachodzą już intensywnie kolejne fazy procesu beztlenowego.

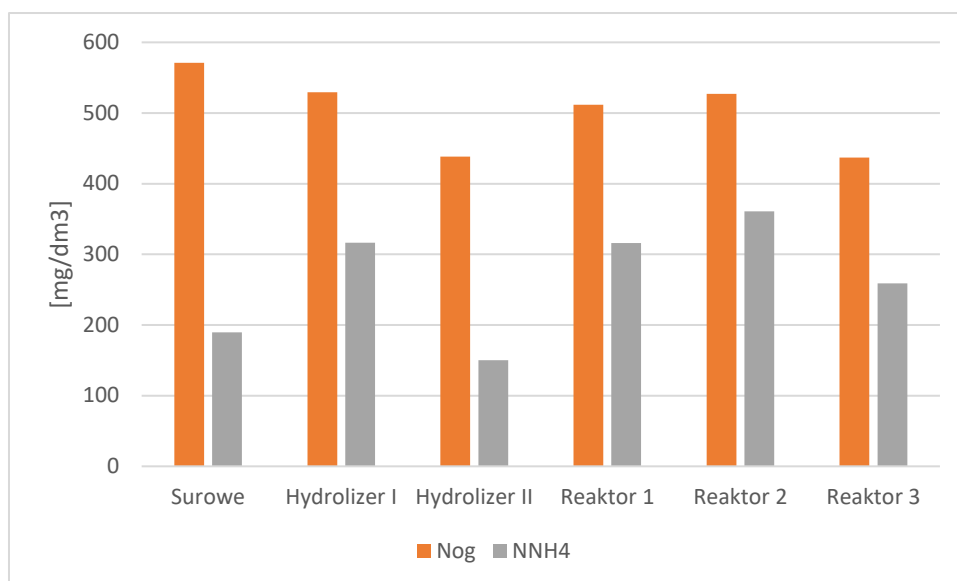
Oznaczono również stężenie azotu ogólnego i amonowego dla ścieków surowych, po hydrolizerze I, II oraz reaktorach beztlenowych 1, 2 i 3. Wyniki zestawiono w Tabeli 59 oraz Tabeli 60 oraz graficznie przedstawiono na Rysunku 47.

Tabela 59. Zestawienie średniej, maksymalnej i minimalnej wartości oraz odchylenia standardowego azotu ogólnego i azotu amonowego wraz ze stosunkiem stężenia azotu amonowego do azotu ogólnego dla ścieków surowych, hydrolizera I – 35 °C i hydrolizera II – 35 °C i pH9.

	Surowe		Hydrolizer I		Hydrolizer II	
Parametr	N - Nog [mg/dm ³]	N – NH ₄ [mg/dm ³]	N - Nog [mg/dm ³]	N – NH ₄ [mg/dm ³]	N - Nog [mg/dm ³]	N – NH ₄ [mg/dm ³]
Średnia	571	190	529	317	438	150
N – NH ₄ /N - Nog	33%		60%		34%	
Maksymalna	729	356	693	430	567	319
Minimalna	464	73	240	189	189	13
Odchylenie standardowe	91	97	139	88	130	123

Tabela 60. Zestawienie średniej, maksymalnej i minimalnej wartości oraz odchylenia standardowego azotu ogólnego i azotu amonowego wraz ze stosunkiem stężenia azotu amonowego do azotu ogólnego reaktora beztlenowego 1, reaktora beztlenowego 2 i reaktora beztlenowego 3.

	Reaktor 1		Reaktor 2		Reaktor 3	
Parametr	N - Nog [mg/dm ³]	N – NH ₄ [mg/dm ³]	N - Nog [mg/dm ³]	N – NH ₄ [mg/dm ³]	N - Nog [mg/dm ³]	N – NH ₄ [mg/dm ³]
Średnia	512	316	527	361	437	259
N – NH ₄ /N - Nog	62%		69%		59%	
Maksymalna	666	462	711	484	616	429
Minimalna	288	187	368	272	208	141
Odchylenie standardowe	122	108	99	83	125	93



Rysunek 47. Średnie wartości stężenia azotu ogólnego i azotu amonowego zestawione dla ścieków surowych, hydrolizera I, hydrolizera II, reaktora beztlenowego 1, reaktora beztlenowego 2 i reaktora beztlenowego 3.

Najniższe stężenie azotu ogólnego i amonowego występowały w próbce z hydrolizera II, w którym prowadzono proces hydrolizy przy czasie zatrzymania 3 dni, temperaturze 35°C i pH 9 oraz w odpływie z reaktora beztlenowego 3 zasilanego ściekami z hydrolizera II. Wartość azotu ogólnego wynosiła 438 mg/dm³ i azotu amonowego 150 mg/dm³. Stosunek zawartości azotu amonowego do azotu ogólnego wynosił 34% i był zbliżony do wartości ze ścieków surowych wynoszących 33%. Najwyższa wartość wynosząca średnio 361 mg/dm³ azotu amonowego odnotowana została w reaktorze beztlenowym 2 zasilanym ściekami z hydrolizera I. W reaktorze tym był również najwyższy stosunek azotu amonowego do azotu ogólnego i wyniósł 69%. W hydrolizerze I, w którym prowadzono hydrolizę z czasem zatrzymania 5 dni i temperaturą 35°C stosunek azotu amonowego do azotu ogólnego wynosił 60%. Stosunek ten jest wyższy od tego występującego w ściekach surowych, co świadczy o rozkładzie białek podczas hydrolizy i dalszym ich rozkładzie w reaktorze beztlenowym 2. Również wysoki stosunek odnotowano w reaktorze beztlenowym 1, co sugeruje, że największa intensywność hydrolizy białek następuje w pierwszych 3 dniach procesu. Taki czas zatrzymania ścieków występuje w doświadczeniu w reaktorach beztlenowych laboratoryjnych. Podwyższone pH do wartości 9 w hydrolizerze 3 skutkowało zmniejszeniem stężenia azotu ogólnego i amonowego. Azot amonowy powstający w trakcie hydrolizy częściowo przechodził w fazę gazową i ulatniał się z układu. Obniżenie pH w reaktorze 3 zatrzymywało ten proces i amoniak wzrastał w związku z zachodzącymi procesami hydrolizy.

Dla ścieków po koagulacji wyniki azotu ogólnego i azotu amonowego zostały przedstawione w Tabeli 61 i Tabeli 62.

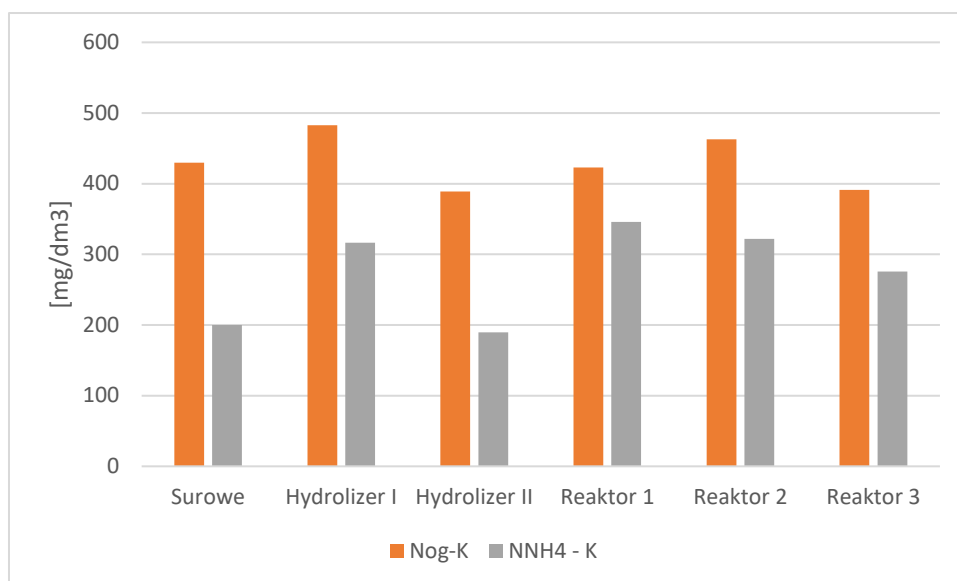
Tabela 61. Zestawienie średniej, maksymalnej i minimalnej wartości oraz odchylenia standardowego azotu ogólnego i azotu amonowego wraz ze stosunkiem stężenia azotu amonowego do azotu ogólnego w ściekach koagulowanych dla ścieków surowych, hydrolizera I – 35 °C i hydrolizera II – 35 °C i pH9.

