



Wpływ procesu filtracji na relację między ilością substancji organicznych i związków biogenych w ściekach mleczarskich

*Kamila Ostrowska, Wojciech Janczukowicz,
Joanna Rodziewicz, Artur Mielcarek
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

1. Wstęp

Produkcja mleka w Polsce jest jedną z ważniejszych gałęzi produkcji rolniczej. W naszym kraju produkuje się rocznie prawie 12 mld litrów mleka [26], co sprawia, że w typowej polskiej mleczarni w ciągu doby powstaje od 450 do 600 m³ ścieków [8]. Skład ścieków z zakładów przetwórstwa mleczarskiego uwarunkowany jest profilem produkcji, stosowanymi surowcami, poziomem technologicznym, procesami mycia i dezynfekcji oraz ilością zużywanej wody [5]. Ścieki mleczarskie zawierają głównie resztki mleka i serwatki, czyli białka, tłuszcze oraz węglowodany [25]. Ponadto, podczas mycia urządzeń, zbiorników oraz taboru, służącego do transportu mleka, do ścieków przedostają się znaczne ilości substancji myjących, wśród których dominują NaOH i HNO₃ [20], przez co wartość pH ścieków mleczarskich waha się od 4,0 do 12,0 [26].

Obecnie do oczyszczania ścieków mleczarskich najczęściej stosowane są wysokoefektywne metody usuwania węgla, azotu i fosforu oparte o osad czynny [5]. W układach takich, skuteczna eliminacja związków biogenych ze ścieków uwarunkowana jest w dużym stopniu obecnością łatwo rozkładalnych związków organicznych, które są łatwo przyswajane przez mikroorganizmy odpowiedzialne za procesy oczyszczania ścieków [28]. Związki organiczne wykorzystywane w procesach denitryfikacji oraz zwiększonego biologicznego usuwania fosforu

(EBPR) najczęściej pochodzą bezpośrednio z oczyszczanych ścieków, czyli tzw. wewnętrznego źródła węgla. Jednak, bardzo często w oczyszczanych ściekach, w tym także mleczarskich, stosunek ilości węgla do azotanów (V) i fosforanów nie jest wystarczający dla efektywnego przebiegu procesów oczyszczania [22]. Gdy usunięcie na drodze biologicznej związków azotu lub fosforu ograniczone jest dostępnością łatwo rozkładalnego substratu organicznego, konieczne jest jego doprowadzanie z zewnątrz, czyli zastosowanie tzw. zewnętrznego źródła węgla [23]. Jako zewnętrzne źródło węgla można zastosować m.in. metanol [10], etanol [3], octan sodowy [6], glukozę [11] oraz lotne kwasy tłuszczowe (LKT) [21], w tym kwas mrówkowy, propionowy, masłowy, walerianowy. Ponieważ stosowanie substancji chemicznych w postaci produktów technicznych (np. kwas octowy, cytrynowy) jest nieuzasadnione ekonomicznie, poszukuje się rozwiązań alternatywnych. Dane literaturowe coraz częściej wskazują, że ścieki charakteryzujące się korzystną relacją między ilością łatwo rozkładalnych substancji organicznych a ilością związków biogenych, po wcześniejszym poddaniu ich procesowi fermentacji, mogą stanowić źródło LKT w procesach oczyszczania ścieków ubogich w związki organiczne [17, 18].

Istnieje zatem uzasadniona potrzeba poszukiwania i wdrażania nowych metod pozwalających na zapewnienie korzystnej relacji między ilością łatwo rozkładalnych substancji organicznych i związków biogenych w ściekach, które mogłyby być wykorzystane jako zewnętrzne źródło węgla. Stało się to podstawą do rozpoczęcia badań, których celem było określenie wpływu filtracji na zmianę wartości stosunku stężenia substancji organicznych wyrażonych w ChZT do substancji biogenych w ściekach mleczarskich.

2. Cel badań

Celem badań było określenie wpływu procesu filtracji na zmianę wartości stosunku ilości substancji organicznych wyrażonych ChZT do sumarycznej ilości związków azotu i fosforu ogólnego w ściekach z poszczególnych procesów produkcyjnych realizowanych na terenie mleczarni, pod kątem możliwości efektywnego wytwarzania LKT z produktów procesu filtracji.

3. Metodyka badań

Ścieki do badań pobierano z kratek ściekowych z wybranych działów przetwórczych w Zakładzie Spółdzielni Mleczarskiej w Lidzbarku Welskim. Próby pobierano czterokrotnie w ciągu roku (2012).

Ścieki pochodziły z:

- punktu odbioru mleka (z mycia cystern, przewodów, posadzek i podjazdów ścieki pochodzące z mycia pojazdów i cystern oraz podłóg),
- aparatowni (z mycia wirówek, urządzeń i instalacji do obróbki cieplnej mleka, homogenizacji, zagęszczania i odgazowywania),
- masłowni (z mycia pomieszczeń, urządzeń i instalacji do produkcji masła),
- serowni (z mycia pomieszczeń, instalacji i urządzeń do produkcji serów twardych),
- pompowni ścieków (mieszanina ścieków produkcyjnych z całego zakładu oraz ścieków socjalno-bytowych).

