



WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA

vol. 153



**ANALIZA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA POFERMENTU
JAKO ŹRÓDŁA BIODOSTĘPNEGO FOSFORU**

Agnieszka Tuszyńska

Warszawa 2019

WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Komitet Inżynierii Środowiska

MONOGRAFIE

NR 153

**ANALIZA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA
POFERMENTU JAKO ŹRÓDŁA
BIODOSTĘPNEGO FOSFORU**

Agnieszka Tuszyńska

Warszawa 2019

Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk 2019

© Komitet Inżynierii Środowiska PAN
ISBN: 978-83-63714-52-9

Komitet Redakcyjny

prof. Anna Anielak
prof. Kazimierz Banasik
prof. January Bień
prof. Ryszard Błażejowski
prof. Michał Bodzek
dr hab. inż. Marcin Chodak
prof. Wojciech Dąbrowski
prof. Marzenna Dudzińska
prof. Marek Gromiec
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz
prof. Janusz Jeżowiecki
prof. Katarzyna Juda-Rezler
prof. Małgorzata Kabsch-Korbutowicz
dr hab. inż. Piotr Koszelnik
prof. Mirosław Krzemieniewski
prof. Izabela Majchrzak-Kucęba
prof. Marian Kwietniewski
prof. Tadeusz Kuczyński
prof. Marian Mazur

prof. Korneliusz Miksch
dr hab. inż. Maciej Mrowiec
prof. Hanna Obarska-Pempkowiak
prof. Artur Pawłowski
dr hab. inż. Bernard Quant
prof. Czesława Rosik-Dulewska
prof. Jadwiga Rotnicka
prof. Marek Sozański
prof. Joanna Surmacz-Górska
prof. Krzysztof Szamałek
dr inż. Krystian Szczepański
mgr Andrzej Szweda-Lewandowski
prof. Kazimierz Szymański
prof. Maria Waclawek
prof. Józefa Wiater
prof. Tomasz Winnicki
prof. Krzysztof Wojdyga
mgr Krzysztof Zaręba
prof. Mirosław Żukowski

Redaktor Naczelny

prof. Lucjan Pawłowski

Recenzenci wydawniczy:

dr hab. inż. Ewa Wojciechowska, prof. nadzw. PG

dr hab. inż. Wojciech Dąbrowski

Druk

Perfekta info Paweł Markisz, tel. 81 46 10 229
20-280 Lublin, ul. Doświadczalna 48
www.perfekta.info.pl

Spis treści

Wstęp.....	3
1. Podstawy teoretyczne.....	5
1.1. Zielona energia i zrównoważone zarządzanie zasobami w świetle gospodarki o obiegu zamkniętym.....	5
1.2. Komponenty wsadowe i produkty uboczne procesu fermentacji.....	12
1.3. Oddziaływanie pofermentu na środowisko przyrodnicze.....	24
1.4. Mobilność związków fosforu w procesie fermentacji.....	31
1.5. Metody usuwania i odzysku fosforu z produktów ubocznych fermentacji.....	36
2. Cel, tezy i zakres pracy.....	49
3. Przedmioty badań i metody analityczne.....	50
3.1. Obiekty badań.....	50
3.2. Materiał badawczy.....	54
3.3. Zakres badań.....	56
3.3.1. Podstawowe właściwości fizyczno-chemiczne.....	56
3.3.2. Specjacja fosforu w surowcach i frakcjach pofermentacyjnych	60
3.4. Procedura wytrącania związków fosforu z odcieków.....	64
3.5. Analiza statystyczna.....	66
4. Wyniki badań.....	67
4.1. Jakość surowców poddanych fermentacji.....	67
4.2. Jakość frakcji pofermentacyjnych.....	70
4.3. Formy fosforu w surowcach i frakcjach pofermentacyjnych.....	81
4.4. Wytrącanie fosforu w biodostępnej formie z odcieków.....	91

5. Omówienie wyników.....	121
5.1. Wpływ komponentów wsadowych na jakość produktów ubocznych fermentacji.....	121
5.2. Analiza sekwencyjna związków fosforu w surowcach i produktach ubocznych procesu fermentacji.....	137
5.3. Wpływ procesu fermentacji na transformację i mobilność związków fosforu.....	148
5.4. Analiza składu chemicznego odcieków w aspekcie możliwości wytrącania biodostępnych form fosforu	153
5.5. Ocena wartości nawozowych frakcji pofermentacyjnych.....	164
6. Wnioski.....	169
7. Literatura.....	171
Streszczenie.....	201

WSTĘP

Ograniczenie dostępności zasobów surowców nieodnawialnych staje się powodem zmiany strategii związanych z ochroną środowiska w kierunku rozwoju tzw. czystych produkcji, które mogą być realizowane np. przez wyeliminowanie lub zmniejszenie ilości powstających zanieczyszczeń oraz wytwarzanie produktów możliwych do ponownego wykorzystania. Zgodnie z zasadami czystej produkcji odpad powinien być substratem do uzyskania nowego pełnowartościowego wyrobu.

W biogazowniach komunalnych i rolniczych zasady takiego działania polegają m.in. na wykorzystaniu procesu fermentacji metanowej do produkcji zielonej energii (biogazu) i maksymalnym odzysku składników odżywczych z produktów ubocznych tego procesu.

Produkty uboczne procesu fermentacji w biogazowniach rolniczych stanowią większy problem dla środowiska przyrodniczego niż biogazownie komunalne (zwykle zlokalizowane na terenie oczyszczalni ścieków i zakładów utylizacji odpadów). Obiektem komunalnym został narzucony obowiązek zagospodarowania i przetwarzania pulpy pofermentacyjnej (pofermentu) przede wszystkim przez odwadnianie, suszenie i termiczne spalanie. Podczas, gdy biogazownie rolnicze napotykają zarówno na problem nadprodukcji pofermentu oraz niewłaściwego jego zagospodarowania. W praktyce oznacza to zwykle jego nadmierne rozsączanie w glebach prowadzące do nadmiernego obciążenia związkami biogennymi a także niekiedy ich niepożądaną infiltrację do wód podziemnych.

Nadwyżka powstającego pofermentu, spowodowana intensywnym wzrostem nowo budowanych biogazowni, może być wykorzystana do odzysku pierwiaska deficytowego jakim jest fosfor, zwłaszcza, że rosnące zapotrzebowanie na ten pierwiastek jest przyczyną znaczącej eksploatacji naturalnych złóż apatytów i fosforytów.

Problemy związane z wyczerpywaniem surowców fosforowych i jednocześnie bardzo szybki wzrost cen jest przyczyną poważnego traktowania odnawialnych źródeł fosforu. Poszukiwanie alternatywnych źródeł fosforu, a w szczególności możliwości

jego recyklingu z pofermentu stanowi jedno z najważniejszych nowych zagadnień przemysłu fosforowego.

Dotychczasowe wyniki badań ograniczały się do odzysku fosforu z pofermentu lub odcieków pofermentacyjnych powstałych podczas fermentacji osadów ściekowych lub odpadów komunalnych w biogazowniach komunalnych. Zaś w przypadku biogazowni rolniczych, doniesienia literaturowe opisujące odzysk związków biogennych dotyczyły wąskiej grupy odpadów rolniczych. Najczęściej poddawana badaniom grupą odpadów były odchody zwierzęce lub odpady mleczarskie. Brak jest doniesień literaturowych dotyczących wykorzystania pofermentu do odzysku fosforu powstałego z fermentacji innych substratów pochodzenia rolniczego i spożywczego.

Odzysk substancji odżywczych z produktów ubocznych procesu fermentacji stanowi pilne do rozwiązania zadanie w Europie, gdzie produkcja biogazu rolniczego stanowi aż 70 % produkcji energii z odnawialnych źródeł energii (OZE).

Celem pracy było rozpoznanie jakości substratów i powstałych z ich fermentacji produktów ubocznych z uwzględnieniem dynamiki transformacji i mobilności związków fosforu - w pierwszej kolejności. Natomiast w drugiej kolejności określono możliwości odzysku fosforu w biodostępnej formie z produktów ubocznych fermentacji.

1. PODSTAWY TEORETYCZNE

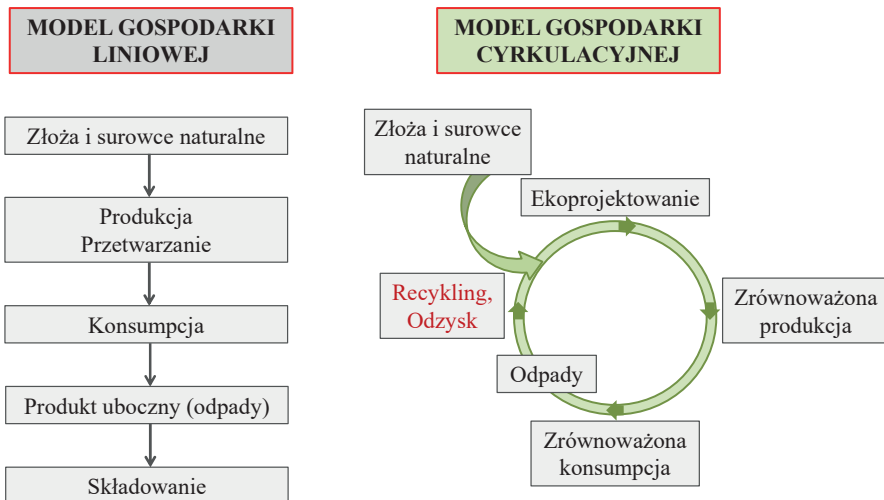
1. 1. Zielona energia i zrównoważone zarządzanie zasobami w świetle gospodarki o obiegu zamkniętym

Problemy i zagrożenia środowiska, takie jak zanieczyszczenia wód, gleby i powietrza oraz ograniczenie dostępności zasobów surowców nieodnawialnych są przyczyną zmiany strategii ochrony środowiska w kierunku rozwoju tzw. „czystych produkcji” realizowanych np. przez zapobieganie lub zmniejszenie ilości powstających zanieczyszczeń oraz wytwarzanie produktów możliwych do ponownego wykorzystania. Zgodnie z zasadami czystej produkcji wytworzone odpady powinny stanowić nowe, pełnowartościowe wyroby (Mirabella i in., 2014; Ghisellini i in., 2016 r.; Lieder i Rashid, 2016; Zaman, 2016). „Czysta produkcja” wpisuje się w założenia koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ).

GOZ jest to rozwiązanie, którego głównym celem jest ograniczenie zużycia zasobów i energii oraz ilości powstających odpadów oraz emisji (przez wzrost recyklingu i ponownego wykorzystania), polegające na domykaniu pętli obiegu materiałów i energii oraz bardziej oszczędnemu ich wykorzystaniu (dostarczając przy tym korzyści zarówno dla środowiska przyrodniczego, jak i gospodarki) (Pisano i in., 2015). Paradygmat gospodarki o obiegu zamkniętym rozwinął się z końcem lat 70. XX wieku (FEMA, 2013), zaś pierwsze prace promujące tę koncepcję pojawiły się już w latach 60. XX wieku. W 1966 r. Boulding przedstawił system zrównoważonego gospodarowania wskazując jednocześnie na potrzebę zachowania równowagi między środowiskiem i gospodarką. Stahel i Reday (1976) zaproponowali koncepcję zamkniętej pętli jako strategii do zapobiegania powstawania odpadów i bardziej efektywnego wykorzystania zasobów.