	Surowe		Hydrolizer I		Hydrolizer II	
Parametr	N - Nog – K	N – NH ₄ – K	N - Nog – K	N – NH ₄ – K	N - Nog – K	N – NH ₄ – K
	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]
Średnia	430	200	483	317	389	189
N – NH ₄ – K/N						
– Nog – K	46%		66%		49%	
Maksymalna	570	353	720	418	504	297
Minimalna	275	102	208	237	256	96
Odchylenie standardowe	108	81	158	65	100	77

Tabela 62. Zestawienie średniej, maksymalnej i minimalnej wartości oraz odchylenia standardowego azotu ogólnego i azotu amonowego wraz ze stosunkiem stężenia azotu amonowego do azotu ogólnego w ściekach koagulowanych ogólnego reaktora beztlenowego 1, reaktora beztlenowego 2 i reaktora beztlenowego 3.

	Reaktor 1		Reaktor 2		Reaktor 3	
Parametr	N - Nog – K	N – NH ₄ – K	N - Nog – K	N – NH ₄ – K	N - Nog – K	N – NH ₄ – K
	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]
Średnia	423	346	463	322	391	276
N – NH ₄ – K/N						
– Nog – K	82%		70%		70%	
Maksymalna	550	440	657	429	572	396
Minimalna	240	230	288	267	192	227
Odchylenie standardowe	102	76	113	62	120	59

Dla ścieków koagulowanych zestawienie azotu amonowego do azotu ogólnego pokazano na Rysunku 48.



Rysunek 48. Średnie wartości stężenia azotu ogólnego do azotu amonowego w ściekach koagulowanych zestawione dla ścieków surowych, hydrolizera I, hydrolizera II, reaktora beztlenowego 1, reaktora beztlenowego 2 i reaktora beztlenowego 3.

Najniższe stężenia azotu ogólnego i amonowego dla ścieków koagulowanych występują w ściekach z Hydrolizera II, w którym ścieki hydrolizowano w czasie 3 dni przy temperaturze 35°C i pH 9. W próbkach ścieków po koagulacji widoczny jest wzrost stosunku azotu ogólnego do azotu amonowego. Najwyższy, na poziomie 82% występuje w ściekach z odpływu z reaktora 1, który zasilany był ściekami surowymi. Najniższy stosunek azotu ogólnego do azotu amonowego na poziomie 46 % występuje w ściekach surowych. Maksymalne stężenie azotu ogólnego na poziomie 720 mg/dm³ występowało w ściekach z Hydrolizera I, w którym hydroliza następowała w czasie 5 dni w temperaturze 35°C. Najniższe stężenie azotu amonowego odnotowano w ściekach z odpływu z reaktora 3 na poziomie 192 mg/dm³. Stężenie azotu amonowego najwyższe na poziomie 440 mg/dm³ odnotowano w odpływie z reaktora 1 zasilanego ściekami surowymi. Najniższe stężenie azotu amonowego na poziomie 96 mg/dm³ odnotowano w Hydrolizerze II.

Wyniki azotu w próbach koagulowanych potwierdzają trendy oraz wnioski wyciągnięte z wyników próbek, które nie podano koagulacji. We wszystkich próbkach nastąpił wzrost stosunku azotu amonowego do ogólnego, co jest wynikiem strącenia części azotu występującego w postaci związków białkowych.

Wartości temperatury oraz pH dla zmierzone w poszczególnych reaktorach układu laboratoryjnego pokazano w Tabeli 63.

Tabela 63. Wyniki pomiarów temperatury i pH dla poszczególnych elementów układu laboratoryjnego w pracy ciągłej.

	Surowe		Hydr. I		Hydr. II		Reaktor 1		Reaktor 2		Reaktor 3	
	T [°C]	pH	T [°C]	pH	T [°C]	pH	T [°C]	pH	T [°C]	pH	T	pH
											[°C]	
Średnia	18,4	6,6	32,0	8,0	33,1	8,8	35,1	7,0	35,2	7,1	36,3	7,7
Maksymalna	23,2	7,3	34,0	31,3	37,0	10,7	39,4	7,2	37,6	7,3	50,0	8,4
Minimalna	13,2	6,2	7,9	7,0	29,9	8,2	26,0	6,8	32,4	6,9	27,5	6,9
Odchylenie stand.	2,9	0,3	4,0	3,8	1,3	0,4	2,6	0,1	1,3	0,1	2,9	0,3
Liczba pomiarów	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39

Wyniki pokazują stabilną pracę reaktorów beztlenowych. Reaktor 3 był reaktorem, w którym pH było na najwyższym poziomie ze średnią 7,7. Pozostałe dwa reaktory reaktor 1 i 2 pracowały z podobnym pH ze średnią wartością kolejno 7,0 i 7,1. Dla stabilności procesu beztlenowego stabilne pH zawierające się w przedziale od 6,8 do 7,6 jest niezwykle istotne (Nayono i in., 2009).

Również temperatura procesu beztlenowego jest istotna. Dla reaktora pracującego w warunkach mezofilowych optymalną temperaturą pracy jest temperatura 35°C (Mata-Alvarez, 2002). Z danych z Tabeli 63 widać, że najbardziej stabilnie pracującym reaktorem jest reaktor 2, którego odchylenie standardowe jest najmniejsze. W reaktorze tym podczas doświadczenia temperatura nie przekroczyła 38 stopni oraz nie spadła poniżej 32 stopni.

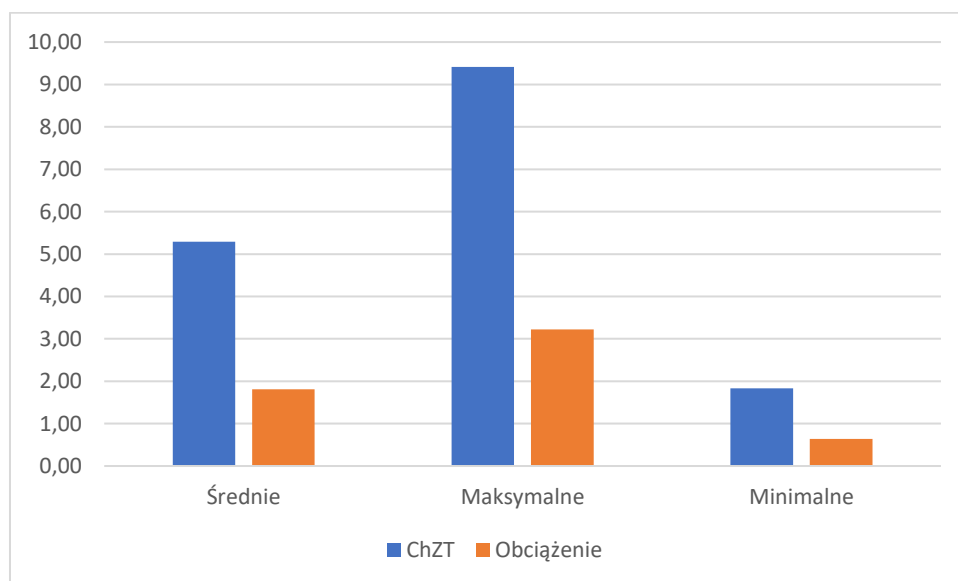
4.6.1 Wpływ obciążenia substratowego reaktorów na efektywność pracy

Reaktory beztlenowe z pełnym wymieszaniem standardowo pracują z obciążeniem 6 -10 kg ChZT/m³ przy stężeniu osadu w komorze około 20 kg/m³ (studium przypadku firmy Berghof (komunikacja osobista), van Lier i in., 2020).