Bezpośrednio z wanien serowarskich pobierano także serwatkę z produkcji sera żółtego (serwatka słodka). Serwatkę rozpatrywano oddzielnie, ponieważ zazwyczaj jest ona wykorzystywana gospodarczo i dopiero w wyjątkowych sytuacjach stanowi ścieki, które muszą zostać poddane procesom oczyszczania. Charakterystykę ścieków wykorzystywanych w doświadczeniu (średnie wartości z czterech poborów) przedstawia tabela 1.

Ścieki surowe poddawano procesowi filtracji grawitacyjnej przez przegrodę wykonaną z nitrocelulozy charakteryzującą się następującymi parametrami:

- wielkość porów $0,45\mu\text{m}$,
- gramatura 65 g/m^2 ,
- odczyn $6,0\text{--}7,5\text{ pH}$.

Analizy fizykochemiczne wykonywano w ściekach surowych, permeacie i ściekach zagęszczonych. Przy omawianiu wyników oraz na rysunkach przedstawiono średnie wartości z czterech poborów ścieków.

Tabela 1. Średnie wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków mleczarskich wykorzystanych w badaniach

Table 1. Chemical characteristic of dairy wastewater

Dział produkcji	ChZT [mg O ₂ /dm ³]	N _{og.} [mg N/dm ³]	P _{og.} [mg P/dm ³]	Zawiesiny ogólne [mg/dm ³]	pH	ChZT/N _{og.} + P _{og.} [mg O ₂ /mg P + mg N]
Punkt odbioru mleka	1556,72	31,96	12,05	264,00	8,58	61,33
Aparatownia	2507,27	33,66	15,88	575,50	10,06	169,75
Masłownia	806,24	5,52	9,60	370,50	8,32	77,53
Serownia	19713,73	434,68	175,00	2349,00	6,79	30,94
Pompownia	4278,48	95,46	32,50	453,00	8,95	34,22
Serwatka słodka	76674,20	1291,23	212,00	8468,00	6,38	51,24

Zakres analiz fizykochemicznych ścieków wykonanych zgodnie z obowiązującymi Polskimi Normami obejmował:

- chemiczne zapotrzebowanie na tlen (metodą dwuchromianową wg PN 74/C-04578/03);
- azot ogólny – N_{og} (metodą Kjeldahla, wg PN 73/C-04576/12);
- fosfor ogólny – P_{og} (wg PN 91/C-04537/09);
- zawiesiny ogólne (metodą wagową wg PN 73/C-04559/02);
- lotne kwasy tłuszczowe – LKT (wg PN 75/C-4616/04);
- odczyn (metodą elektrometryczną).

4. Wyniki badań i dyskusja

Oczyszczanie ścieków mleczarskich wiąże się z koniecznością zapewnienia wysokiego stopnia usuwania związków węgla, azotu i fosforu, co wynika zarówno z ich charakterystyki jakościowej [1], jak i wymagań stawianych ściekom oczyszczonym [24].

W komorach osadu czynnego, w których realizowane są jednocześnie procesy usuwania związków węgla, azotu oraz zwiększonego biologicznego usuwania fosforu (EBPR), skuteczna eliminacja związków biogennych zależy od dostępności łatwo rozkładalnych związków orga-

nicznych, które są wykorzystywane zarówno przez bakterie kumulujące polifosforany, jak i bakterie denitryfikacyjne [28]. Miarą możliwości zrealizowania pełnego biologicznego usunięcia azotu oraz fosforu poniżej 1 mg P/dm^3 w oczyszczanych ściekach jest stosunek doprowadzanego substratu wyrażonego ChZT do stężenia azotu i fosforu wynoszący 100:5:1 [27]. Zwiększając w oczyszczanych ściekach mleczarskich koncentrację łatwo rozkładalnego substratu organicznego np. LKT, w stosunku do obecnych w nich związków biogennych, uzyskuje się wyższą sprawność usuwania azotu i fosforu w czasie ich biologicznego oczyszczania. Dlatego też, część materii organicznej znajdującej się w ściekach, która nie nadaje się do bezpośredniego wykorzystania w procesach biologicznego usuwania substancji biogennych może być wykorzystana do produkcji LKT w procesie fermentacji w celu zwiększenia ich zawartości w oczyszczanych ściekach [9].

Przy ustalaniu, które z analizowanych ścieków poddawanych procesowi filtracji mogłyby być potencjalnie dobrym surowcem do produkcji LKT wzięto pod uwagę średnie ilości substancji organicznych wyrażonych wartością ChZT oraz substancji biogennych znajdujących się w ściekach oraz przeanalizowano proporcje między ww. wskaźnikami.