Dotychczas znany model gospodarki liniowej, przedstawiający cykl życia produktu od wydobycia surowców do generowania produktów ubocznych produkcji (odpadów), okazuje się być niewystarczający z powodu intensywnego wzrostu ich ilości, stanowiących problem o zasięgu światowym. Alternatywne rozwiązanie

stanowi koncepcja gospodarki o obiegu zamkniętym. W tej koncepcji surowce są wielokrotnie ponownie wprowadzane do obiegu, nierzadko przechodząc z jednej gałęzi przemysłu do drugiej. Innymi słowy chodzi o zamknięcie cyklu życia produktu i przejście z modelu gospodarki liniowej (pozyskanie surowca - produkcja - użytkowanie - utylizacja odpadu) na model cyrkulacyjny (produkcja - użytkowanie - wykorzystanie odpadu jako surowca w kolejnym cyklu produkcyjnym) (rys. 1.1.). Fundacja Ellen MacArthur opracowała raport „Towards the Circular Economy” (Ellen MacArthur Foundation 2015), którego podstawą stanowią organizacyjne, gospodarcze i biznesowe możliwości przejścia z modelu gospodarki liniowej na model gospodarki cyrkulacyjnej.



Rys. 1.1. Przejście od koncepcji modelu gospodarki liniowej do modelu gospodarki cyrkulacyjnej, opracowane na podstawie Korola (2016)

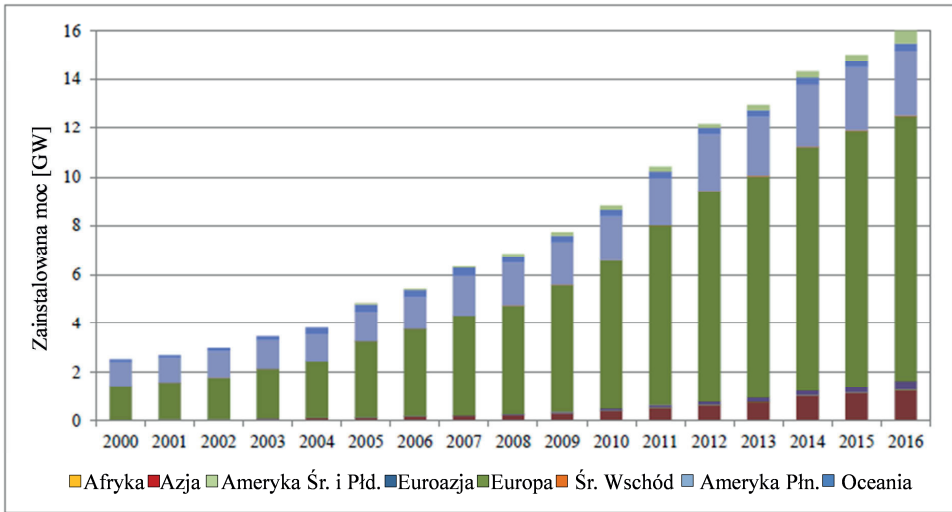
Działania związane z „zamknięciem obiegu” cyklu życia produktów dzięki zwiększeniu recyklingu i ponownego użycia wpisują się w nowy model gospodarczy Unii Europejskiej. Zgodnie z wytycznymi Komisji Europejskiej (COM/2010/2020 final; COM/2011/571 final), strategia dotycząca racjonalnej gospodarki zasobami powinna polegać na: rozwijaniu gospodarki niskoemisyjnej efektywnie korzystającej z

zasobów; wytwarzaniu zasobów odnawialnych; uniezależnieniu wzrostu gospodarczego od wykorzystywania zasobów nieodnawialnych i energii; ograniczeniu emisji ditlenku węgla; zwiększeniu konkurencyjności oraz zapewnieniu bezpieczeństwa energetycznego. W grudniu 2015 r. Komisja Europejska (KE) opublikowała pakiet GOZ obejmujący *Plan działań na rzecz zasobooszczędnej Europy* i komunikat „*Ku gospodarce o obiegu zamkniętym: program zero odpadów dla Europy*” (COM/2014/398 final), zgodnie z którymi, gospodarka o obiegu zamkniętym stanowi strategię rozwoju zakładającą wzrost gospodarczy bez zwiększania konsumpcji zasobów oraz zmianę struktury łańcuchów produkcji i przemianę systemów przemysłowych.

W biogazowniach komunalnych i rolniczych zasady takiego działania polegają m.in. na wykorzystaniu procesu fermentacji metanowej do produkcji zielonej energii (biogazu) i maksymalnym odzysku składników odżywczych - m.in. azotu i fosforu z produktów ubocznych tego procesu tj. pulpy pofermentacyjnej zwanej pofermentem.

Produkcja zielonej energii

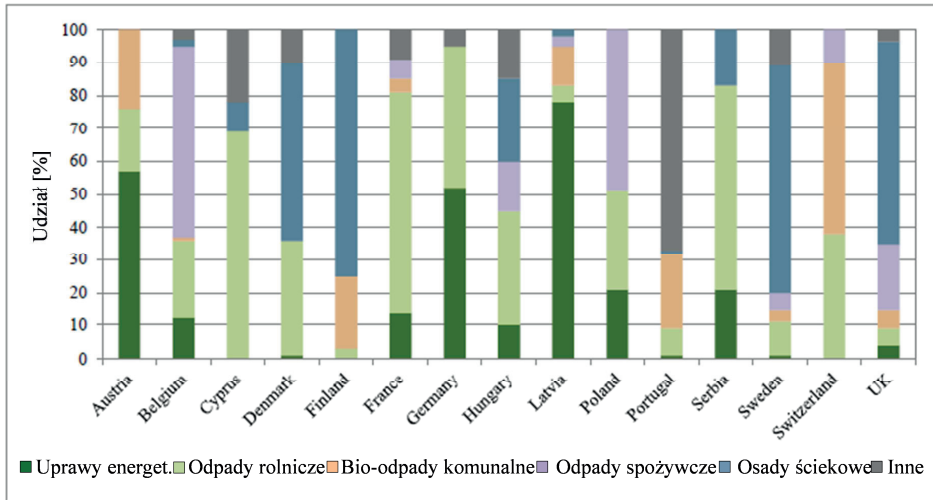
Wzrost zainteresowania technologią produkcji biogazu i liczba nowych biogazowni wskazuje, że ta technologia jest postrzegana jako jedno z najbardziej przyszłościowych rozwiązań w sektorze zagospodarowania odpadów i alternatywnej produkcji energii odnawialnej (rys. 1.2.). Takie kraje jak Niemcy, Stany Zjednoczone, Chiny, Włochy, Wielka Brytania czy Francja są postrzegane jako światowy lider w sektorze produkcji biogazu ze względu na długą działalność, intensywne badania w zakresie produkcji energii odnawialnej i alternatywnych sposobów zagospodarowania odpadów. W ostatnich latach również w krajach Afryki odnotowano zainteresowanie nad pracami rozwojowymi i wdrożeniowymi dotyczącymi produkcji energii odnawialnej i gospodarki odpadami.



Rys. 1.2. Rozwój produkcji biogazu na świecie, wg Scarlat i in. (2018)

W Stanach Zjednoczonych najwyższa produkcja biogazu (75% łącznej produkcji biogazu) pochodzi z biogazowni komunalnych zlokalizowanych na terenach oczyszczalni ścieków współfermentujących osady ściekowe, bioodpady, odpady rolnicze i przemysłowe. W Chinach (liczących w 2015 roku 26,5 mln biogazowni komunalnych i około 40 mln biogazowni przydomowych) produkuje się biogaz poddając fermentacji przede wszystkim osady ściekowe i odpady rolne (Mao i in., 2015; Baidya i Ghosh, 2016). Intensywny rozwój biogazowni w ostatnich latach można również zaobserwować w Indiach (około 4 mln obiektów), Nepalu (0,25 mln obiektów) i w pozostałych krajach azjatyckich (około 0,25 mln obiektów) (Baidya i Ghosh, 2016; Halder i in., 2016). Jak wynika z raportu European Biogas Association (2017), w 2016 roku w Europie liczba biogazowni wynosiła 17 451 i za około 80 % produkcję biogazu w krajach Unii Europejskiej odpowiadały Niemcy, Włochy, Francja i Wielka Brytania. W Unii Europejskiej dominują biogazownie rolnicze wykorzystujące substraty organiczne (rys. 1.3.). Mniejszy udział ma biogaz produkowany na terenie składowisk odpadów komunalnych (około 20 %), a produkcja biogazu produkowanego w oczyszczalniach ścieków wynosiła tylko 9 % w odniesieniu do całkowitej produkcji biogazu w Europie. Niemcy - europejski lider w produkcji biogazu, w 2016 r. posiadał około 10 tys. biogazowni. We Włoszech

(drugim co do liczby wybudowanych biogazowni państwem) obecnie jest eksploatowanych około 1600 biogazowni.

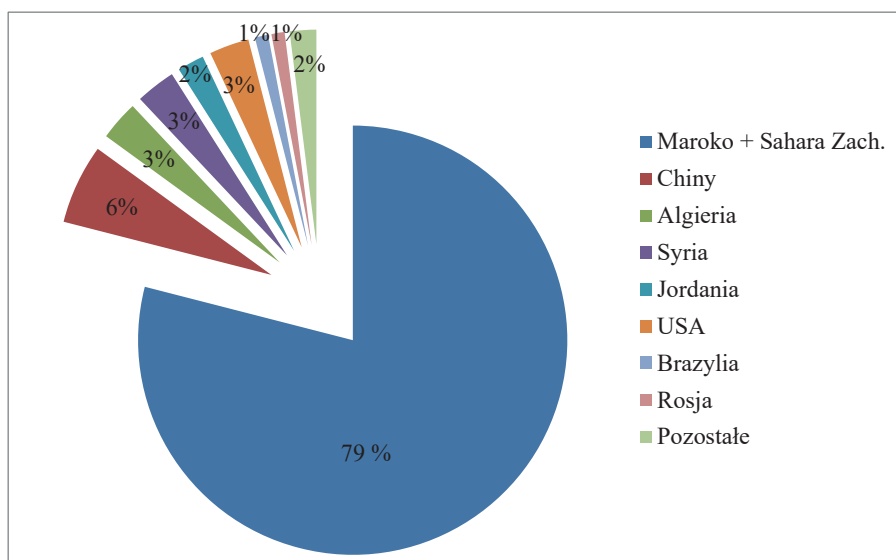


Rys. 1.3. Stosowane surowce do produkcji biogazu w krajach europejskich, wg European Biogas Association, Annual Statistical Report (2016)

Dla porównania, w Polsce według danych Urzędu Regulacji Energetyki funkcjonuje 305 biogazowni (Krajowy Ośrodek Wsparcia Rolnictwa, KOWR, 2018). Biogazownie wytwarzające energię z biogazu z oczyszczalni ścieków stanowią 35 % i są dominującym typem biogazowni (106 instalacji). Na drugim miejscu pod względem liczby instalacji znajdują się elektrownie wytwarzające energię z biogazu pochodzącego ze składowisk odpadów (33 % - 100 biogazowni). Biogazownie generujące energię z biogazu mieszanego stanowią 1 % wszystkich biogazowni. W ostatnich latach największy wzrost odnotowano dla biogazowni rolniczych, gdzie ogólna ich liczba wynosi 95 (stan z 31.07.2018), co obecnie stanowi 31 % wszystkich biogazowni w Polsce. Z rejestru KOWR (stan z 31.07.2018) wynika, że roczna wydajność instalacji do wytwarzania biogazu rolniczego wynosi ok. 400 mln m³/rok, a łączna zainstalowana moc instalacji (w megawatach mocy elektrycznej) to 100,6 MW_e.