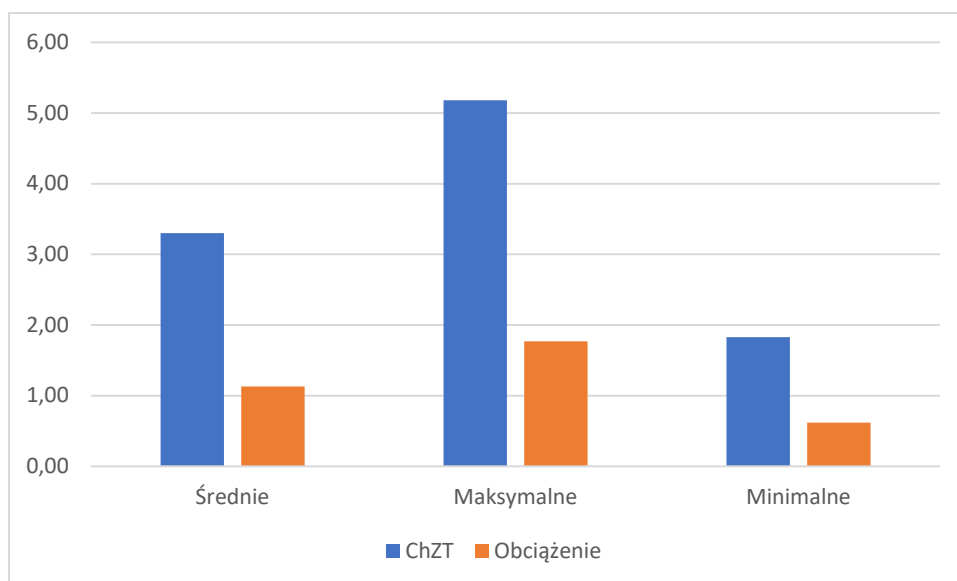
Dla doświadczenia prowadzonego w sposób ciągły wyliczono rzeczywiste obciążenie reaktorów. Objętość czynna reaktora w doświadczeniu wynosiła 2,925 dm³. Część gazowa miała objętość 0,35 dm³. Uzyskane wartości zestawiono w Tabeli 64 oraz pokazano na Rysunek 49, 50 i 51.

Tabela 64. Średnie, maksymalne i minimalne stężenie ChZT dla reaktora 1, 2 i 3 wraz z obciążeniem podanym w g ChZT/l.d.

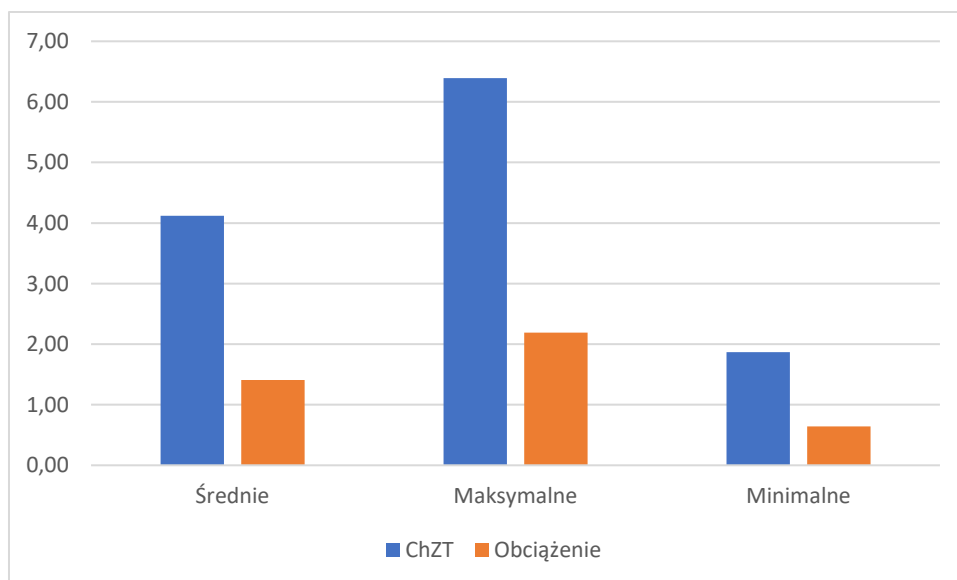
	Reaktor 1		Reaktor 2		Reaktor 3	
Parametr	ChZT [g/l]	Obciążenie [g ChZT/l.d]	ChZT [g/l]	Obciążenie [g ChZT/l.d]	ChZT [g/l]	Obciążenie [g ChZT/l.d]
Średnia	5,29	1,81	3,30	1,13	4,12	1,41
Maksymalna	9,41	3,22	5,18	1,77	6,39	2,19
Minimalna	1,83	0,64	1,83	0,62	1,87	0,64



Rysunek 49. Zestawienie ChZT w g/l i obciążenia w g ChZT/l.d dla wartości średniej, maksymalnej i minimalnej dla reaktora 1 zasilanego ściekami surowymi.



Rysunek 50. Zestawienie ChZT w g/l i obciążenia w gChZT/d dla wartości średniej, maksymalnej i minimalnej dla reaktora 2 zasilanego ściekami po hydrolizerze I pracującym z czasem zatrzymania 5 dni w temperaturze 35 °C.



Rysunek 51. Zestawienie ChZT w g/l i obciążenia w gChZT/d dla wartości średniej, maksymalnej i minimalnej dla reaktora 3 zasilanego ściekami po hydrolizerze II pracującym z czasem zatrzymania 3 dni w temperaturze 35 °C i pH9.

Największe obciążenie odnotowano dla reaktora 1 i wynosiło ono 3,22 g ChZT/dm³d. Minimalna wartość obciążenia wynosiła 0,62 g ChZT/dm³d i była zbliżona we wszystkich reaktorach. Średnie obciążenie było największe w reaktorze 1 i wyniosło 1,81 g ChZT/dm³d.

Sprawdzono również rzeczywiste obciążenie w przeliczeniu na suchą masę w reaktorze. Uzyskane wyniki zebrano w Tabeli 65.

Tabela 65. Zestawienie średniej uzyskanej z trzech pomiarów suchej masy dla reaktora 1, 2 i 3 i obliczeniowa wartość obciążenia osadu dla reaktora 1, 2 i 3.

	Reaktor 1		Reaktor 2		Reaktor 3	
Parametr	S. M.	Obciążenie	S. M.	Obciążenie	S. M.	Obciążenie
	biomasy	[gChZT/gs.m.*d]	biomasy	[gChZT/gs.m.*d]	biomasy	[gChZT/gs.m.*d]
	[g/l]		[g/l]		[g/l]	
Średnia	7,1	0,26	6	0,19	0,73	0,19
Maksymalna	-	0,45	-	0,29	-	0,30
Minimalna	-	0,09	-	0,10	-	0,09

Największe średnie obciążenie substratowe osadu 0,26 g ChZT/g s.m.d oraz maksymalne 0,45 g ChZT/g s.m.d występowało w reaktorze 1. Reaktory 2 i 3 pracowały ze zbliżonym obciążeniem średnim 0,19 g ChZT/g s.m.d, maksymalnym 0,30 g ChZT/g s.m.d oraz minimalnym 0,10 g ChZT/g s.m.d.

Dla reaktorów pracujących z obciążeniem 6 – 10 kg ChZT/m³*d przy 20 kg suchej masy osadu w reaktorze obciążenie w przeliczeniu na gramy suchej masy wynosi 0,3 g ChZT/g s.m.*d przy 6 kg ChZT/m³*d i 0,5 g ChZT/g s.m.*d przy 10 kg ChZT/m³*d. Praca reaktora 1 była najbardziej zbliżona do tych wartości.

Większe obciążenie średnie reaktora beztlenowego 1 o 27 % względem reaktora 2 i 3 skutkowało mniejszą skutecznością redukcji zanieczyszczeń wyrażonych jako ChZT. Jednocześnie należy zauważyć, że skuteczność ta była mniejsza tylko o 2,7%. Trzeba wziąć również pod uwagę, że w doświadczeniu układy laboratoryjne pracowały z mniejszą ilością biomasy niż układy pracujące w warunkach technicznych. Ilość biomasy była 3 krotnie mniejsza w układach laboratoryjnych niż ta, którą projektuje się w pełnoskalowych oczyszczalniach. Wiązało się to z wykorzystaniem mieszadeł magnetycznych do mieszania zawartości reaktorów beztlenowych. Zwiększenie stężenia osadu powodowałoby problemy z mieszaniem oraz separacją biomasy przy codziennym odlewaniu ścieków oczyszczonych. Biorąc pod uwagę to, że niskie było obciążenie substratowe wyrażone w ChZT w przeliczeniu na litr reaktorów (Tabela 65) można by założyć, że zwiększenie biomasy w reaktorze pozwoliłoby przy tym samym obciążeniu substratowym osadu zwiększyć obciążenie reaktora i zwiększyć przepływ bez wpływu na efektywność oczyszczania. Widać jednak, że obciążenie ma wpływ na efektywność oczyszczania ścieków z ubojni, która spada wraz jego wzrostem.