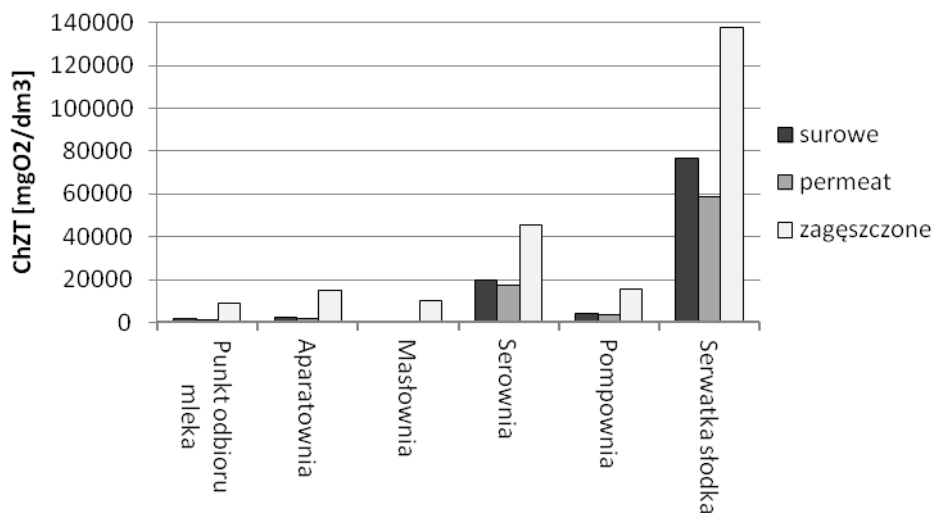
Biorąc pod uwagę ilość substancji organicznych, które mogłyby być źródłem LKT, najbardziej przydatna byłaby zagęszczona serwatka z produkcji sera, której ChZT, po procesie zagęszczenia na przegrodzie filtracyjnej, wyniosło $137\,901,94 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (rys. 1). W przypadku pozostałych działów produkcyjnych proces zagęszczenia na przegrodzie filtracyjnej również wpłynął na wzrost zawartości substancji organicznych, jednak wartości wskaźnika ChZT nie były już tak znaczne i nie przekroczyły $45\,305,50 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

W permeatach po procesie filtracji ścieków ze wszystkich działów produkcyjnych zaobserwowano spadek wartości wskaźnika ChZT w porównaniu z jego wartością w ściekach surowych. W ściekach po procesie filtracji zanotowane wartości wskaźnika ChZT mieściły się w zakresie od $421,52 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ dla masłowni do $58\,706,10 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ dla serwatki słodkiej.

Produkcja LKT ze ścieków wiąże się z przekształcaniem tłuszczów, białek i węglowodanów w kwasy tłuszczowe, w tym głównie kwas octowy. W czasie fermentacji zawartość związków biogennych znajdujących się w ściekach tylko w niewielkim stopniu ulega zmianom ilości-

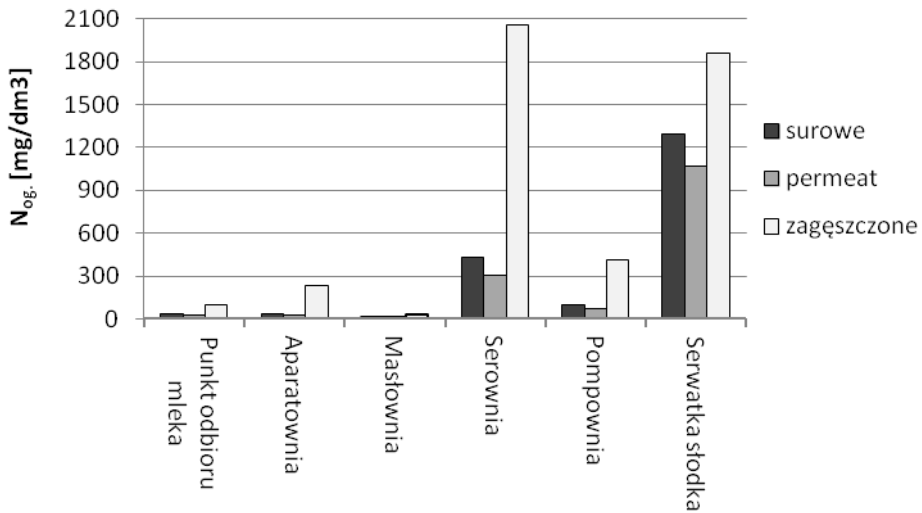
wym. Dlatego też, analizując przydatność poszczególnych ścieków do produkcji LKT, należy uwzględnić ładunek związków biogenych wprowadzanych do fermentora, ponieważ znajdzie się on także w ściekach go opuszczających [16]. Wówczas w przefermentowanych ściekach, oprócz pożądanых kwasów z grupy LKT pojawiają się również znaczne ilości azotu i fosforu, co sprawi, że ich wykorzystanie jako zewnętrznego źródła węgla w procesie oczyszczania ścieków będzie mało efektywne.