Zrównoważone gospodarowanie zasobami

Produkty uboczne procesu fermentacji (poferment) mogą być wykorzystane do odzysku pierwiaska deficytowego jakim jest fosfor, zwłaszcza, że złoża naturalne w których on występuje, ulegają szybkiemu wyczerpaniu. Obecnie głównymi producentami surowców fosforowych na świecie są: Maroko, Chiny, Stany Zjednoczone i Jordania (rys. 1.4.). W Europie produkcja surowców fosforu odbywa się w Finlandii i Rosji (COM(2017) 490 final). Pozostałe państwa zapotrzebowanie na surowce fosforu pokrywają w całości importem.



Rys. 1.4. Zasoby fosforu na świecie, wg globalpnetwork.net/facts-figures

Wg Schoumansa i in. (2014, 2015 i 2017) obecna łączna produkcja nawozów fosforanowych i dodatków do pasz pochłania nawet 90 % całkowitego zużycia związków fosforu, a rosnące zapotrzebowanie na ten pierwiastek przyczynia się do znaczącej eksploatacji naturalnych złóż apatytów i fosforytów. Szacuje się, że naturalne źródła fosforytów zostaną wyczerpane do 2100 roku, co może doprowadzić do kryzysu produkcji żywności (Cholewa i Pawłowski, 2009; Pawłowski, 2009; Van Vuuren i in., 2010; Udo i Pawłowski 2010; Sattari i in., 2012; Szaja, 2013; Pawłowski, 2013).

Komunikat konsultacyjny Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów w sprawie zrównoważonego stosowania fosforu z 2013 roku (COM(2013) 517 final) po raz pierwszy poruszył w UE kwestie związane ze zrównoważoną konsumpcją i zarządzaniem fosforem. Według podanych w komunikacie prognoz dotyczących globalnego zapotrzebowania na nawozy ich wykorzystanie na świecie będzie z dużym prawdopodobieństwem wzrastać. W prognozach wskazano przewidywany wzrost zużycia fosforanów jako składnika odżywczego w nawozach do 52,9 mln ton w 2030 r. Przewiduje się również wzrost zapotrzebowania na fosfor w paszy na skutek znacznego zwiększenia produkcji zwierzęcej, zaś do 2050 r. liczba mieszkańców naszej planety osiągnie ponad 9 mld, co spowoduje, że zapotrzebowanie na żywność wzrośnie o 70 %. Może to z kolei oznaczać, że więcej gruntów zostanie przeznaczonych pod uprawę, lub zwiększy się intensyfikacja działalności na istniejących gruntach rolnych i w konsekwencji wzrost popytu na nawozy.

Od czasu ukazania się opisanego komunikatu zrównoważone stosowanie fosforu stało się przedmiotem wielu dyskusji (Kabbe, 2013; Kabbe i in., 2015, European Sustainable Phosphorus Platform). Podjęto również działania na szczeblu krajowym, unijnym i międzynarodowym, przede wszystkim w celu rozwiązania problemu zanieczyszczenia wody przez związki fosforu i zmniejszenie marnotrawstwa materiałów takich jak żywność, czy inne odpady ulegające biodegradacji, które również zawierają związki fosforu. Główne drogi utraty nadającego się do wykorzystania fosforu to erozja i wymywanie z gleby, jak również nieefektywne wykorzystanie obornika, odpadów ulegających biodegradacji i ścieków oraz odpadów procesowych fermentacji. Na przykład we Francji 50 % całkowitego zapotrzebowania na fosfor, ulega utracie - około 20 % trafia do ścieków, podobna ilość jest wymywana na skutek erozji gleby, a 10 % w formie odpadów żywnościowych i innych bioodpadów.

Pokłosem Komunikatu z 2013 roku są opracowania dwóch kolejnych Komunikatów Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów dotyczących przeglądu wykazu surowców krytycznych dla UE i wdrażania inicjatywy na rzecz surowców z 2014 roku

(COM(2014) 297 final; COM(2015) 614 final) i z 2017 roku ((COM(2017) 490 final). Podano w nich nowy wykaz surowców krytycznych, wśród których znalazł się fosforyt i fosfor.

Zasady zrównoważonego rozwoju i ekonomii cyrkulacyjnej są dla przemysłu fosforowego szczególnie istotne, ponieważ ta gałąź przemysłu boryka się nie tylko ze znacznymi problemami surowcowymi, ale również ze znaczącą energochłonnością oraz negatywnym oddziaływaniem na środowisko przyrodnicze. Biorąc pod uwagę problemy związane z wyczerpywaniem i jednocześnie bardzo szybkim wzrostem cen naturalnych surowców fosforowych, problem poważnego traktowania odnawialnych źródeł fosforu staje się nieuchronnym zarówno w sferze badawczej jak i w zastosowaniach praktycznych.

Poszukiwanie alternatywnych źródeł fosforu, a w szczególności możliwości jego recyklingu z odpadów procesu fermentacji (pofermentu) stanowi jeden z najbardziej istotnych zagadnień przemysłu fosforowego.

1.2. Komponenty wsadowe i produkty uboczne procesu fermentacji

Komponenty wsadowe

Odchody zwierzęce (np. gnojowica świńska, gnojowica bydłęca), odpady rolno-spożywcze (odpady owocowo-warzywne, odpady żywności, odpady poubojowe), biomasa lignocelulozowa oraz specjalne uprawy energetyczne stanowią główne komponenty wsadowe w fermentacji beztlenowej w biogazowniach rolniczych.

W Niemczech np. oszacowano, że w 2016 roku, około 20 % odpadów zwierzęcych i biomasy zielonej zebranej z powierzchni około 1,1 mln ha kierowana była do biogazowni rolniczych i wykorzystywana jako surowiec do produkcji biogazu (LfL Raport, 2017). Pracujące w Polsce w 2017 r. biogazownie rolnicze wykorzystywały około 440 tys. ton kiszonki z kukurydzy i ponad 2,7 mln ton zutilizowanych odpadów rolno-spożywczych (rejestr KOWR, stan z 31.07.2018).

Wzrost hodowli zwierzęcej na świecie przyczynia się do wzrostu produkcji produktów ubocznych (odchodów zwierzęcych). Jeszcze przed dekadą kompostowanie obornika i rozdeszczowanie gnojowicy na polach stanowiło najlepszy pod względem ekonomicznym sposób jego zagospodarowania (Bernal i in., 2009). Obecnie z powodu wytwarzania zbyt dużych ilości, zachodzi konieczność poszukiwania alternatywnych sposobów zagospodarowywania odchodów zwierzęcych. Wykorzystanie odchodów zwierzęcych do produkcji biogazu w procesie fermentacji było przedmiotem wielu badań. Jednak większość z nich dotyczyła przeróbki odchodów pochodzących od trzody chlewnej (Mata-Alvarez i in., 2014). W ostatnich latach uwagę zaczęto skupiać na przeróbce innych odchodów, np. pochodzących z farm drobiu, obornika koziego i owczego, czy gnojowicy bydłowej (Dalkilic i Ugurlu, 2015; Nie i in., 2015; Niu i in., 2015; Wu S. i in., 2016; Kafle i Chen, 2016; Hadin i Eriksson, 2016). W zależności od rodzaju zwierzęcia, odchody charakteryzują się dużym zakresem zmienności zawartości suchej masy. Jednak wszystkie rodzaje odchodów charakteryzują się niskim ilorazem C : N. Wynika to z wysokiej zawartości azotu w odchodach zwierzęcych.

Odpady żywnościowe definiuje się jako odpady pochodzące z różnych procesów przetwarzania żywności (np. odpady gastronomiczne), żywność przeterminowana oraz produkty uboczne pochodzące z produkcji technologicznej żywności (Giroto i in., 2015; Górecka i Pospiech, 2016; Capson-Tojo i in., 2016). Rocznie w Europie i na świecie produkuje się odpowiednio około 89 mln ton i 1,3 mld ton odpadów spożywczych (Lin i in., 2013; Chen i in., 2015; Capson-Tojo i in., 2016). W niechlubnej pierwszej siódemce największych producentów odpadów spożywczych na świecie plasują się Chiny, Stany Zjednoczone, Wielka Brytania, Korea Południowa, Indie, Japonia i Kanada (Chen i in., 2015). Np. w Stanach Zjednoczonych, Japonii i w Wielkiej Brytanii, aż 40 % żywności jest wyrzucana (Capson-Tojo i in., 2016). We wrześniu 2015 r. Zgromadzenie Ogólne Narodów Zjednoczonych przyjęło za cel, w ramach zasad zrównoważonego rozwoju do 2030 r. zmniejszenie o połowę odpadów spożywczych w przeliczeniu na osobę na poziomie handlu detalicznego oraz

ograniczenie strat żywności w łańcuchu produkcji i łańcuchu dostaw. Państwa członkowskie UE zobowiązały się zrealizować ten cel (COM(2015) 614 Final).

Skład chemiczny i wartość pH odpadów spożywczych są uzależnione od zmian sezonowych, rodzaju technologii produkcji żywności i skażenia bakteriologicznego (Lin i in., 2013). Obecnie praktykuje się recykling odpadów spożywczych wykorzystując je do produkcji paszy dla zwierząt lub w kosmetologii. Są również poddawane kompostowaniu lub utylizacji termicznej (Lin i in., 2013). W ostatnich latach zauważyć można wzrost ilości odpadów spożywczych utylizowanych w biogazowniach. W rezultacie w ostatnim czasie nastąpił wzrost liczby publikacji na temat fermentacji odpadów spożywczych z 64 artykułów w 2002 r. do 437 artykułów w 2014 roku (Chen i in., 2015, Magrí i in., 2017).