Wydaje się, że obciążenie występujące w reaktorze 1 jest optymalne dla prowadzenia procesu beztlenowego w oczyszczaniu ścieków z ubojni bydła.

4.6.2 Produkcja biogazu w reaktorach beztlenowych

W trakcie doświadczenia mierzono powstający w reaktorach beztlenowych biogaz, który był analizowany analizatorem biogazu firmy Nanosensor DP – 27 BIO. Pomiar ilości powstającego biogazu oparto o prosty układ składający się z presostatu i zaworu pralkowego. Po osiągnięciu ciśnienia 20 mbar presostat wysyłał sygnał do systemu i zawór się otwierał na 5 s wypuszczając zgromadzony gaz w reaktorze. Liczba otwarć zaworów była zliczana. Wyniki przedstawiono w Tabeli 66.

Tabela 66. Zestawienie stężenia ChZT całkowitego, które zostało usunięte w reaktorze (różnica pomiędzy stężeniem ChZT ścieków zasilających reaktor a odpływem z reaktora) oraz liczby otwarć zaworu elektromagnetycznego.

	Reaktor 1		Reaktor 2		Reaktor 3	
Parametr	ChZT [mg/dm ³]	liczba otwarć	ChZT [mg/dm ³]	liczba otwarć	ChZT [mg/dm ³]	liczba otwarć
Średnia	4694	194	2601	111	3295	133
Maksymalna	7956	335	4041	212	4401	225
Minimalna	936	4	1194	44	1410	6
Odchylenie	1912	92	902	50	855	70

Najwyższe redukcje stężenia ChZT następowały w reaktorze 1. Maksymalna redukcja stężenia ChZT wyniosła 7956 mg/dm³ przy średniej 4490 mg/dm³. Najniższa redukcja zanieczyszczeń wyrażona stężeniem ChZT nastąpiła w reaktorze 2 i średnio wynosiła 2531 mg/dm³. Wartość odchylenia standardowego dla reaktora 1 wynosiła 89 i stanowiła 46% wartości średniej. Dla reaktora 2 i 3 odchylenie wynosiło odpowiednio 57 i 79 co stanowiło 57% i 66% wartości średniej.

W Tabeli 67 pokazano liczbę otwarć na usunięty 1 g stężenia ChZT.

Tabela 67. Liczba otwarć zaworu elektromagnetycznego na usunięty 1 g stężenia ChZT dla reaktora 1, 2 i 3.

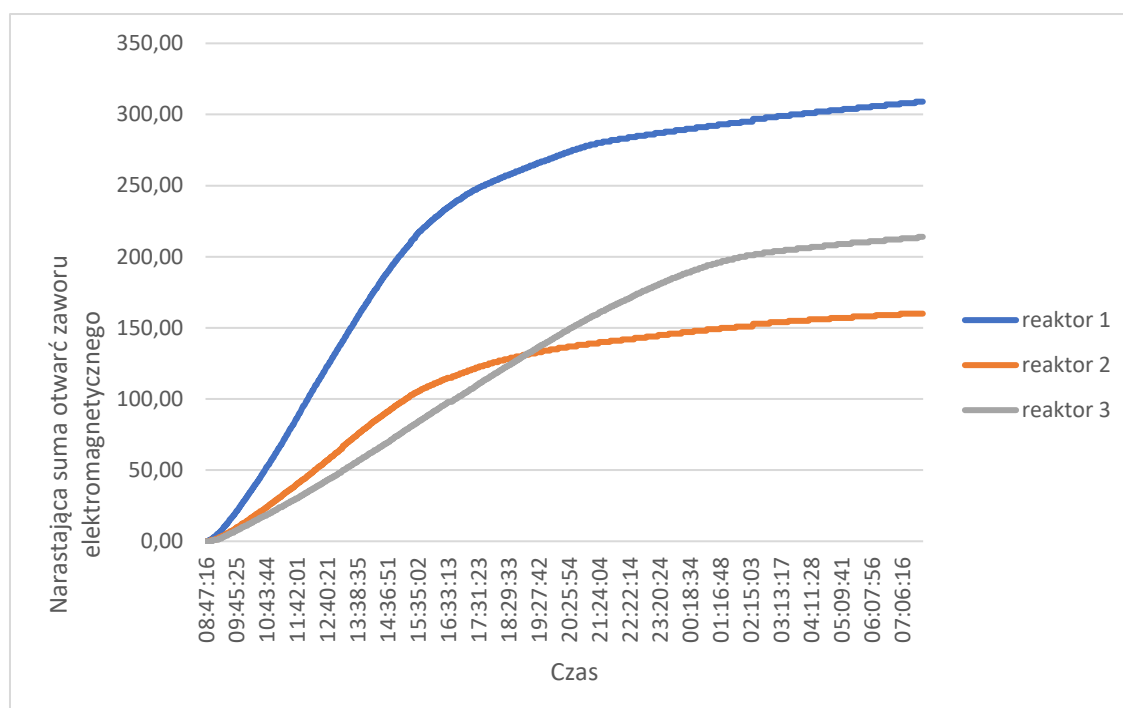
Parametr	Reaktor 1		Reaktor 2		Reaktor 3	
	Liczba	Litry CH ₄ / 1 g	Liczba	Litry CH ₄ / 1	Liczba	Litry CH ₄ / 1
	otwarć / 1g	ChZT	otwarć / 1g	g ChZT	otwarć / 1g	g ChZT
	ChZT		ChZT		ChZT	
Średnia	47	0,24	44	0,24	38	0,20
Maksymalna	83	0,42	80	0,41	70	0,35
Minimalna	4	0,02	14	0,02	4	0,02
Odchylenie	21	0,10	18	0,09	18	0,08

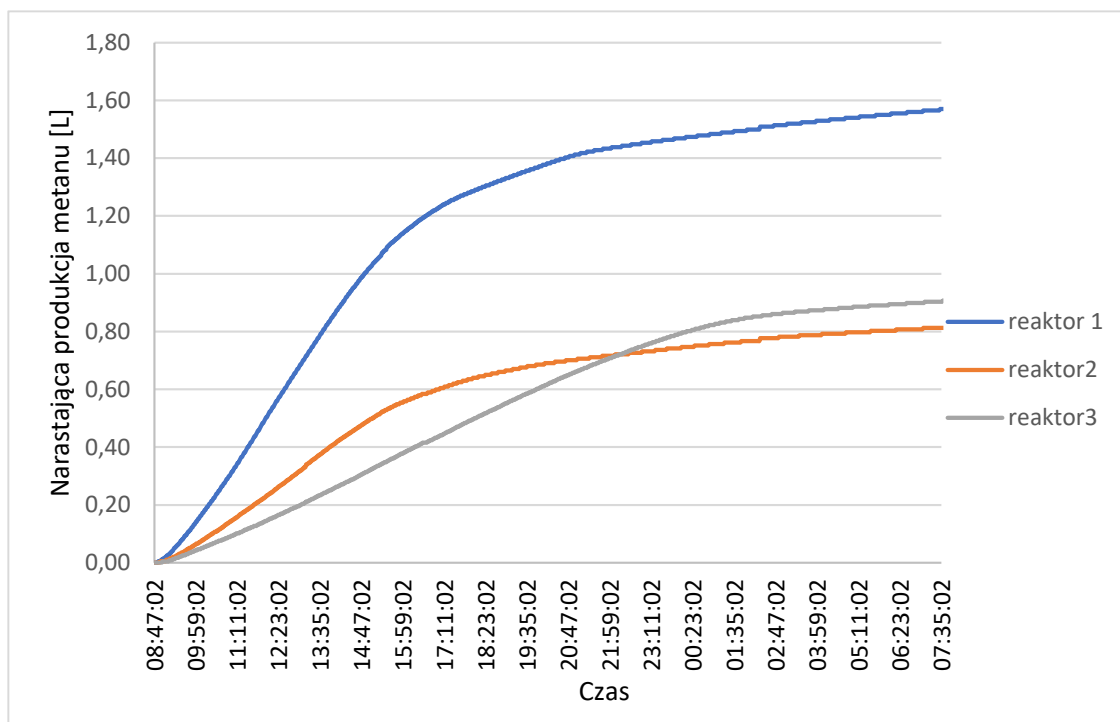
Największą średnią liczbę otwarć zaworu elektromagnetycznego na 1 g usuniętego ChZT odnotowano dla reaktora 1. Wartość ta była o 13% wyższa od średniej liczby otwarć na 1 g usuniętego ChZT w stosunku do reaktora 2 oraz o 30% wyższa od średniej liczby otwarć na 1 g usuniętego ChZT dla reaktora 3. Najwyższą liczbę otwarć na poziomie 83 na 1 g usuniętego ChZT odnotowano dla reaktora 1. Największą stabilnością pracy charakteryzował się reaktor 1 z odchyleniem standardowym 22 co stanowiło 47% w stosunku do wartości średniej. Najmniejsza stabilność wystąpiła w reaktorze 3 z odchyleniem standardowym na poziomie 20 przy średniej liczbie otwarć 37 co stanowiło 54% wartości średniej.