Zaobserwowane zmiany koncentracji substancji biogenych po procesie filtracji ścieków z poszczególnych działów produkcji były takie same dla azotu i fosforu ogólnego. We wszystkich ściekach zagęszczonych na przegrodzie filtracyjnej zawartość azotu ogólnego i fosforu ogólnego wzrosła w porównaniu z ich koncentracją w ściekach surowych (rys. 2, 3). Najwyższą koncentrację azotu i fosforu zanotowano w zagęszczonych ściekach z serowni ($2\,059,46\text{ mg N}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$ i $558,48\text{ mg P}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$) oraz zagęszczonej serwatce z produkcji sera ($1\,855,91\text{ mg N}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$ i $331,80\text{ mg P}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$).



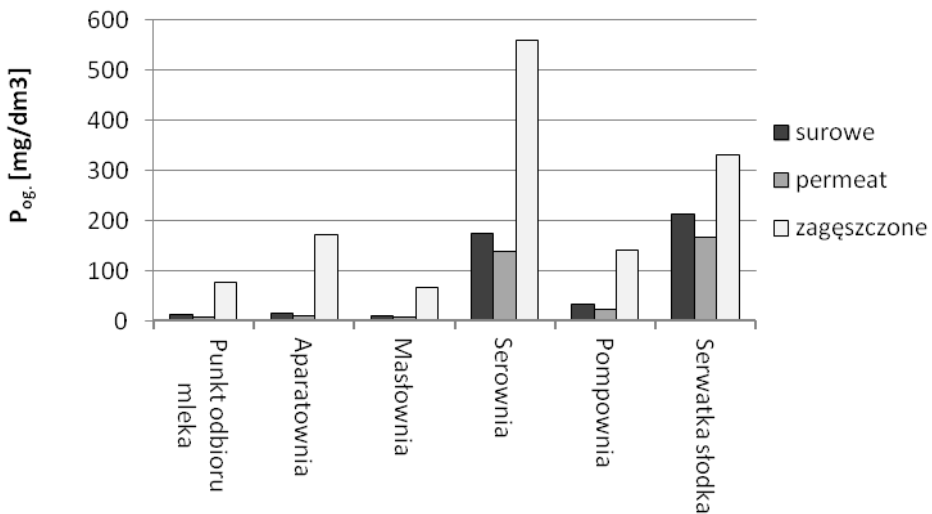
Rys. 1. Zmiany wartości ChZT w filtrowanych ściekach mleczarskich

Fig. 1. Changes of the chemical oxygen demand (COD) in dairy wastewater



Rys. 2. Zmiany zawartości azotu ogólnego w filtrowanych ściekach mleczarskich

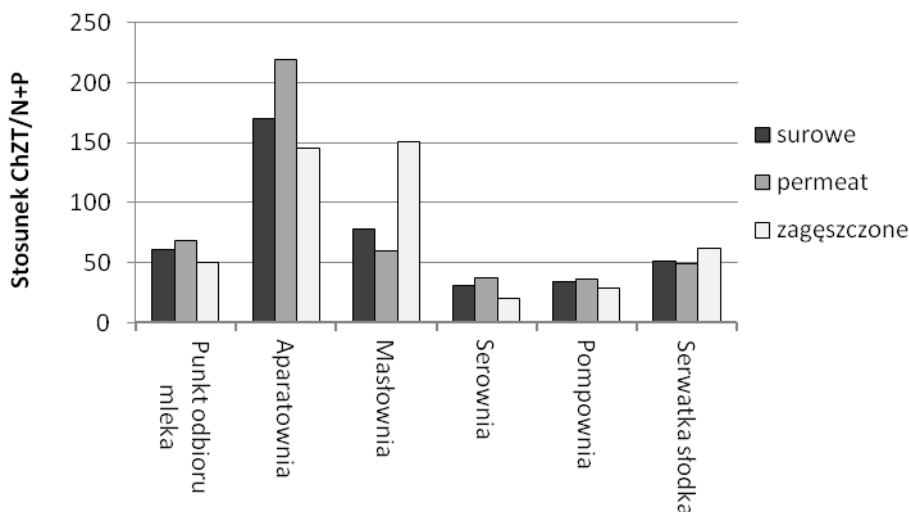
Fig. 2. Changes of the total Kjeldahl nitrogen (TKN) concentrations in dairy wastewater



Rys. 3. Zmiany zawartości fosforu ogólnego w filtrowanych ściekach mleczarskich

Fig. 3. Changes of the total phosphorus (TP) concentrations in dairy wastewater

Z kolei ilości azotu i fosforu odnotowane w permeatach były niższe niż w ściekach surowych. Najniższą koncentrację azotu i fosforu stwierdzono w filtracie z masłowni ($3,97 \text{ mg N}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$ i $6,45 \text{ mg P}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$), natomiast najwyższą w przefiltrowanej serwatce słodkiej ($1\ 067,85 \text{ mg N}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$ i $167,00 \text{ mg P}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$). W przypadku filtratów ścieków z pozostałych działów produkcyjnych zawartości azotu i fosforu wynosiły: $25,45 \text{ mg N}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$ i $8,88 \text{ mg P}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$ dla aparatowni, $28,84 \text{ mg N}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$ i $6,88 \text{ mg P}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$ dla punktu odbioru mleka, $72,88 \text{ mg N}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$ i $22,73 \text{ mg P}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$ dla mieszaniny ścieków z całego zakładu (pompownia) oraz $308,90 \text{ mg N}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$ i $137,25 \text{ mg P}_{\text{og.}}/\text{dm}^3$ dla serowni.