Odpady poubojowe to produkty uboczne pochodzenia zwierzęcego wytwarzane w przemyśle mięsnym - kości, tłuszcze i skóry, a także krew zwierzęca i ścieki z operacji czyszczenia (Sobczak i Błyszczek, 2009). Podstawową cechą odpadów z przemysłu mięsnego jest wysoki udział związków organicznych: od 31 do 89 % (Cuetos i in., 2008; Bayr i in., 2012). Odpady z przemysłu mięsnego stosuje się na cele paszowe - mączki mięsne, mączki mięsno-kostne i padlinowe, jako surowce lub półprodukty w innych gałęziach przemysłu, jako paliwo w procesie wypalania klinkieru cementowego, czy dodatek do paliw (biomasa) lub jako alternatywne źródło fosforu i hydroksyapatytu. Hydroksyapatyt jest naturalnym składnikiem kości ludzkich i zwierzęcych, jego struktura przestrzenna i porowatość w kościach ludzkich i zwierzęcych są zbliżone, różnią się nieznacznie proporcją molową Ca : P. Hydroksyapatyt otrzymany z odpadów z przemysłu mięsnego może być biomateriałem, który wykorzystywany jest w produkcji implantów kostnych (Kowalski i in., 2008). W ostatnich latach w wyniku coraz bardziej restrykcyjnych regulacji dotyczących utylizacji odpadów poubojowych oraz ograniczonych możliwości używania mączki mięsno-kostnej jako białkowego składnika pasz, branża mięsna zmagą się z uciążliwym problemem utylizacji odpadów zwierzęcych. Rozwiązanie tego problemu można znaleźć w Holandii, gdzie problem odpadów poubojowych w znaczącym zakresie zlikwidowano przez instalacje biogazowe o charakterze przemysłowo-utylizacyjnym, których głównym substratem i źródłem

biogazu były uciążliwe odpady poubojowe, padłe zwierzęta, przeterminowana żywność, odpady gastronomiczne i tłuszcze posmażalnicze. Jako szandarowe przykłady, unikalne w skali europejskiej, można wskazać trzy instalacje biogazowe działające w miejscowościach: Lichtenvoorde, w Son k. Eindhoven i Apeldoorn. Biogazownia w Son utylizuje odpady poubojowe z trzody chlewnej z całej Holandii. W 2009 r. w oczyszczalni ścieków (Warterschap Veluwe) dla miasta Apeldoorn oddano do użytku instalację biogazową opartą o kolejne dwa uciążliwe substraty: krew odbieraną z zakładów ubojowych oraz osady ściekowe.

Od wielu lat gatunki roślin uprawnych ocenia się przez pryzmat ich przydatności do produkcji biopaliw, w tym biogazu. Biomasa roślinna jest doskonałym źródłem biokomponentów dla przemysłu ze względu na wysoką zawartość lignocelulozy (Lalak i in., 2014). Lignoceluloza jest polimerem składającym się głównie z trzech frakcji: celulozowej 40 - 55 % suchej masy, hemicelulozowej 24 - 40 % suchej masy i ligninowej 18 - 25 % suchej masy (Sawatdeenarunat i in., 2014). Substancje te stanowią surowiec do produkcji biogazu, ponieważ w ich skład wchodzi długocząsteczkowe polisacharydy, które są hydrolizowane do mieszaniny pentoz i heksoz (Monlau i in., 2013). Biomase lignocelulozową stanowią pozostałości poźniwne (słoma pszenna, otręby pszenne, słoma kukurydziana, słoma ryżowa, słoma jęczmienna, słoma żytnia), rośliny energetyczne (miskant, topola), rośliny energetyczne celulozowe (kiszonka z kukurydzy, kiszonka z traw) ale również włókna kokosowe, trawa pszenna, siano z traw, buraki cukrowe, żyto ozime, ziarna kukurydzy, papier biurowy i gazetowy (Chandra i in., 2012; Lalak i in., 2014). Biomasa, w skład której wchodzi głównie celuloza i lignina, charakteryzuje się tzw. wysoką opornością na biodegradację (*w jęz. ang. „biomass recalcitrance”*) rozkładu tych polimerów podczas fermentacji (Monlau i in., 2013). „Oporność” biomasy wynika z proporcji ligniny w stosunku do celulozy. Jednym z alternatywnych rozwiązań, skutecznie wspomagających proces beztlenowego rozkładu biomasy roślinnej, może być wprowadzenie do układu technologicznego etapu wstępnej obróbki surowców lignocelulozowych: a) fizycznej (rozdrabnianie, mielenie, szatkowanie, wyciskanie); b) chemicznej (hydroliza kwasowa z wykorzystaniem kwasu siarkowego lub solnego, hydroliza alkaliczna z użyciem wodorotlenku sodu,

potasu lub wapnia, ozonoliza, dozowanie rozpuszczalników organicznych - metanolu, etanolu, glikolu etylowego) lub c) biologicznej (wykorzystanie grzybów i bakterii rozkładających ligninę i celulozę) (Monlau i in., 2013).

Jak donosi Mata-Alvarez i in. (2014) fermentacja metanowa monosubstratu niesie za sobą szereg wad, które związane są z jego właściwościami fizyczno-chemicznymi. Np. jest to wysoka zawartość azotu w nawozach zwierzęcych lub jego deficyt w niektórych odpadach rolno-przemysłowych i resztkach poźniwnych oraz wysoka zawartość długołańcuchowych kwasów tłuszczowych w odpadach z ubojni. Parametry te przyczyniają się do inhibicji procesu fermentacji i obniżają produkcję biogazu. Kofermentacja zapewnia więcej korzyści niż fermentacja monosubstratu, ponieważ zapewnia zbilansowany udział składników odżywczych (makro- i mikroelementów) i optymalną wartość proporcji C : N dla przebiegu fermentacji, obniża zawartość pierwiastków inhibitujących proces fermentacji i zapewnia wyższą produkcję biogazu (Astals i in., 2013; Yang i in., 2015; Li D. i in., 2015a i 2015b; Ge i in., 2016; Li i in., 2017). Według Mata-Alvareza i in. (2014) współfermentowanie różnych substratów stanowi skuteczne rozwiązanie w optymalizacji procesu fermentacji. Według autorów np. zmieszanie odchodów zwierzęcych z odpadami roślinnymi przyczynia się do obniżenia zawartości azotu, który występując w nadmiarze w substracie może inhibitować proces fermentacji. Z drugiej jednak strony, niektóre odpady rolno-przemysłowe i resztki poźniwne (np. słoma) można wzbogacać w związki nawozowe współfermentując je z obornikiem świńskim.

W ostatnich latach coraz szersze zastosowanie zyskuje kofermentacja odpadów rolno-spożywczych z odchodami zwierzęcymi. Jest to spowodowane intensywnym rozwojem biogazowni rolniczych na świecie. Z przeglądu literatury wynika, że obornik zwierzęcy jest obecnie najczęściej zgłaszanym substratem fermentacji. Kofermentacja odpadów spożywczych z innymi substratami, takimi jak słoma, gnojowica, odpady ogrodowe zwiększa produkcję metanu (Yong i in., 2015; Dennehy i in., 2016; Ebner i in., 2016; Fitamo i in., 2016). Również kofermentacja obornika z gliceryną, produktami ubocznymi z produkcji biodiesli, serwatką, miazgą buraczną,

odpadami z produkcji olejów jadalnych lub z odpadami poubojowymi, czy też z mikroalgami zapewnia wysoką wydajność metanu (Herrmann i in., 2016; Jung i in., 2016; Jankowska i in., 2017).

Separacja pofermentu na frakcję stałą i ciekłą

Rodzaj substratu ma duży wpływ nie tylko na wydajność procesu fermentacji, ale również na właściwości fizyczno-chemiczne powstałego produktu ubocznego. Jakość pofermentu zależy również od źródła inokulum, od warunków w jakich przebiegał proces fermentacji (pH, temperatury, wskaźnika obciążenia materia organiczną, czasu retencji hydraulicznej) oraz typu biogazowni i rodzaju prowadzonej technologii. Ponadto wstępna przeróbka komponentów wsadowych ma również wpływ na skład fizyczno-chemiczny końcowego produktu ubocznego (Gioelli i in., 2011; Makadi i in., 2012; Di Maria i in., 2014; Ganesh i in., 2013 i 2014; Mata-Alvarez i in., 2014; Li D. i in., 2015a; Monlau i in., 2015b; Tampio i in., 2016; Stoknes i in., 2016).

W tabeli 1.1. porównano właściwości fizyczno-chemiczne surowca wsadowego z reszkowym produktem ubocznym procesu fermentacji. Natomiast w tabeli 1.2. podano wybrane właściwości fizyczno-chemiczne pofermentu w odniesieniu do zastosowanych surowców wsadowych poddanych fermentacji.

Poferment w porównaniu z substratem charakteryzuje się wyższym ilorazem jonów amonowych do azotu ogólnego ($\text{NH}_4^+ : \text{N}_{\text{og}}$), niższą zawartością materii organicznej, niższymi zawartościami węgla ogólnego i organicznego oraz niższą relacją węgla do azotu (C : N) a także wyższym pH (Potsch, 2005; Moller i in., 2008; Moller i Stinner, 2010; Tambone i in., 2017; Mass'e i in., 2011). Charakteryzuje się też dużym zróżnicowaniem zawartości materii organicznej w suchej masie - od 15 do 55 % (Teglia i in., 2011, Monlau i in., 2015b) (tabela 1.1.). Substraty poddawane fermentacji, szczególnie te, które zawierają celulozę i ligniny, nie ulegają całkowitej biodegradacji, stąd wyższa w pofermencie obecność węgla organicznego (tabela 1.2.).

Poferment jest także bogaty w inne składniki, m.in. azot, fosfor i potas, których zawartość determinuje biomasa wsadowa (tabela 1.1. i 1.2.). W porównaniu z

kompostem charakteryzuje się wyższą zawartością związków biogenych (Tambone i in., 2010). Zakres zawartości azotu ogólnego, fosforu ogólnego oraz potasu w zależności od zastosowanych komponentów wsadowych może zmieniać się odpowiednio od 2,3 do 20,3 % w s.m.; od 0,2 do 7,3 % w s.m. oraz od 2,0 do 6,0 % w s.m. (tabele 1.1. i 1.2.).