Przykładową produkcję biogazu w reaktorach w czasie pokazano na Rysunek 52A i B. Reaktor 1 po zasileniu ściekami surowymi w ciągu 9 godzin osiągnął 80% produkcji biogazu przy całkowitym czasie 22,5 godziny. Reaktor 2 osiągnął również około 80% swojej produkcji biogazu po 9 h lecz całkowita ilość wytworzonego biogazu była o 48% mniejsza niż ilość biogazu wytworzona w reaktorze 1. Widać również mniej stromy przebieg krzywej dla reaktora 2. W obu przypadkach widoczne są przełamania krzywych świadczące o zmniejszeniu substratu łatwo rozkładalnego. W przypadku reaktora 3 80% produkcji biogazu nastąpiło po 13 godzinach od zasilenia reaktora ściekami po hydrolizerze 2 z czasem zatrzymania 3 dni w temperaturze 35°C i pH 9. Wolniejszy przyrost produkcji biogazu jest związany z wyższym pH ścieków zasilających reaktor. Ma to wpływ na pracę reaktora, który potrzebuje czasu zneutralizowanie ścieków. Na Rysunku 52B przedstawiono narastającą produkcję metanu. Do obliczeń wykorzystano prawo gazu doskonałego. Uwzględniono, że w reaktorze 1 i 2 udział metanu w biogazie była na poziomie 60% natomiast w reaktorze 3 udział metanu był znacznie niższy i wynosił ok. 50%. Sam przebieg krzywych jest analogiczny jak przy całkowitej produkcji

gazu przedstawionej na Rysunku 52A, natomiast, ze względu na niższy udział metanu w biogazie w reaktorze 3, bardzo zmniejsza się różnica między reaktorem 2 i 3. Prawdopodobną przyczyną zmniejszenia udziału metanu w ogólnej ilości biogazu w reaktorze 3, było podwyższone pH dopływającego substratu.

Należy również pamiętać, że ilość wytworzonego biogazu w reaktorach 2 i 3 jest mniejsza ze względu na metanogenezę, która również występowała w hydrolizerach. Niestety układy hydrolizerów nie były opomiarowane w zakresie pomiaru biogazu.





Rysunek 52. Produkcja biogazu w reaktorach w czasie w dniu 2.07.2022 dla reaktora 1, 2 i 3; A narastająca liczba otwarć zaworu elektromagnetycznego; B narastająca ilość wyprodukowanego metanu.

Wyższe pH zasilających ścieków spowodowało w dłuższym okresie ograniczenie metanogenezy wraz ze zmniejszeniem efektywności redukcji zanieczyszczeń wyrażonych stężeniem ChZT.

5 Podsumowanie i wnioski

Zmiany zachodzące na świecie związane z kryzysem klimatycznym, a od 2022 wraz z inwazją Rosji na Ukrainę, kryzysem energetycznym wymuszają na wielu firmach nowe podejście do produkcji w tym również gospodarki wodno-ściekowej. Najbliższe lata zweryfikują podmioty, które potrafiły przystosować się do tych nowych wymagających warunków. Dotyczy to również firm, które dostarczają rozwiązania w zakresie oczyszczania ścieków w zakładach przemysłowych. Dla firmy EMI, która działa w tej branży od 30 lat, stało się jasne, że tylko nowe rozwiązania oparte o własne badania będą w stanie zapewnić dalsze działanie firmy w kolejnych latach. W zakresie głównego zainteresowania znalazły się techniki beztlenowe oczyszczania ścieków, które mogą być wykorzystane w przemysłach generujących duże ilości ścieków o odpowiedniej zawartości związków organicznych. Szczególną uwagę zwrócono na ścieki z przemysłu mięsnego ze względu na znaczną liczbę klientów firmy z tej branży, którzy eksploatują oczyszczalnie zaprojektowane i wykonane przez firmę EMI. Oczyszczalnie te wykonano zgodnie z najlepszymi dostępnymi technikami w oparciu o własne urządzenia.

Mając jednak świadomość zachodzących zmian zauważono olbrzymi potencjał w wykorzystaniu powstałych ścieków do produkcji energii ograniczając jednocześnie koszty eksploatacyjne związane z ograniczeniem zużycia reagentów chemicznych oraz utylizacji powstałych osadów ściekowych, co w bezpośredni sposób przekłada się na obniżenie kosztów eksploatacji oraz poprawę warunków konkurencyjności działania firmy. W tym celu wykonano szereg doświadczeń laboratoryjnych na rzeczywistych ściekach powstających w ubojni bydła. Doświadczenia te pozwoliły na lepsze zrozumienie procesu oraz potwierdzenie możliwości oczyszczania ścieków na drodze beztlenowej. Należy pamiętać, że tego typu instalacje są bardzo rzadkie w tym przemyśle, a stosowane jedynie jako prymitywne układy podczyszczające w krajach uboższych, które nie spełniają założeń związanych z pozyskaniem energii oraz odpowiednią jakością odpływu.

W związku z tym istnieje bardzo mało publikacji naukowych, na których można by się oprzeć przy projektowaniu tego typu układów. Wykonane doświadczenia w sposób znaczący poprawiły kompetencje firmy w zakresie technik beztlenowych w oczyszczaniu ścieków. Poniżej zaprezentowane zostały wnioski, które są wynikiem prowadzonych obserwacji oraz doświadczeń laboratoryjnych podczas realizacji doktoratu wdrożeniowego w firmie EMI:

1. Ścieki pochodzące z ubojni zawierają znaczne ilości związków organicznych. Na ich stężenie wyrażone za pomocą ChZT wpływa sposób utylizacji krwi przez zakład. Wzrost stężenia ChZT oraz N – og jest obserwowany, gdy krew trafia do ścieków, a nie jest utylizowana.
2. Zawartość krwi zakłóca możliwość precyzyjnego określenia stężenia ChZT rozpuszczonego w ściekach z ubojni ze względu na przechodzenie drobnych białek osocza krwi przez pory filtrów strzykawkowych. Białka te mają znaczny udział w zawiesinie i związkach koloidalnych ścieków i podwyższają stężenie ChZT po sączeniu. Opracowano metodę postępowania w przypadku analizy ścieków z ubojni z zawartością krwi, opartą o metodę usunięcia związków nierozpuszczonych w drodze koagulacji. Metoda ta charakteryzuje się bardziej powtarzalnymi wynikami i została wdrożona w firmie EMI do oznaczania stężenia ChZT rozpuszczonego dla ścieków z zawartością krwi.
3. Potwierdzono wpływ przebywania ścieków w zbiorniku retencyjnym na rozpoczęcie procesu hydrolizy. Wpływ ten skutkował przyrostem azotu amonowego oraz zwiększeniem stosunku stężenia ChZT rozpuszczonego do ChZT całkowitego przy czasie przebywania w zbiorniku retencyjnym dłuższym niż 24 h. Jednocześnie nie stwierdzono wpływu mikroorganizmów pochodzących ze zbiornika na przebieg hydrolizy o czasie trwania nie dłuższym niż 24 h. .
4. Specyficzna produkcja metanu po hydrolizie we wszystkich testowanych przypadkach mieściła się w zakresie od 178,8 do 242,6 Nml/g ChZT, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi dla podobnych ścieków. W stosunku do próby kontrolnej, stwierdzono, że najwyższy przyrost potencjału metanowego jest dla hydrolizy 5 dniowej i temperatury 35°C. Podniesienie temperatury hydrolizy z 22 do 35°C pozwala przy 5 dniowym czasie zatrzymania uzyskać wzrost specyficznej produkcji metanu ścieków średnio o około 30%. O połowę gorszy wzrost (około 14%) uzyskano dla tej samej temperatury 35°C przy 3 dniowym czasie zatrzymania i korekcie odczynu do 9 pH. Na podstawie tych wyników wyselekcjonowano hydrolizę 5 dniową w temperaturze 35°C i hydrolizę 3 dniową w temperaturze 35°C i pH 9 do badań w układach ciągłych.
5. W doświadczeniu z ciągłą pracą reaktorów beztlennych żaden z dwóch wybranych wariantów hydrolizy nie zwiększył w znaczący sposób redukcji zanieczyszczeń wyrażonych stężeniem ChZT. Wynika z tego, że czas zatrzymania w reaktorze