Rys. 4. Zmiany stosunku ChZT/N + P w filtrowanych ściekach mleczarskich
Fig. 4. Changes of COD/(TKN + TP) ratio in dairy wastewater

Wyniki analiz fizykochemicznych ścieków pokazały, że proces filtracji nie tylko nie wpłynął znacząco na wzrost stosunku $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$ w permeacie z większości działów przetwórczych zakładu mleczarskiego, ale spowodował również w kilku przypadkach jego spadek (rys.4). Sytuacja taka miała miejsce w odniesieniu do serwatki słodkiej oraz ścieków z masłowni, w których nastąpił odpowiednio 24 i 5% spadek stosunku $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$. W przypadku pozostałych działów produkcyjnych proces filtracji ścieków spowodował niewielki wzrost stosunku $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$ wynoszący od 8 do 29%. Najwyższą wartość

stosunku stężenia $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$, równą $219,18 \text{ mg O}_2/(\text{mg N} + \text{mg P})$, zaobserwowano w permeacie po filtracji ścieków pochodzących z aparatuwni. Wartość ta była istotnie wyższa od uzyskanych w filtracie z pozostałych działów zakładu, co prawdopodobnie spowodowane było również wysoką wartością tego wskaźnika w ściekach surowych. Z kolei najniższe wartości stosunku stężenia $\text{ChZT}/\text{P}_{\text{og.}} + \text{N}_{\text{og.}}$, wynoszące niespełna $37 \text{ mg O}_2/(\text{mg N} + \text{mg P})$, zanotowano w przefiltrowanych ściekach z pompowni i serowni.

Niewielki spadek wartości stosunku $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$ zaobserwowano również w ściekach zagęszczonych na przegrodzie filtracyjnej pochodzących z aparatuwni – 14%, pompowni – 15%, punktu odbioru mleka – 18% oraz serowni – 34%. W ściekach zagęszczonych odnotowano kolejno dla wymienionych powyżej działów: $145,48 \text{ mg O}_2/(\text{mg N} + \text{mg P})$, $29,24 \text{ mg O}_2/(\text{mg N} + \text{mg P})$, $50,31 \text{ mg O}_2/(\text{mg N} + \text{mg P})$ i $20,55 \text{ mg O}_2/(\text{mg N} + \text{mg P})$. Z kolei istotny wzrost stosunku $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$, wynoszący 95%, zaobserwowano w ściekach zagęszczonych z masłowni, w których stosunek $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$ wyniósł $150,83 \text{ mg O}_2/(\text{mg N} + \text{mg P})$. W zagęszczonej serwatce słodkiej stosunek $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$ również był wyższy niż w serwatce surowej, jednak wartość ta nie była wysoka i wyniosła $61,93 \text{ mg O}_2/(\text{mg N} + \text{mg P})$.

W badaniach jakości ścieków z zakładu mleczarskiego poddawanym procesowi filtracji wykazano, że potencjalnie najlepszym źródłem LKT mogą być przefiltrowane ścieki z aparatuwni oraz zagęszczone ścieki z masłowni. O przydatności tych ścieków do produkcji LKT w procesie fermentacji decydują najkorzystniejsze proporcje między ilością substancji organicznych wyrażoną ChZT a ilością pierwiastków biogennych (wyrażoną sumą azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego). W przypadku ścieków z aparatuwni wartość ta wynosiła $219,18 \text{ mg O}_2/(\text{mg N} + \text{mg P})$, a ścieków z masłowni $150,83 \text{ mg O}_2/(\text{mg N} + \text{mg P})$.