Stężenie jonów amonowych w pofermencie jest również bezpośrednio związane z pierwotną zawartością azotu w surowcu wsadowym (Chantigny i in., 2009; Moody i in., 2009; Teglia i in., 2011). Pofermenty z surowców o wysokiej zdolności do rozkładu materii organicznej (np. ziarna zbóż, pożywienie dla drobiu i świń z dietą bogatą w koncentraty, odpady z hodowli zwierząt gospodarskich) charakteryzują się wysoką proporcją $\text{NH}_4^+ : \text{N}_{\text{og}}$ i niskim ilorazem C : N (Potsch, 2005; Emmerling i Barton, 2007, de Boer, 2008). Podczas, gdy iloraz $\text{NH}_4^+ : \text{N}_{\text{og}}$ w pofermencie z fermentacji zielonych odpadów włóknistych, np. kiszonki kukurydzianej, jest niski, gdyż wymienione surowce wsadowe zawierają stosunkowo niską zawartość azotu (Moller i in., 2008; Moller i Stinner, 2010). Azot amonowy powstaje w wyniku fermentacji związków azotowych, takich jak mocznik oraz białka. Jego formowanie towarzyszy zatem rozkładowi każdego rodzaju substratu i niezwykle trudno jest wyeliminować jego obecność w procesie fermentacji metanowej. Część jonów amonowych jest wykorzystywana przez bakterie anaerobowe jako składnik odżywczy. Pewna ilość wytrąca się w postaci węglanu amonu i struwitu lub w śladowych ilościach ulatnia się (< 1 %) w strumieniu biogazu. Li K. i in. (2015) analizowali skład jakościowy pofermentów otrzymanych z kofermentacji różnych oborników zwierzęcych (kurzego, bydłowego, króliczego i owczego). Autorzy wykazali, że obornik kurzy przyczynił się do najwyższego stężenia amoniaku w pofermencie (1,07 gN/L), zaś najniższe odnotowano w pofermencie otrzymanym z kofermentacji obornika króliczego (0,35 gN/L).

Odczyn pofermentu zmienia się wskutek reakcji jonów $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3$, $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$ i $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-$ w procesie fermentacji (Hjorth i in., 2009; Hjorth i in., 2010). Wzrost pH jest spowodowany tworzeniem się węglanu amonu $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$, usuwaniem CO_2 w wyniku reakcji $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ oraz obniżeniem zawartości kwasów tłuszczowych (Sommer i Husted, 1995). Również

obecność metali alkalicznych (np. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+), które powstają w procesie rozkładu materii organicznej w bioreaktorze, podnoszą pH pofermentu (Hjorth i in., 2010). Mineralizacja i redukcja jonów wielowartościowych podczas fermentacji (np. SO_4^{2-}) przyczynia się także do wzrostu pH pofermentu. Dozowanie FeCl_2 lub FeCl_3 w celu usunięcia siarkowodoru (H_2S) również ma wpływ na wzrost pH (Hjorth i in., 2010).

Tabela 1.1. Właściwości fizyczno-chemiczne substratu i pofermentu

Parametr	Substrat	Poferment	Literatura
pH	6,8 - 8,2	7,5 - 11,0	Kuusik i in., 2017; Vilanova-Plana i Noche, 2016; Koszel i Lorencowicz, 2015; Möller i Müller, 2012; Moller i in., 2008; Roschke i Plochl, 2006; Roschke, 2003
Sucha masa, %	1,6 - 37,9	1,0 - 7,3	Xie i in., 2017; Zhang i in., 2016; Aboudi i in., 2016; Ge i in., 2016; Li Y. i in., 2016; Möller i Müller, 2012
Fracja organiczna, % s.m.o.	18,1 - 89,0	15,0 - 55,0	Campuzano i Gonzalez-Martinez, 2016; Wei i in., 2015; Möller i Müller, 2012; Tambone i in., 2010
Węgiel ogólny, % s.m.o.	26,0 - 51,0	25,0 - 42,0	Dhar i in., 2015; Bauer i in., 2009; Chantigny i in., 2009; Moller i in., 2008
Azot amonowy, % w N_{og}	27,0 - 81,0	54,0 - 95,0	Fitamo i in., 2016; Sun i in., 2016; Kowalczyk-Juško i Szymańska, 2013 i 2015; Dąbrowski, 2014; Astals i in., 2013; Möller i Müller, 2012; Lukehurst i in., 2010; Moller i in., 2008
Fosfor ogólny, % s.m.o.	0,6 - 7,5	0,3 - 7,3	Abel-Denece i in., 2018; Cheng i in., 2016; Miah i in., 2016; Vilanova-Plana i Noche, 2016; Madsen i in., 2011; Hjorth i in., 2010; Lukehurst i in., 2010; Le Corre i in., 2005 i 2009; Moller i Stinner, 2010; Gungör i Karthikeyan, 2005; Battistonni i in., 2000, 2001 i 2002
Potas, % s.m.o.	1,9 - 4,3	2,0 - 6,0	Kuusik i in., 2017; Vilanova-Plana i Noche, 2016; Möller i Müller, 2012; Lukehurst i in., 2010
Iloraz C : N	2,7 - 22,0	1,3 - 5,5	Fitamo i in., 2016; Zhang i in., 2016; Li i in., 2015; Mass'e i in., 2011; Moller i in., 2008; Tambone i in., 2010; Potsch, 2005

Tabela 1.2. Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne i zawartość makroelementów w pofermentacie

Monosubstrat i kosubstraty wprowadzane do komory fermentacji	pH	Sucha masa %	Materia organiczna %	TKN % w s.m.	Fosfor ogólny % w s.m.	Iloraz C : N	Literatura
Odpady rolno-spożywcze jako przeważający kosubstrat lub monosubstrat							
Odpady mleczarskie i bioodpady	7,9	2,8 - 4,4	2,1 - 3,3	5,0 - 6,2	0,2 - 3,3	2,3	Paavola i Rintala, 2008
Odpady żywnościowe	7,6 - 8,5	2,0 - 7,9	1,2 - 6,4	9,3 - 13,6	0,2 - 1,1	1,5 - 4,5	Makadi i in., 2012; Tampio i in., 2016b
Odpady żywnościowe i odpady ogrodowe	-	2,4 - 3,5	1,32 - 4,7	10,0	0,2 - 0,8	-	Makadi i in., 2012; Stoknes i in., 2016
Odpady owocowo-warzywne	7,1 - 8,3	-	-	12,0	0,4 - 0,7	-	Makadi i in., 2012; Di Maria i in., 2014
Odochody zwierzęce jako przeważający kosubstrat lub monosubstrat							
Gnojowica bydłęca (100%)	8,0	7,4	-	4,6	2,7 - 3,4	10	Makadi i in., 2012; Risberg i in., 2016
Gnojowica bydłęca (90%), odpady spożywcze (10%)	8,5	4,3	-	8,1	2,2 - 3,5	4,8	Pognani i in., 2009; Makadi i in., 2012; Risberg i in., 2016
Obornik (81%), odpady z rzeźni (15%), odpady żywnościowe (3%), rośliny energetyczne (1%)	7,7 - 8,2	4,8	-	7,9	3,7 - 5,8	5,3	Makadi i in., 2012; Risberg i in., 2016
Gnojowica bydłęca (80%), odpady organiczne (20%)	8,0	4,1	-	13,9	1,7	4,8	Makadi i in., 2012; Risberg i in., 2016
Obornik zwierzęcy (70%), rośliny energetyczne (20%), odpady z przemysłu spożywczego (10%)	7,9	9,6	7,4	4,4	2,2	-	Menardo i in., 2011
Gnojowica bydłęca (94%), gliceryna (6%)	7,6	7,3	5,6	3,2	2,8	8,5	Alburquerque i in., 2012

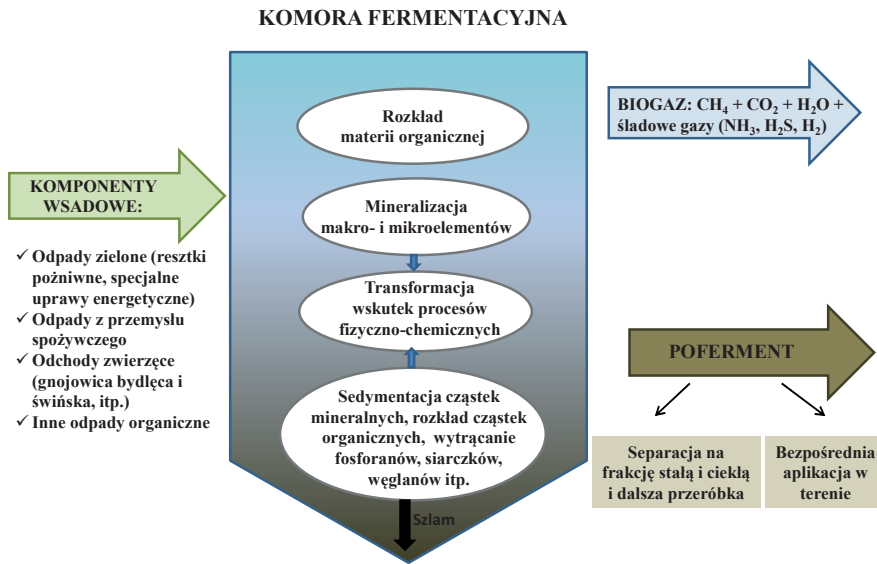
Gnojowica wieprzowa (96%), kapusta (4%)	7,4	6,0	-	7,2	1,9	6,3	Risberg i in., 2016
Gnojowica świńska (92,5%), osady ściekowe (1%), odpady z produkcji biopaliw (6,5%)	8,2	2,0	0,9	20,3	3,4 - 5,7	1,5	Alburquerque i in., 2012
Gnojowica bydłęca (12%), obornik zwierzęcy (31%), odpady drobiarskie (8%), kiszonka z kukurydzy (27%), słoma kukurydziana (21%), plewy ryżowe (1%)	7,9 - 8,1	8,8 - 9,6	6,7 - 7,6	5,1	2,9 - 3,1	-	Gioelli i in., 2011
Biomasa lignocelulozowa jako przeważający kosubstrat							
Trawa (45%), krowi obornik (33%) oraz owoce i warzywa (22%)	7,4 - 7,7	7,1 - 15,3	4,9 - 11,6	2,3	0,6 - 1,1	-	Ganesh i in., 2013
Inne							
Odpady z destylarni (100%)	-	6,6	-	8,5	0,9 - 1,6	5	Risberg i in., 2016
Odpady z destylarni (80%), zboże (10%)	-	3,7	-	17,3	1,1 - 1,9	1,4	Risberg i in., 2016

Z każdym rokiem wzrasta nie tylko zainteresowanie samymi instalacjami do produkcji biogazu, ale także przetwarzaniem pofermentu, gdyż zagospodarowanie uwodnionego pofermentu jest przyczyną kłopotów zarówno logistycznych jak i prawnych. Np. konieczne jest jego magazynowanie przez około 6 miesięcy w lagunach przykrytych geomembraną lub w specjalnych zbiornikach żelbetowych, ponieważ nadal zachodzą procesy rozkładu. Ponadto przechowywanie uwodnionego pofermentu wymaga olbrzymich nakładów inwestycyjnych związanych z wykonaniem zbiorników żelbetonowych, lub w przypadku budowy lagun posiadanie dodatkowej powierzchni terenu wynoszącej blisko 2 - 3 hektary. Kratzeisen i in. (2010), Rehl i Muller (2011), Delzeit i Kellner (2013) oszacowali, że koszty związane z transportem uwodnionego pofermentu na odległość powyżej 10 km od biogazowni, ze względu na znaczną ilość zużywanego oleju napędowego, zaczynają być wyższe od zysków związanych ze jego sprzedażą jako źródła nawozu.