wynoszący 3 dni był wystarczający do hydrolizowania związków organicznych zawartych w ściekach z ubojni. Jednak hydroliza z czasem trwania pięć dni w temperaturze 35°C wpłynęła na stabilniejszą pracę reaktora beztlenowego i osiągnano niższe stężenia ChZT w odpływie z reaktora.

6. Stwierdzono niekorzystny wpływ podwyższonego pH ścieków po hydrolizie trwającej trzy dni w temperaturze 35°C przy pH 9 na efektywność metanogenezy.
7. Optymalnym obciążeniem reaktora w procesie beztlenowego oczyszczania ścieków z ubojni była jest obciążenie do 6 g ChZT/dm³d przy założonym stężeniu osadu na poziomie 20 g/dm³.

6 Perspektywa dalszych badań

W dzisiejszych czasach, które niosą ze sobą olbrzymie wyzwania, związane z zatrzymaniem zmian klimatycznych oraz kryzysem energetycznym, technologie oczyszczania ścieków, które wykorzystują zawarte w ściekach zasoby przekształcając je w cenne źródło produktów będą szczególnie poszukiwane na rynku. Firmy, które będą w stanie dostarczać te technologie będą się rozwijały. Aby to mogło stać się faktem, musi nastąpić wzrost nakładów na badania i rozwój w firmach. Dla firmy EMI doktorat wdrożeniowy realizowany na Politechnice Śląskiej był pierwszym krokiem aby rozpocząć drogę ku temu celowi. Współpraca w ramach doktoratu wdrożeniowego przybliżyła firmie środowisko naukowe dzięki czemu w przyszłości łatwiej będzie realizować wspólne badawcze projekty. Firma podjęła już pewne kroki, dzięki którym będzie w stanie przeznaczyć część wypracowanych środków na stworzenie działu B+R. Dzięki temu wspólne projekty staną się możliwe.

Beztlenowy model oczyszczania ścieków pochodzących z ubojni bydła może mieć szerokie zastosowanie na rynku ze względu na duży potencjał w oczyszczaniu związków organicznych przy dodatnim bilansie energetycznym procesu (wytworzenie biogazu) oraz niewielkiej produkcji osadu nadmiernego. Doświadczenia wykonywane podczas doktoratu wdrożeniowego wskazały kierunki, w których dalsze badania powinny zostać realizowane. Do takich kierunków należą:

1. Dalsze badania i zdobywanie kompetencji w zakresie technologii beztlenowych w oczyszczaniu ścieków pochodzenia przemysłowego bogatych w związki organiczne, które mogą być przetworzone na energię.
2. Rozbudowa układu do badań procesów beztlenowych o dokładny laboratoryjny pomiar biogazu, który powinien obejmować również hydrolizery. Podczas doświadczenia wykazano powstawanie biogazu również na tym etapie. Niestety ze względów sprzętowych etap ten nie był opomiarowany.
3. Badania nad usunięciem znacznych ilości azotu na drodze biologicznej przy małej ilości związków organicznych.
4. Badania nad odzyskiem azotu i fosforu ze ścieków przy użyciu technik membranowych. Dzięki tej technologii można by pozyskać cenny koncentrat, który mógłby stanowić dodatek do nawozów.

7 Piśmiennictwo

1. Andersen D.R. & Schmidt L.A. (1985). Pilot-plant study of an anaerobic filter for treating wastes from a complex slaughterhouse. In *Proc. 40th Purdue Industrial Waste Conf. Butterworths*, Boston, pp. 87-97.
2. Ali Musa M., Idrus S., Harun M.R., Marzuki T.F.T.M., Wahab A.M.A. (2020). A comparative study on biogas production from cattle slaughterhouse wastewater using conventional and modified upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17 (1), 1-19.
3. Ardern E., Lockett W.T. (1914). Experiments on the Oxidation of Sewage without the Aids of Filters, Part I. *Journal of the Society Chemical Industry*, 33(10), 523-539.
4. Ardern E., Lockett W.T. (1914). Experiments on the Oxidation of Sewage without the Aids of Filters, Part II. *Journal of the Society Chemical Industry*, 33, 1122.
5. Ardern E., Lockett W.T. (1915). Experiments on the Oxidation of Sewage without the Aids of Filters, Part III. *Journal of the Society of Chemical Industry* 34, 937.
6. Arora H.C., Routh T. (1980). Treatments of slaughterhouse effluents by anaerobic contact filter. *Indian Association for Water Pollution Control Technical Annual VI & VII*, 67-78.
7. ATV-DVWK-A 131 - Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym – norma.
8. ATV-M 767 (2020) „Abwasser aus Schlacht- und Fleischverarbeitungsbetrieben”.
9. Aziz A., Farrukh B., Ashish S., Irfanullah, Saif U.K., Izharul H.F. (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.
10. Bańkowski Edward. (2004). *Biochemia. Podręcznik dla studentów uczelni medycznych*, Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner, Wrocław, 2004, str. 696 – 697
11. Banks J.Ch., Zhengjian W. (2004). *Treatment of Meat Wastes*. in: Handbook of industrial and hazardous wastes treatment. Marcel Dekker 2004. Str. 685-718
12. Günder B., Krauth K. (1999). Replacement of secondary clarification by membrane separation — results with tubular, plate and hollow fibre modules. *Water Science and Technology*, 40(4-5), 311–320.
13. Baier U., Schmidheiny P. (1997). Enhanced anaerobic degradation of mechanically disintegrated sludge. *Water Science and Technology*, 36(11), 137–143.
14. Black M.G., Brown J.M., Kaye E. (1974). Operational experiences with an abattoir waste digestion plant at Leeds. *Water Pollution Control*, 73, 532-537.
15. Bohm, J.-L. (1986). Digestion anaerobie des effluent d' slaughterhouses dans une unite pilote de 30 000 litres epuration et production d'energie. *Entropie*, 130/131, 83–87.