Liczni autorzy podkreślają, że ścieki z przemysłu spożywczego poddawane procesom biotechnologicznym są doskonałym źródłem LKT [19]. Również badania przeprowadzone przez Danałowich [4] wyraźnie wskazują na możliwości łatwego wytwarzania dużych ilości LKT ze ścieków mleczarskich w procesie fermentacji. W wyniku fermentacji, obecne w ściekach związki organiczne, które nie nadają się do bezpośredniego wykorzystania w procesach biologicznego usuwania substancji biogennych, mogą zostać przekształcone w związki łatwo przyswajalne

dla mikroorganizmów [9], czyli wstępna fermentacja umożliwia produkcję LKT nie tylko z białek i węglowodanów zawartych w ściekach, ale także ze znajdujących się w nich dużych ilości tłuszczów [15]. Dane literaturowe wskazują, że proces fermentacji kwaśniej pozwala na przekształcenie w LKT od 60 do 83% wszystkich substancji organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT zawartych w ściekach mleczarskich [2, 14] oraz niemal 100% substancji rozpuszczonych wyrażonych wskaźnikiem ChZT [2]. Wyniki te wskazują na możliwości łatwiejszego wytwarzania dużych ilości LKT z permeatu po procesie filtracji ścieków z aparatuwni, niż z zagęszczonych ścieków z masłowni, ponieważ pozwalają wnioskować, że praktycznie wszystkie substancje organiczne zawarte w filtracie zostaną przekształcone w związki łatwo przyswajalne przez mikroorganizmy odpowiedzialne za procesy oczyszczania ścieków. Można zatem przyjąć, że proces fermentacji permeatu po procesie filtracji ścieków z aparatuwni pozwoli na uzyskanie wartości stosunku $\text{mgCH}_3\text{COOH}/(\text{mg N}_{\text{og.}} + \text{mg P}_{\text{og.}})$ zbliżonych do wartości $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$, wynoszącej 219,18 $\text{mg O}_2/(\text{mg N} + \text{mg P})$, czyli na poziomie umożliwiającym pełne biologiczne usunięcie biogenów ze ścieków oraz stworzy potencjalną możliwość wykorzystania ich jako zewnętrznego źródła węgla dla ścieków ubogich w proste związki organiczne.

Procentowy udział poszczególnych kwasów w sumie LKT, powstających w procesie fermentacji ścieków mleczarskich, przedstawia się następująco: kwas octowy – 72,5%, propionowy – 11,2%, masłowy – 15,2% [15]. Powstający w największej ilości kwas octowy jest jednym z najpopularniejszych źródeł węgla organicznego, który według doniesień literaturowych jest jedną z najlepiej przyswajanych, przez bakterie denitryfikacyjne i kumulujące polifosforany, form węgla [6, 7, 11].

O składzie ilościowym LKT produkowanych ze ścieków mleczarskich, oprócz zawartych w nich substancji organicznych, decydować może także ich odczyn [13]. W niniejszych badaniach, proces filtracji nie spowodował zmian notowanych wartości pH, w porównaniu do ścieków surowych. Badania przeprowadzone przez Bengtsson i in. [2] wykazały, że pH ścieków poddawanych fermentacji może mieć wpływ na procentowy udział poszczególnych kwasów w sumie powstających LKT. Nie ustalono jednak ogólnej zależności składu powstających LKT od pH fermentowanych ścieków, która zmieniała się wraz z ich rodzajem, dlatego nie można jednoznacznie stwierdzić, jak odczyn ścieków z aparatu

towni i masłowni, wynoszący odpowiednio 10,06 pH i 8,32 pH, wpłynęły na skład ilościowy powstających LKT. Można jedynie, na podstawie wyników osiągniętych dla serwatki z produkcji sera [2], założyć, że wysokie pH ścieków z aparatowni i masłowni, w których, w niniejszych badaniach, osiągnięto wysoki stosunek $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$, spowoduje wzrost udziału kwasu propionowego w sumie powstających LKT. Wówczas obecność znacznej ilości kwasu propionowego, którego efektywność, jako źródła węgla, jest znacznie niższa niż kwasu octowego [12] mogłaby negatywnie wpłynąć na sprawność usuwania azotu i fosforu w czasie biologicznego oczyszczania ścieków.

Podsumowując można stwierdzić, że najkorzystniejsze proporcje między ilością substancji organicznych (wyrażoną wartością ChZT) i pierwiastkami biogennymi (wyrażonymi jako $\text{N}_{\text{og.}}$ i $\text{P}_{\text{og.}}$) proces filtracji zapewnił w permeacie po filtracji ścieków z aparatowni oraz zagęszczonych ściekach z masłowni. Proces filtracji ścieków z aparatowni zapewnił zarówno, wzrost wartości stosunku $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$, jak i zmniejszenie koncentracji azotu i fosforu ogólnego. Z kolei w przypadku ścieków z masłowni zagęszczenie na przegrodzie filtracyjnej zapewniło jedynie wzrost wartości stosunku $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$ nie powodując przy tym znacznego zwiększenia zawartości substancji biogennych. Korzystna relacja między ilością łatwo rozkładalnych substancji organicznych a ilością związków biogennych w ściekach z aparatowni i masłowni pozwala sądzić, że poddanie ich procesowi fermentacji umożliwi uzyskanie wysokich koncentracji LKT, które zapewnią skuteczne usuwanie związków biogennych oraz mogą zostać wykorzystane jako zewnętrzne źródło węgla dla ścieków ubogich w łatwo przyswajalne dla mikroorganizmów związki organiczne.