Dlatego też rozwiązaniem problemu związanego z wysokimi kosztami transportu, lub w przypadku magazynowania pofermentu, ze zmniejszeniem objętości zbiorników (lagun), stanowi separacja pofermentu na frakcję stałą i ciekłą (odcieki pofermentacyjne) (Balde i in., 2016) (rys. 1.5.). Przy czym odcieki pofermentacyjne zwykle stanowią 90 - 95 % całkowitej masy pofermentu. Udział procentowy składników we frakcji stałej i ciekłej w odniesieniu do zawartości w pofermencie podano w tabeli 1.3.

*Tabela 1.3. Udział składników we frakcji stałej i ciekłej po separacji pofermentu, w %
(wg Droska i in., 2016; Tambone'a i in., 2015; Zenga i in., 2016)*

Separacja pofermentu / Udział %	Sucha masa	Materia organiczna	Azot ogólny	Azot amonowy	Fosfor ogólny	Węgiel ogólny
Frakcja stała	48 - 86	55 - 65	17 - 35	7 - 30	55 - 78	60 - 70
Frakcja ciekła	14 - 52	35 - 45	65 - 83	70 - 93	22 - 45	30 - 40



Rys. 1.5. Stosowane substraty i produkty końcowe generowane podczas ich fermentacji (opracowanie własne)

Z przeglądu literatury wynika, że odcieki pofermentacyjne charakteryzowały się dużą zmiennością wartości stężeń materii organicznej wyrażonej w ChZT, azotu ogólnego, azotu amonowego i fosforu ogólnego (Gioelli i in., 2011; Ganesh i in., 2013 i 2014; Li D. i in., 2015a; Xia i Murphy, 2016). Zakres wartości stężeń ChZT, N_{og}, P_{og}, jonów PO₄³⁻, jonów NH₄⁺, magnezu i potasu w zależności od zastosowanych komponentów wsadowych oraz technologii separacji pofermentu może zmieniać się odpowiednio: od 0,2 do 17,6 g O₂/L; od 0,06 do 8,7 gN/L; od 0,03 do 1,5 gP/L; od 0,01 do 0,7 gP/L; od 0,3 do 9,7 gN/L; od 0,01 do 0,6 gMg²⁺/L i od 0,1 do 5,5 gK⁺/L. Zawartość suchej masy i materii organicznej w odciekach pofermentacyjnych może zmieniać się odpowiednio od 0,8 do 8,9 % oraz od 0,3 do 7,9 %, co oznacza, że w przeciwieństwie do frakcji stałej charakteryzuje się bardzo niskim "resztkowym" potencjałem biogazowym (Gioelli i in., 2011; Sheets i in., 2015).

1.3. Oddziaływanie pofermentu na środowisko przyrodnicze

Rosnąca liczba biogazowni rolniczych na świecie oznacza jednoczesny wzrost ilości końcowego produktu ubocznego - uwodnionego pofermentu o zawartości suchej masy wynoszącej od 2 do 10 % (Kratzeisen i in., 2010). Średniej wielkości biogazownia o mocy 500 kW wytwarza w ciągu roku ponad 10 tys. ton pofermentatu (Kratzeisen i in., 2010). Np. w Niemczech, w kraju o największej liczbie biogazowni w Europie, biogazownie rolnicze wytwarzają łączną objętość około 65,5 mln m³ pofermentu, zawierającego około 390 Mg azotu, 75 Mg fosforu i 332 Mg potasu (Raport, Federalne Ministerstwo ds. Żywności i Rolnictwa, 2017). Iacovidou i in. (2013) po przeanalizowaniu działania 13 biogazowni rolniczych pracujących w Niemczech, stwierdzili, że aż 77 % powstałego po procesie fermentacji beztlenowej pofermentu była zagospodarowywana w terenie, zaś pozostały był składowany na składowiskach. Niestety intensywny wzrost liczby biogazowni rolniczych przyczynił się do nadprodukcji pofermentu w lokalnym zastosowaniu (np. nawożenie gruntów ornych), gdyż zagospodarowanie nawozowe pofermentu wymaga aż od 1000 do 5000 ha dla biogazowni o mocy 1MW_e. W wielu regionach Niemiec nadmierne rozsącanie pofermentu na gruntach uprawnych doprowadziło do ich przeżyźnienia związkami biogennymi i do zanieczyszczenia m.in. azotanami (V) i fosforanami wód gruntowych a w konsekwencji do eutrofizacji pobliskich zbiorników wód powierzchniowych (Shober i Sims, 2003; Penuelas i in., 2013; Svoboda i in., 2013). Ze względu na planowane przez polski rząd wybudowanie w najbliższych latach dużych biogazowni rolniczych, produkujących łącznie ok. 20 mln m³ pofermentu rocznie oraz obowiązujące przepisy prawne dotyczące jego zagospodarowania, należy liczyć się z podobnymi zagrożeniami środowiskowymi jak w kraju ościennym.

Powstający po procesie fermentacji poferment z punktu widzenia wartości nawozowej może stanowić cenny produkt. Zazwyczaj postrzegany jest on jednak jako uciążliwy odpad. Poferment stanowi główne źródło emisji azotanów do wód gruntowych oraz amoniaku i tlenu diazotu do atmosfery (Petersen i in. 2007; Magri i Teira-Esmatges, 2015; Massara i in., 2017; U Magri i in., 2018). Również

niekorzystny stosunek azotu do fosforu w pofermencie przyczynia się do nadmiernego nawożenia fosforem gruntu. Pierwiastek ten został również uwzględniony w zarządzaniu pofermentem zgodnie z zapisami Ramowej Dyrektywy Wodnej (2000/60/WE). Ograniczenia związane z nawozowym zastosowaniem pofermentu odnoszą się także do wysokich kosztów związanych z transportem, społecznym postrzeganiem pofermentu jako potencjalne zagrożenie dla zdrowia oraz obaw związanych z zanieczyszczeniem środowiska (ze względu na obecność metali ciężkich, mikrozanieczyszczeń organicznych lub patogenów). Ponadto nie wszystkie grunty nadają się do nawożenia pofermentem ze względu m.in. na czynniki krajobrazowe - ukształtowanie terenu (np. nachylenie zbocza, bliskość zbiorników wodnych), istniejące zanieczyszczenia gleby lub restrykcyjne kontrole regulacyjne (Arthurson, 2009; Clarke i Smith, 2011; Nicholson i in., 2012). Generowane znaczne ilości pofermentu w odniesieniu do dostępnej powierzchni, na których mógłby zostać rozsączony, w niektórych regionach stanowią główną przeszkodę dla zrównoważonego recyklingu (Bateman i in., 2011). W niedalekiej przyszłości stanowić to będzie jeszcze większy problem zwłaszcza, gdy Unia Europejska, oprócz już obowiązującej Dyrektywy azotanowej (91/676/EWG), wprowadzi również zastrzone regulacje dotyczące maksymalnych dawek fosforu podczas nawożenia gruntów ornych (w celu zmniejszenia ryzyka eutrofizacji wód powierzchniowych) (Gaigne i in., 2011).

Zawartość azotu amonowego w pofermencie ogranicza jego stosowanie w rolnictwie ze względu na europejskie regulacje środowiskowe (BIOGAS³, 2014). Dyrektywa azotanowa (91/676/EWG) narzuca w rolnictwie obligatoryjne poziomy redukcji rozpraszania związków uwalnianych w trakcie pozyskiwania, składowania i aplikacji pofermentu. Potrzeby takiej realizacji wynikają również z zapisów Deklaracji Helsińskiej w 2013 roku (Helcom HOD 44/2013). Istotna jest tutaj również realizacja samych zapisów Konwencji o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego z 1992 roku (Dz.U. 2000 nr 28 poz. 346). Dlatego we wszystkich krajach członkowskich UE, wdrożono systemy normowania potencjału nawozowego pofermentu przygotowanego dla potrzeb rolnictwa. Plany nawozowe są prawnie wymagane w Danii, Estonii, Finlandii, Łotwie, Litwie, Polsce, Szwecji i Rosji. Nie są

natomiast wymagane na Białorusi, Ukrainie i w Niemczech. Różne są również zasady przechowywania nawozów naturalnych (tabela 1.4.). W niektórych krajach członkowskich mimo unijnych regulacji, różnie podchodzi się do maksymalnej dawki 170 kg/ha·rok, jaką ustanawia dyrektywa azotanowa (tabela 1.4.).

Tabela 1.4. Okresy składowania pofermentu stanowiącego nawóz naturalny (w miesiącach) i maksymalne roczne dawki azotu i fosforu (w kg/ha·rok) w wybranych krajach europejskich, opracowane na podstawie BIOGAS³ (2014)

Kraj	Okres składowania	Maksymalne dawki:	
		azotu	fosforu
Austria	6	170	-
Dania	7 - 9	140 - 170	30
Estonia	8	100 - 140	25
Finlandia	12	170	-
Litwa	6 - 8	170	-
Łotwa	7	170	-
Niemcy	6	170 - 230	9
Polska	4 - 6	170	-
Rosja	-	200	-
Szwecja	6 - 10	170	22
Włochy	3 - 6	170 - 500	-