16. Borja R., Duran M. M., Martin A. (1993). Influence of the support on the kinetics of anaerobic purification of slaughterhouse wastewater. *Bioresource Technology*, 44, 57-60.
17. Bougrier C., Delgenes J., Carrere H. (2007). Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 34(1), 20–7.
18. Bustillo-Lecompte C., Mehrvar M. (2015). Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. *Journal of Environmental Management*, 161, 287-302.
19. Bustillo-Lecompte C., Mehrvar M., Quiñones-Bolaños E. (2016). Slaughterhouse Wastewater Characterization and Treatment: An Economic and Public Health Necessity of the Meat Processing Industry in Ontario, Canada. *Journal of Geoscience and Environmental Protection*, 4, 175-186.
20. Carreau R., Van Acker S., Van Der Zaag A.C., Madani A., Drizo A., Jamieson R., Gordon R.J. (2012). Evaluation of a surface flow constructed wetland treating abattoir wastewater. *Appl. Eng. Agric.* 28 (5), 757-766. *Applied Engineering in Agriculture*, 28 (5), 757-766.
21. Chang C-N, Ma Y-S, Lo C-W. (2002). Application of oxidation–reduction potential as a controlling parameter in waste activated sludge hydrolysis. *Chemical Engineering Journal*, 90(3), 273–281.
22. Chen W.H., Han S.K., Sung S. (2003). Sodium inhibition of thermophilic methanogens. *Journal of Environmental Engineering*, 129(6), 506–512.
23. Choi H, Hwang K, Shin E. (1997). Effects on anaerobic digestion of sewage sludge pretreatment. *Water Science and Technol*, 35(10), 207–211.
24. Cuetos M.J., Gomez X., Otero M., Moran A. (2010). Anaerobic digestion and co-digestion of slaughterhouse waste (SHW): influence of heat and pressure pretreatment in biogas yield. *Waste Management*, 30(10), 1780–1789.
25. Dague R. R., Urell R. F., Krieger E. R. (1990). Treatment of pork processing wastewater in covered anaerobic lagoon with gas recovery. In *Proc. 44th Purdue Ind. Waste Conf.*, Lewis, Chelsea, MI, pp. 815-23.
26. Davidsson A., Lovstedt C., la Cour Jansen J., Gruvberger C., Aspegren H. (2008). Codigestion of grease trap sludge and sewage sludge. *Waste Management*, 28(6), 986–992.
27. Davidsson A., Wawrzynczyk J., Norrlov O., Jansen J. (2007). Strategies for enzyme dosing to enhance anaerobic digestion of sewage sludge. *Journal of Residuals Science and Technology*, 4(1), 1–7.
28. del Pozo R., Diez V, Beltran S. (2000). Anaerobic pre-treatment of slaughterhouse wastewater using Fixed-film reactors. *Bioresource Technology* 71(2), 143 – 149.
29. Estevez M.M., Linjordet R., Morken J. (2012). Effects of steam explosion and co-digestion in the methane production from *Salix* by mesophilic batch assays. *Bioresource Technology*, 104, 749-756.
30. Fixed-film reactors. *Bioresource Technology* 71 (2000) 143-149

31. FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations and United Nations Water. Progress on level of water stress Global status and acceleration needs for SDG indicator 6.4.2 – 2021. Str. 31 - 35
32. FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. World Food and Agriculture - Statistical Yearbook 2021. Str. 14-15
33. Gujer W., Zehnder A.J.B. (1983) Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 15(8/9), 127-167.
34. Gutiérrez-Sarabia A., Fernández-Villagómez G., Martínez-Pereda P., Rinderknecht-Seijas N., Poggi-Varaldo H.M. (2004). Slaughterhouse Wastewater Treatment in a Full-Scale System with Constructed Wetlands. *Water Environmental Research*, 76, 334-343.
35. Hansen C., West G.T. (1992). Anaerobic digestion of rendering waste in an upflow anaerobic sludge blanket digester. *Bioresource Technology*, 41, 181-185.
36. Harris P.W., McCabe B.K. (2015) Review of pre-treatments used in anaerobic digestion and their potential application in high-fat cattle slaughterhouse wastewater. *Applied Energy*, 155, 560 – 575.
37. Hasar H., Kinacı C., Ünlü, A. (2004). Production of non- biodegradable compounds based on biomass activity in a submerged ultrafiltration hollow fibre membrane bioreactor treating raw whey. *Process Biochemistry*, 39, 1631–1638.
38. www1 - <https://www.dynamic-biosensors.com/project/list-of-protein-hydrodynamic-diameters/>
39. Imhoff Karl I Klaus R. (1996). *Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków: Poradnik*. Wydawnictwo Projprzem-EKO, Warszawa 1996.
40. Jensena P.D., S.D. Yapa, A. Boyle-Gotlaa, J. Janoschkaa, C. Carneya, M. Pidoua,b, D.J. Batstonea. Anaerobic membrane bioreactors enable high rate treatment of slaughterhouse wastewater. *Biochemical Engineering Journal* 97 (2015) 132 – 141.
41. Johns M. R. (1995). Developments in wastewater treatment in the meat processing industry. Review. *Bioresource Technology*, 54, 203-216.
42. Kawai H., Uehara M.Y., Gomes J. A., Jahnel M. C., Rossetto R., Alem S., Ribeiro M. D., Tinel P. R., Grieco V. M. (1987). Pilot-scale experiments in water hyacinth lagoons for wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 19(10), 129-173.
43. Kim J., Park C., Kim T-H., Lee M., Kim S., Kim S-W., Lee J. (2003). Effects of various pretreatment for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95(3), 271–275.
44. Kincannon, D. F., Gaudy Jr, A. F. (1968). Response of biological waste treatment systems to changes in salt concentrations. *Biotechnology and Bioengineering*, 10, 483-496.
45. Koster I.W., Lettinga G. (1988). Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations. *Biological Wastes*, 25, 51–59.

46. Kostyshyn C.R., Bonkonski W.A., Sointio J.E. (1988). Anaerobic treatment of a beef processing plant wastewater: a case history. *Proceedings of the Industrial Waste Conference*. Purdue University, USA.
47. Kowalski T. (1989). Analiza chemicznych i biochemicznych właściwości zanieczyszczeń występujących w ściekach. *Ochrona Środowiska*, 1(38), 1316.
48. Kozłowski K., Dach J., Lewicki A., Cieślík M., Czekala W., Janczak D. (2016). Parametry środowiskowe oraz procesowe fermentacji metanowej prowadzonej w trybie ciągłym (CSTR). *Inżynieria Ekologiczna*, 50, 153- 160.
49. Kugelman I.J., McCarty P.L. (1964). Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 37, 97–116.
50. Lettinga G. and Vinken J. N. (1980). Feasibility of the upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process for the treatment of low-strength wastes. In: *35th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*, 625-634.
51. Loganath R., Mazumder D. (2018). Performance study on organic carbon, total nitrogen, suspended solids removal and biogas production in hybrid UASB reactor treating real slaughterhouse wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 3474-3484.
52. Long J., Aziz T., de los Reyes III F., Ducoste J. (2011). Anaerobic co-digestion of fat, oil, and grease (FOG): a review of gas production and process limitations. *Process Safety and Environmental Protection*, 90(3), 231–245.
53. Luostarinen S., Luste S., Sillanpaa M. (2009). Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat processing plant. *Bioresource Technology*, 100(1), 79–85.
54. Luostarinen D.R., Dchmid L.A. (1985). Pilot plant study of a anaerobic filter for treating wastes from a complex slougheryhouse. In *proceedings of 40th Purdue Industrial Waste Conference*, Purdue University, Lafayette, IN, 1985; 87-98
55. Mata-Alvarez J. (2002) *Fundamentals of the anaerobic digestion process*. In: Biomethanization of the organic fraction of municipal solids wastes. Editor: Mata Alvarez, J.). Amsterdam: IWA publishing company.
56. Mara D. Peña-Varón M.P., (2004). Waste Stabilization Ponds. Thematic Overview Paper-TOP. IRC: International Water and Sanitation Centre. Technical Series. Delft, The Netherlands.
57. McCabe B., Baillie C., Harris P., Pittaway P., Yusaf T., Hamawand I. (2012). *Using covered anaerobic ponds to treat abattoir wastewater, reduce greenhouse gases and generate bioenergy*. National Centre for Engineering in Agriculture: Toowoomba, QLD, Australia, 2012.
58. McCarty P.L. (1964). Anaerobic waste treatment fundamentals. *Public Works* 95 (9), 107–112.
59. Mekonnen M.M., Hoekstra A.Y. (2012). A Global Assessment of the Water Footprint of Farm Animal Products. *Ecosystems*, 15:, 401–415.
60. Melin T., Jefferson B., Bixio D., Thoeve C., De Wilde W., De Koning J., van der Graaf J., Wintgens T. (2006). Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 187(1-3), 271–282