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań nad zmianą wartości stosunku stężenia substancji organicznych wyrażonych w ChZT do stężenia sumy azotu i fosforu ogólnego w ściekach z poszczególnych procesów produkcyjnych realizowanych na terenie mleczarni w wyniku filtracji wnioskować można, że proces filtracji zapewnia poprawę wartości stosunku $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$ tylko w odniesieniu do ścieków z wybranych działów produkcyjnych.

Najlepszy efekt, biorąc pod uwagę procentowy wzrost stosunku $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$, uzyskano w przypadku ścieków z masłowni. Zagęszczenie ścieków z masłowni na przegrodzie filtracyjnej skutkowało 95% wzrostem zawartości ChZT w stosunku do koncentracji substancji biogennych nie powodując przy tym znacznego zwiększenia zawartości substancji biogennych. Z kolei najwyższą wartość stosunku $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og.}} + \text{P}_{\text{og.}}$ oraz zmniejszenie koncentracji azotu i fosforu ogólnego, proces filtracji zapewnił w przypadku przefiltrowanych ścieków z aparatuwni. Korzystna relacja między ilością łatwo rozkładalnych substancji organicznych a ilością związków biogennych w ściekach z aparatuwni i masłowni pozwala sądzić, że poddanie ich procesowi fermentacji umożliwi uzyskanie wysokich koncentracji LKT, które zapewnią skuteczne usuwanie związków biogennych oraz mogą zostać wykorzystane jako zewnętrzne źródło węgla dla ścieków ubogich w łatwo przyswajalne dla mikroorganizmów związki organiczne.

Literatura

1. **Bartkiewicz B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. PWN, Warszawa, 2002.
2. **Bengtsson S., Hallquist J., Werker A., Welander T.:** *Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: Effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production*. *Biochemical Engineering Journal*, 3, 40, 492–499 (2008).
3. **Christensson M., Lie E., Welander T.:** *A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification*. *Water Science Technology*, 6, 30, 83–90 (1994).
4. **Danalewich J.R., Papagiannis T.G., Belyea R.L., Tumbleson M.E., Raskin L.:** *Characterization of dairy waste streams, current treatment practices, and potential for biological nutrient removal*. *Water Research*, 12, 32, 3555–3568 (1998).
5. **Demirel B., Yenigun O., Onay T.T.:** *Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review*. *Process Biochemistry*, 8, 40, 2583–2595 (2005).
6. **Elefsiniotis P., Li D.:** *The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids*. *Biochemical Engineering Journal*, 2, 28, 148–155 (2006).
7. **Elefsiniotis P., Wareham D.G., Smith M.O.:** *Use of volatile fatty acids from an acid-phase digester for denitrification*. *Journal of Biotechnology*, 3, 114, 289–297 (2004).

8. **Heaven M.W., Wild K., Verheyen V., Cruickshank A., Watkins M., Nash D.:** *Seasonal and wastewater stream variation of trace organic compounds in a dairy processing plant aerobic bioreactor.* *Bioresource Technology*, 102, 7727–7736 (2011).
9. **Henze M., Harremoës P.:** *Characterization of wastewater.* *Chemical water and wastewater treatment II.* 5th Gothenburg Symp., Nice, 313–328 (1992).
10. **Her J.J., Huang J.S.:** *Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough.* *Bioresource Technology*, 1, 54, 45–51 (1995).
11. **Hollender J., van der Krol D., Kornberger L., Gierden E., Dott W.:** *Effect of different carbon sources on the enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor.* *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 4, 18, 359–364 (2002).
12. **Hood C.R., Randall A.A.:** *A biochemical hypothesis explaining the response of enhanced biological phosphorus removal biomass to organic substrates.* *Water Research*, 11, 35, 2758–2766 (2001).
13. **Horiuchi J.I., Shimizu T., Tada K., Kanno T., Kobayashi M.:** *Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control.* *Bioresource Technology*, 3, 82, 209–213 (2002).
14. **Ince O.:** *Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater.* *Water Research*, 9, 32, 2707–2713 (1998).
15. **Janczukowicz W.:** *Usuwanie fosforu ze ścieków mleczarskich w bioreaktorze sekwencyjnym w obecności wybranych lotnych kwasów tłuszczowych (LKT).* UWM, Olsztyn, 2005.
16. **Janczukowicz W., Dębowski M., Pesta J.:** *Ścieki mleczarskie źródłem lotnych kwasów tłuszczowych (LKT).* *Gaz, woda i technika sanitarna*, 7–8, 36–42 (2006).
17. **Janczukowicz W., Rodziewicz J., Thornton A., Czaplicka K.:** *Effect of fermented wastewaters from butter production on phosphates removal in a sequencing batch reactor.* *Bioresource Technology*, vol 120, 34–39 (2012).
18. **Lee S. I., Park J. H., Ko K. B., Koopman B.:** *Effect of fermented swine wastes on biological nutrient removal in sequencing batch reactors.* *Water Research*, 7, 31, 1807–1812 (1997).
19. **Lim S.J., Choi D.W., Lee W.G., Kwon S., Chang H.N.:** *Volatile fatty acids production from food wastes and its application to biological nutrient removal.* *Bioprocess Engineering*, 6, 22, 543–545 (2000).
20. **Luo J., Ding L., Qi B., Jaffrin M.Y., Wan Y.:** *A two-stage ultrafiltration and nanofiltration process for recycling dairy wastewater.* *Bioresource Technology*, 102, 7437–7442 (2011).