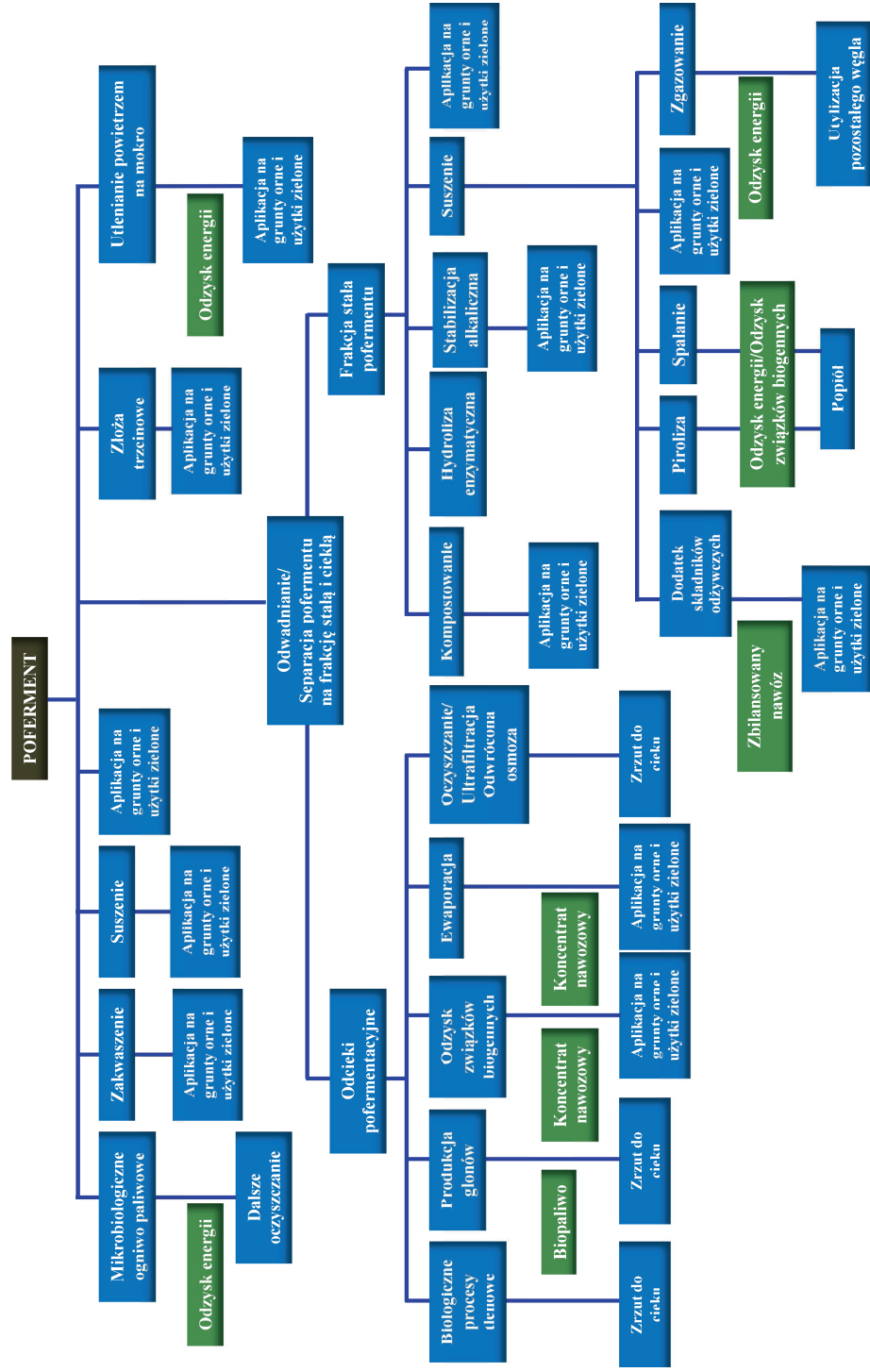
Gioelli i in. (2011) oraz Balde i in. (2016) wykazali ponadto, że składowany poferment na polach uprawnych, emituje do atmosfery pewną ilość gazów cieplarnianych i innych zanieczyszczeń, stanowiących produkt uboczny procesu rozkładu materii organicznej obecnej w pofermencie. Balde i in. (2016) obliczyli, że emisja metanu z pofermentu, który został rozsączony na gruntach uprawnych, stanowiła 1/10 rocznej produkcji metanu wytwarzanego w biogazowni, z której ten poferment pochodził.

Niewłaściwe zagospodarowanie pofermentu (np. nadmierne rozsączanie w gruncie) może prowadzić do wypłukiwania związków azotu z gleby lub ich infiltrację do wód podziemnych, zanieczyszczając w ten sposób pobliskie rzeki i wpływając negatywnie na rozwój flory i fauny wodnej (Svoboda i in., 2013). Wszystkie państwa

członkowskie UE zobowiązane są przedstawiać co sześć lat Komisji Europejskiej raport na temat rozwoju i stopniowej poprawy jakości ich wód powierzchniowych i podziemnych, traktowanych nie tylko jako zasoby, ale także element ekosystemu. W maju 2018 r. w sprawozdaniu komisji dla Rady i Parlamentu Europejskiego w sprawie wykonania Dyrektywy 91/676/EWG dotyczącej ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego na podstawie sprawozdań państw członkowskich za okres 2012 - 2015 (COM(2018) 257 final) przedstawiono bilans netto azotu i fosforanów. Z raportu wynika, że między okresami sprawozdawczymi 2008 - 2011 i 2012 - 2015 na poziomie UE-28 bilans netto pierwiastków biogennych wzrósł – odpowiednio z 31,8 do 32,5 kg N/ha oraz z 1,8 do 2,0 kg P/ha. Oznacza to, że na poziomie UE potencjalne straty do środowiska są coraz większe. W latach 2012 - 2014 wszystkie państwa członkowskie z wyjątkiem Rumunii odnotowały nadwyżkę azotu. Największe nadwyżki azotu (> 50 kg/ha) stwierdzono w Belgii, na Cyprze, w Danii, Luksemburgu, Holandii, Republice Czeskiej i Wielkiej Brytanii. Jeśli chodzi o fosforany, największe nadwyżki fosforu (> 5 kg/ha) stwierdzono w Belgii, Chorwacji, na Cyprze, w Danii i na Malcie.

W związku z coraz częściej pojawiającymi się problemami dotyczącymi możliwości wykorzystania pofermentu w rolnictwie, właściciele biogazowni poszukują jego alternatywnych zastosowań. Np. wysuszony poferment może stanowić ściółkę dla zwierząt gospodarskich. Światowe doniesienia wskazują na możliwość wykorzystania stałej frakcji pofermentu jako białkowego dodatku do pasz dla bydła, ze względu na wysoką zawartość aminokwasów, powstających podczas rozkładu białek. Poferment ma zastosowanie również w energetyce jako substrat do produkcji paliwa stałego, bio-węgla lub bio-etanolu (Kratzeisen i in., 2010; Pedrazzi i in., 2015; Monlau i in., 2015a, b; Stefaniuk i Oleszczuk, 2015; Sambusiti i in., 2016).

Separacja pofermentu na frakcję stałą i ciekłą metodami fizycznymi jest często stosowana jako pierwszy stopień przeróbki pofermentu (Fuchs i Drog, 2013; Tambone i in., 2015 i 2017). Rozdzielenie pofermentu na dwie frakcje zapewnia tym samym więcej opcji ich niezależnego dalszego zagospodarowania lub przetwarzania (rys. 1.6.).



Rys. 1.6. Przeróbka pofermentu - stosowane metody i końcowy produkt, opracowane na podstawie Frischmanna (2012)

Metody fizyczne można ogólnie podzielić na trzy kategorie: zagęszczanie, odwadnianie i oczyszczanie, a w zależności od zastosowanej metody można obniżyć objętość pofermentu od 10 do 30 % (tabela 1.5.). Mechaniczna separacja pofermentu również może być wspomagana chemicznym strącaniem przez dodatek nieorganicznych środków strącających (soli żelaza, glinu i wapnia), rzadziej organicznych lub flokulantów (np. akrylamidu, chitozanu, ziemi okrzemkowej) (Meixner i in., 2015; Drogg i in., 2016; David i in., 2016). W Niemczech separacja pofermentu odbywa się w około 12 % biogazowni rolniczych i tym samym ułatwiona jest kontrola zawartości składników nawozowych w dwóch frakcjach (Hjorth i in., 2009; Witt i in., 2015).

Tabela 1.5. Odzysk związków biogennych (w %) i obniżenie objętości pofermentu dla wybranych technologii oraz koszt odzysku fosforu (PLN, w przeliczeniu na 1 % odzyskanego P)

Rodzaj technologii	Odzysk azotu %	Odzysk fosforu %	Obniżenie objętości pofermentu %	Koszt odzysku fosforu tys. PLN/ % odz. P	Literatura
Odwirowanie	10 - 40*	30 - 60*	15 - 30	14 - 32	Hallbar, 2015; Fischmann, 2012; Frischmann, 2012; Hjorth i in., 2010
Ultrafiltracja, Zastosowanie membran	50 - 95**	90 - 95**	90 - 99	14 - 23	Hallbar, 2015; Fuchs i Drogg, 2013; Frischmann, 2012; Rehl i Müller, 2011
Suszenie	20 - 30*	50 - 60*	30 - 40	19 - 25	Hallbar, 2015; Sypuła i in., 2013; Frischmann, 2012; Rehl i Müller, 2011
Utlenianie biologiczne	40 - 55**	-	-	-	Frischmann, 2012
Wytrącanie struwitu	15 - 25**	80 - 90	-	12 - 23	Hallbar, 2015; Frischmann, 2012
Strącanie amoniaku	60 - 90**	-	-	-	Hallbar, 2015; Fuchs i Drogg, 2013; Frischmann, 2012; Zeng i in., 2006b

* we frakcji stałej po separacji pofermentu, ** z odcieków pofermentacyjnych

Fracja stała pofermentu może zostać przetransportowana na większe odległości ponieważ ma niższą zawartość wody w swoim składzie lub poddana dalszej przeróbce (np. stabilizacja alkaliczna, kompostowanie, suszenie itp.) do produkcji np. koncentratów nawozowych lub składników wysoko energetycznych (Kratzeisen i in., 2010; Rehl i Muller, 2011; Teglia i in., 2011; Drosig i in., 2015; Sheets i in., 2015; Vaneckhaute i in., 2017; Monfet i in., 2018). Energię zawartą w suchej frakcji pofermentu można pozyskać dzięki jej spalaniu, zgazowaniu lub w procesie pirolizy. Są to procesy termochemiczne polegające na rozkładzie materii organicznej pod wpływem wysokich temperatur, a następnie spalaniu gazów powstałych podczas tego rozkładu. W procesie pirolizy powstaje biowęgiel (karbonizat), który może być wykorzystany jako paliwo stałe lub nawóz (Wiśniewski i Białowiec, 2014; Wiśniewski i in., 2014; Białowiec i Wiśniewski, 2014; Białowiec i in., 2017). Termochemiczne metody zagospodarowania pofermentu są zalecane, gdy nie jest możliwe wykorzystanie go do nawożenia z powodu przekroczenia dopuszczalnych zawartości zanieczyszczeń lub obecności organizmów patogennych. Obecnie większość dotychczas prezentowanych technologii przeróbki pofermentu nie wykracza poza skalę laboratoryjną i pilotową.

Podczas, gdy frakcja ciekła prócz bezpośredniej fertygacji na polach uprawnych, ze względu na wysoką zawartość składników odżywczych może stanowić źródło ich odzysku (Malamis i in., 2014; Mehta i in., 2015; Monlau i in., 2015; Sheets i in., 2015; Vaneckhaute i in., 2017; Monfet i in., 2018) (tabela 1.5.). Zatrzymanie składników odżywczych można uzyskać przez odparowanie próżniowe, odpędzanie i absorpcję amoniaku, biologiczną akumulację w organizmach prokariotycznych i glonach, filtrację membranową lub chemiczne strącanie jonów fosforanowych (np. w postaci struwitu lub hydroksyapatytu) (Rehl i Müller, 2011; Cai i in., 2013; Magrí i in., 2013; Rodriguez-Garcia i in., 2005 i 2014; Batstone i in., 2015; Hanc i Vasak, 2015; Monlau i in., 2015a; Mehta i in., 2015; Magrí i Teira-Esmatges, 2015; Zeng i in., 2006a i 2006b; Zeng i in., 2016; Vaneckhaute i in., 2017) (rys. 1.6.). Natomiast, gdy biogazownia nie ma możliwości racjonalnego zagospodarowania odcieków pofermentacyjnych, jest zasadne ich oczyszczenie. W tym celu mogą być wykorzystane konwencjonalne rozwiązania z zastosowaniem biologicznych tlenowych

metod lub alternatywne – np. systemy hydrofitowe (oczyszczalnie lub złoża trzcinowe) z zasiedloną roślinnością wodolubną lub systemy oparte na hodowli glonów (Obarska-Pempkowiak i in., 2010; Prajapati i in., 2014). Oczyszczone odcieki pofermentacyjne spełniające parametry określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014, poz. 1800), mogą następnie zostać odprowadzone do środowiska. Zarówno konwencjonalne oczyszczalnie jak i naturalne metody biologicznego oczyszczania ścieków powinny być przystosowane do unieszkodliwiania ścieków charakteryzujących się wysokim stężeniem materii organicznej, ponieważ wartości stężeń w odciekach pofermentacyjnych są zdecydowanie wyższe w porównaniu z charakterystycznymi stężeniami ścieków komunalnych i mogą wynosić odpowiednio: od 2 do 20 gO₂/L dla BZT₅; od 10 do 90 gO₂/L dla ChZT i od 5 do 50 g/L dla zawiesiny ogólnej.