61. Mendes A, Pereira E, de Castro H. (2006). Effect of the enzymatic hydrolysis pretreatment of lipids-rich wastewater on the anaerobic biodigestion. *Biochemical Engineering Journal*, 32, 185–190.
62. Miranda L.A.S., Henriques J.A.P., Monteggia L.O. (2005). A full-scale UASB reactor for treatment of pig and cattle slaughterhouse wastewater with a high oil and grease content. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22(4), 601-610.
63. Nayono, S.E. (2009). *Anaerobic digestion of organic solid waste for energy production*. PhD Thesis, Karlsruhe 2009.
64. Nah I., Kang Y., Hwang K., Song W. (2000). Mechanical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Research*, 34(8), 2362–2368.
65. Nemerow N.L., Agardy F.J. (1998). *Origin and characteristics of meat-packing wastes*. In Strategies of Industrial and Hazardous Waste Management; Agardy, F.J., Ed., Van Nostrand Reinhold: New York, 427– 432.
66. Nunez L.A., Fuente E., Martinez B., Garcia P.A. (1999). Slaughterhouse wastewater treatment using ferric and aluminium salts and organic polyelectrolites. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 34(3), 721–736.
67. O’Flaherty V., Mahony T., O’Kennedy R., Colleran E., (1998). Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria. *Process Biochemistry*, 33(5), 555–569.
68. Park B., Ahn J., Kim J., Hwang S. (2004). Use of microwave pretreatment for enhanced anaerobiosis of secondary sludge. *Water Science and Technology*, 50(9), 17–23.
69. Parkin G.F., Lynch N.A., Kuo W., Van Keuren E.L., Bhattacharya S.K. (1990). Interaction between sulfate reducers and methanogens fed acetate and propionate. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, 62, 780–788.
70. Pitk P., Kaparaju P., Palatsi J., Affes R., Vilu R. (2013). Co-digestion of sewage sludge and sterilized solid slaughterhouse waste: Methane production efficiency and process limitations. *Bioresource Technology*, 134, 227-232.
71. Peña M.R., Rodriguez J., Rodríguez J., Mara D.D., Sepulveda M. (2000). UASBs or Anaerobic Ponds in Warm Climates? A Preliminary Answer From Colombia. *Water Science and Technology*, 42(10-11), 59-65.
72. Peng L., Bao M., Wang Q., Wang F., Su H. (2014). The anaerobic digestion of biologically and physiochemically pretreated oily wastewater. *Bioresource Technology*, 151, 236–243.
73. Pina S., Buti M., Cotrina M., Piella J., Girones R. (2000). HEV identified in serum from human with acute hepatitis and sewage of animal origin in Spain. *Journal of Hepatology*, 33(5), 826–833.
74. Project M.478. University of Queensland. Nutrient removal from abattoir wastewater. 1997
75. Rafique R., Poulsen T., Nizami A-S., Asam Z-u-Z., Murphy J., Kiely G. (2010). Effect of thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatments to enhance methane production. *Energy*, 35(12), 4556–4561.

76. Rajakumar R., Meenambal T. (2008). Comparative study on start-up performance of HUASB and AF reactors treating poultry slaughterhouse wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2(4), 401 – 410.
77. Rajapakse N., Zargar M., Sen T., Khiadani M. (2022). Effects of influent physicochemical characteristics on air dissolution, bubble size and rise velocity in dissolved air flotation: A review. *Separation and Purification Technology*, 289, 120772
78. Ravichandran P., Balaji, K. (2020). Effect of HRT on performance of hybrid upflow anaerobic sludge blanket (HUASB) reactor using bio balls in treatment of pulp and paper mill bagasse wash water. *Materials Today: Proceedings*, 22, 6+27-632.
79. Dereli R.K., Ersahin M.E., Ozgun H., Ozturk I., Jeison D, van der Zee F., van Lier J.B. (2012). Potentials of anaerobic membrane bioreactors to overcome treatment limitations induced by industrial wastewaters. *Bioresource Technology* 122, 160-170.
80. ROZPORZĄDZENIE MINISTRA GOSPODARKI MORSKIEJ I ŻEGLUGI ŚRÓDLĄDOWEJ z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych.
81. ROZPORZĄDZENIE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY (UE) 2020/741 z dnia 25 maja 2020 r. w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody
82. ROZPORZĄDZENIE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY zmieniające rozporządzenie (UE) 2018/842 w sprawie wiążących rocznych redukcji emisji gazów cieplarnianych przez państwa członkowskie od 2021 r. do 2030 r. przyczyniających się do działań na rzecz klimatu w celu wywiązania się z zobowiązań wynikających z porozumienia paryskiego
83. ROZPORZĄDZENIE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY (WE) nr 1069/2009 z dnia 21 października 2009 r. określające przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi, i uchylające rozporządzenie (WE) nr 1774/2002 (rozporządzenie o produktach ubocznych pochodzenia zwierzęcego)
84. Ruffer H., Rosenwinkel K.-H. *Taschenbuch der Industrieabwasserreinigung*. Munchen, Oldenbourg 1991.
85. Rusten B., Eikebrokk B., Thorvaldsen G., (1990). Coagulation as Pretreatment of Food Industry Wastewater. *Water Science and Technology*, 22(9), 1-8.
86. Salehiyoun A.R., Di Maria F., Sharifi M., Norouzi O., Zilouei Z., Aghbashlo M. (2020). Anaerobic co-digestion of sewage sludge and slaughterhouse waste in existing wastewater digesters. *Renewable Energy*, 145, 2503-2509.
87. San Jose T. (2004). Bird slaughterhouse: generation and purification of their water. *Tecnologia del Agua* 24 (251), 48 – 51.
88. Satyanarayan S., Ramakant, Vanerkar A.P. (2005). Conventional approach for abattoir wastewater treatment. *Environmental Technology*, 26 (4), 441-447.
89. Sayed, S., de Zeeuw, W. (1988). The performance of a continuously operated flocculent sludge UASB reactor with slaughterhouse wastewater. *Biological Wastes*, 24, 213-26.

90. Schmidt J.E., Ahring B.K. (1993). Effects of magnesium on thermophilic acetate-degrading granules in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Enzyme and Microbial Technology*, 15, 304–310.
91. Silvestre G., Rodriguez-Abalde A., Fernandez B., Flotats X., Bonmati A. (2011). Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste. *Bioresource Technology*, 102(13), 6830–6836.
92. Singh R., Jain M., Tauro P. (1983). Pre-digestion to improve production of biogas from cattle waste. *Agricultural Waste*, 6(3), 167–174.
93. Bustillo-Lecompte C.F., Mehrvar M. (2017) *Slaughterhouse Wastewater: Treatment, Management and Resource Recovery*. In book: *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, Editors: Farooq R, Ahmad Z., Chapter: 8 (pp.153-174), Publisher: InTech Open Access Publisher.
94. Stebor T.W., Berndt C. L., Marman S., Gabriel R. (1990). Operating experience: anaerobic treatment at Packerland Packing. *In Proc. 44th Purdue Ind. Waste Conf.*, Lewis, Chelsea, MI, 825-834.
95. Tanaka S., Kobayashi T., Kamiyama K., Bildan M.L.N.S. (1997). Effects of thermochemical pre-treatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Science and Technology*, 35(8), 209–215.
96. Travers, S. M., Lovett, D.A. (1984). Activated sludge treatment of slaughterhouse wastewater -- II. Influence of dissolved oxygen concentration. *Water Research*, 18, 435-439.
97. Tritt W.P., Schuchardt F. (1992). Materials flow and possibilities of treating liquid and solid wastes from slaughterhouses in Germany. A review. *Bioresource Technology*, 41(3), 235-245.
98. UNSW, 1998, Treatment of abattoir wastewater using a covered anaerobic lagoon, CRC for Waste Management and Pollution Control, Meat and Livestock Australia.
99. US-EPA, 2004 Technical Development Document for the Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Meat and Poultry Products Point Source Category (40 CFR 432) EPA-821-R-04-011, US Environmental Protection Agency,
100. Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Bioresource Technology*, 99, 4044–4064.
101. Wang H-F., Qi H-Y., Kuan D., Ran D-D., Liu W-H., Shen X-F, Zeng R.J. (2022). Reinterpretation of the mechanism of coagulation and its effects in waste activated sludge treatment. *Separation and Purification Technology*, 291, 120958.
102. van Lier J.B., Mahmoud N., Zeeman G. (2020). *Anaerobic Waste Water Treatment*. in: G. Chen, M.C.M. van Loosdrecht, G.A. Ekama, D. Brdjanovic (eds.), *Biological Wastewater Treatment, Principles, Modelling and Design*, 2nd Edition, Chapter 16, ISBN: 9781789060355, IWA Publishing, London, UK, 701-756.