21. **Moser-Engeler R., Udert K. M., Wild D., Siegrist H.:** *Products from primary sludge fermentation and their suitability for nutrient removal.* Water Science Technology, 1, 38, 265–273 (1998).
22. **Patel J., Nakhla G.:** *Interaction of denitrification and P removal in anoxic P removal systems.* Desalination, 1–3, 201, 82–99 (2006).
23. **Randall A.A., Benefield L.D., Hill W.E., Nicol J.P., Boman G.K., Jing S.R.:** *The effect volatile fatty acids on enhanced biological phosphorus removal and population structure in anaerobic/aerobic sequencing batch reactor.* Water Science Technology, 1, 35, 153–160 (1997).
24. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.* Dz.U. 2006 nr 137, poz. 984.
25. **Seesuriyachan P., Kuntiya A., Sasaki K., Techapun C.:** *Biocoagulation of dairy wastewater by Lactobacillus casei TISTR 1500 for protein recovery using micro-aerobic sequencing batch reactor (micro-aerobic SBR).* Process Biochemistry, 4, 44, 406–411 (2009).
26. **Struk-Sokolowska J.:** *Zmiany udziału frakcji ChZT podczas oczyszczania ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków mleczarskich.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 2015–2032 (2011).
27. **Tchobanoglous G., Burton F.L.:** *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse.* McGraw-Hill, Inc., New York, 2002.
28. **Wentzel M. C., Ekama G. A., Marais G. V. R.:** *Process and modeling of nitrification, denitrification and biological excess phosphorus removal systems – a review.* Water Science Technology, 6, 25, 59–82 (1992).

The Influence of the Filtration Process on the Content of Organic Compounds in Relation to the Concentration of Nutrients in Dairy Wastewater

Abstract

Nowadays, high effective carbon, nitrogen and phosphorus removal based on activated sludge is the most popular method of dairy wastewater treatment. In activated sludge systems efficient nutrient compounds removal is determined by the quantity and quality of easily available forms of organic carbon. For both biological phosphorus removal and biological nitrogen removal to occur, an easily biodegradable carbon source must be present in the treating wastewater.

The organic compounds used in the processes of denitrification and enhanced biological phosphorus removal (EBPR) usually are presented in treating wastewater, what is called an internal source of carbon. However, many industrial wastewater, including dairy wastewater, very often do not have sufficient amounts of carbon, in relation to the concentration of nitrate and phosphates, to ensure efficient both denitrification and biological dephosphatation processes.

When biological nitrogen and phosphorus removal is limited by the availability of easily biodegradable forms of organic carbon a supplemental carbon source must be add to the wastewater, hence so-called external source of carbon should be applied to provide energy necessary for the nutrient removing bacteria to grow and perform their work.

One of the most popular sources of organic carbon is acetic acid, which is one of the best available forms of carbon by denitrifying bacteria and those accumulating polyphosphates (PAO). Apart from acetic acid and acetates use is made of a number of the volatile fatty acids (VFA), including propionic acid, butyric acid, valeric acid, and such substrates as: glucose, methanol or ethanol. Since the use of chemical compounds in the form of technical products (e.g. acetic acid, citric acid) is generally expensive, cost-saving solutions are sought.

According to literature data, wastewater with high COD/(N + P) ratio after acidogenic fermentation can be used as an external source of VFA in wastewater with low concentrations of easily available organic compounds treatment.

The aim of this study was to determine the influence of the filtration process on the content of organic compounds (measured as COD) in relation to the concentration of nutrients (measured as the sum of TKN and TP) in process dairy wastewater, in terms of the possibility of effective VFA production.

It was observed, that filtration process ensures improvement of the COD/(N + P) ratio only in wastewater from the selected sections of dairy production. The best result, if percentage increase of the COD/(N + P) ratio is considered, was obtained for the wastewater from butter production. Densification of wastewater from butter production resulted in 95% increase of the COD/(N + P) ratio without a significant increased nutrient concentration. Filtration process provided the highest COD/(N + P) ratio (219,18 mg O₂/(mg N + mg P)) and reduced both nitrogen and phosphorus concentrations in the permeate from the apparatus room.

The results obtained suggest, that acidogenic fermentation of wastewater from the apparatus room and butter production with high COD/(N + P) ratio can serve as an external source of VFA in biological wastewater treatment process of wastewater with low concentrations of easily available organic compounds, which ensures effective nitrogen and phosphorus removal.