1.4. Mobilność związków fosforu w procesie fermentacji

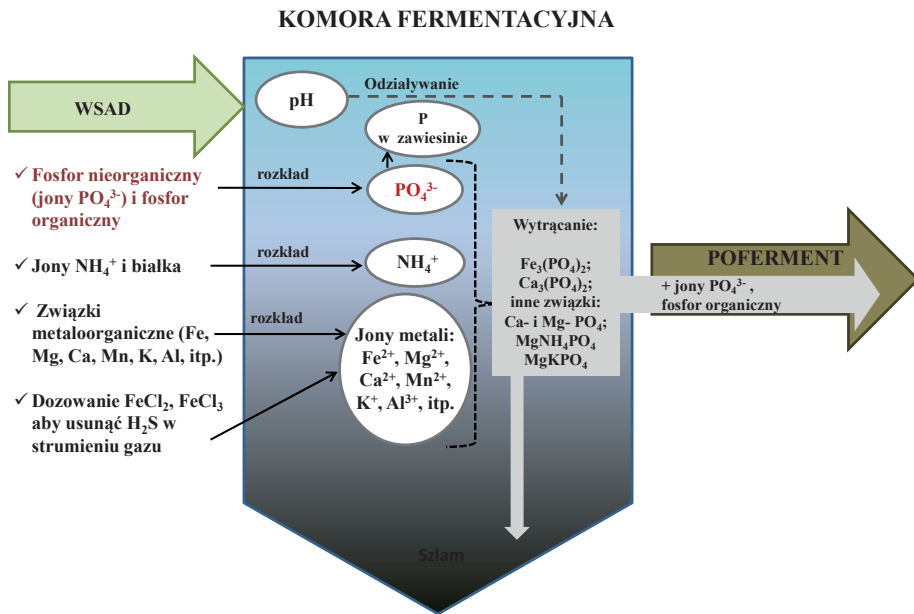
Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury odnośnie do obecności związków biogennych i ich mobilności w procesie fermentacji, dotychczas analizowano problem wpływu azotu obecnego w substratach poddawanych fermentacji na przebieg procesu. Niewiele pozycji literaturowych odnosi się do mechanizmów i dynamiki transformacji fosforu w procesie fermentacji. Podczas tego procesu całkowita zawartość fosforu w pofermencie (która była zawarta w substracie wejściowym) ogólnie pozostaje stabilna, lecz może ulec zmianie forma chemiczna, w której analizowany pierwiastek występuje.

W literaturze można spotkać stwierdzenie, że proces fermentacji intensyfikuje biodostępność fosforu (Roschke, 2003; Roschke i Plochl, 2006). Zachodzące zmiany w wartości pH wpływają znacząco na rozkład fosforu organicznego. Wzrost pH przesuwa równowagę chemiczną w kierunku tworzenia się jonów ortofosforanowych (HPO₄²⁻ → PO₄³⁻), które łączą się np. z metalami alkalicznymi. W ten sposób

wytrącone zostają fosforany w postaci soli wapnia, magnezu, żelaza jako fosforan wapnia, fosforan magnezu lub fosforan żelaza (Burton, 2007; Christensen i in., 2009; Hjorth i in., 2010) (rys. 1.7.).

Jony fosforanowe absorbują się również na zawieszynie (Gungor i in., 2008). Rozkład związków N, P i Mg przy wysokim pH może przyczynić się do krystalizacji struwitu w fermentatorze (Le Corre i in., 2009; Hjorth i in., 2010). Na podstawie dotychczasowych doniesień literaturowych wiadomo, że straty fosforu w procesie fermentacji są niewielkie (< 10 %). Niewiele prac naukowych wskazuje wyższe straty - do 25 %. Najczęściej, przyczyną strat fosforu w jego bilansie masy jest jego wytrącanie w postaci różnych soli i osadzanie w elementach instalacji (Teglia i in., 2011).

Wysokie uwodnienie pofermentu sprawia, że jego separacja stanowi ważne narzędzie umożliwiające dalsze przetwarzanie i zagospodarowanie. W praktyce oznacza to możliwość odzysku fosforu z pofermentu. Np. Bachmann i in. (2016) wykazali, że zawartość fosforu we frakcji stałej pofermentu (wynosząca od 2,8 do 3,2 mg/g świeżej masy) była ponad pięciokrotnie razy większa w porównaniu z frakcją ciekłą uzyskaną z separacji pofermentu. Zbliżone zawartości fosforu we frakcji stałej i ciekłej zgłaszali m.in. Fanguero i in. (2012) oraz Jørgensen i Stoumann-Jensen (2009). Również Möller i in. (2010) podkreślali w swoich badaniach, że fosfor po separacji pofermentu jest w większości akumulowany w jego frakcji stałej. Bauer i in. (2009) stwierdzili, że ponad 60 % związków fosforu było w stałej frakcji pofermentu, przy czym ponad 80 % z tej puli fosforu występowała w związkach w postaci krystalicznej (głównie Ca-P lub Mg-P) lub była zaadsorbowana na zawieszynie.



Rys. 1.7. Przemiany związków fosforu w komorze fermentacyjnej
 (opracowanie autorskie)

Fischmann (2012) podkreśla, że zmienne zawartości fosforu we frakcji stałej pofermentu wynikają nie tylko z charakterystyki substratu wejściowego, ale również od zastosowanej technologii separacji. Np. Dou i in. (2000), Møller i in. (2002), Hjorth i in. (2010) oraz Bachmann i in. (2016) uważają, że zastosowanie pras śrubowych do mechanicznego rozdziału pofermentu są przyczyną niższej efektywności separacji fosforu we frakcji stałej w porównaniu z innymi technologiami.

Z najnowszych badań wynika, że frakcja stała pofermentu stanowi bogaty w fosfor nawóz, jednak jest bardzo mało danych dotyczących udziału związków fosforu w formie labilnej i biodostępnej dla roślin w poszczególnych frakcjach pofermentu. Ponadto opublikowane wyniki badań związane z transformacją związków fosforu dotyczą analizy wąskiej grupy odpadów, a mianowicie odchodów i odpadów zwierzęcych lub z sektora przemysłu spożywczego (odpady mleczarskie) (Arthurson, 2009; Nkoa, 2014; Bachmann i in., 2016). Dlatego, że dotychczas do produkcji biogazu w większości instalacji biogazowych najczęściej stosowano współfermentację odchodów zwierzęcych (jako podstawowy substrat) z roślinami energetycznymi. Inne

wykorzystywane substraty, to produkty uboczne z rzeźni, odpady spożywcze i bioodpady z prywatnych gospodarstw domowych.

Informacje, które pozwalają ocenić rolę pofermentu, jako wtórnego źródła składników odżywczych jest zawartość biologicznie dostępnego fosforu w pofermencie. W celu określenia zawartości biodostępnej formy fosforu, stosuje się analizę specjacyjną, która ma na celu określenie formy fosforu występującego jako fosfor nieorganiczny lub w związkach nieorganicznych, jako fosfor bioprzyswajalny lub biologicznie niedostępny (Tuszyńska i in., 2013). Do najczęściej stosowanych metod specjacji związków fosforu zaliczyć można metodę BCR, metodę Williamsa, metodę Goltermana, metodę Psennera i metodę SMT (Pardo i in., 1998; Golterman, 1996; Williams i in., 1967 i 1980).

Fracje fosforu są zwykle podzielone na kategorie w zależności od ich ekstrakcji w określonych warunkach i przy użyciu odpowiednich związków chemicznych. Np. do form fosforu nieorganicznego zalicza się fosfor związany z: (i) tlenkami żelaza, glinu i manganu; (ii) z węglanami, (iii) z wapniem jako apatyt lub z magnezem jako struwit. Podczas, gdy frakcja organiczna została podzielona na fosfor w połączeniach z nietrwałymi substancjami organicznymi; jako fosfor związany z kwasem huminowym i fulwowym lub fosfor w estrach fosforanowych i w fosfonianach.

Fracjonowanie związków fosforu często stosowane jest do oceny rozpuszczalności fosforu. Np. rozpuszczalność fosforu w pofermencie może ulec obniżeniu z powodu tworzenia się podczas fermentacji nieorganicznych form fosforu - struwitu lub hydroksyapatytu (Field i in., 1984; Güngör i in., 2007). Inne badania wskazują, że w tej postaci związki fosforu są intensywniej bioprzyswajalne przez rośliny uprawne (Loria i Sawyer, 2005; Bachmann i in., 2011). Również Dou i in. (2000), Sharpley i Moyer (2000), Ajiboye i in. (2004), Güngör i Karthikeyan (2005), Ajiboye i Akrinremi (2007), Kruse i in. (2010) oraz Bachmann i in. (2016) wykorzystali metodę analizy specjacyjnej fosforu do oceny jego udziału w biodostępnej formie na podstawie jego rozpuszczalności w oborniku świńskim, oborniku bydłowym, gnojowicy, kurzeńcu i produktach ubocznych powstałych z ich fermentacji. U Bachmann i in. (2016) podobnie jak u Turnera i Leytema (2004),

Ajiboye'a i Akrinremi (2007) oraz Kruse'a i in. (2010) największy udział w fosforze nieorganicznym stanowił hydroksyapatyt, struwit oraz sole kwasu fitynowego. Lin i in. (2015) wykazali, że poferment z współfermentacji odchodów trzody chlewnej i odpadów zielonych wykazał takie same właściwości nawozowe, jak w przypadku wysoko rozpuszczalnego mineralnego nawozu.

Bachmann i in. (2016) badali próbki pofermentów pochodzące z dwóch biogazowni rolniczych. Z pierwszej biogazowni do badań pobrano poferment z fermentacji odpadów z przemysłu mlecznego i kiszonki kukurydzianej w proporcjach 57 : 43 %, z drugiej biogazowni - poferment z współfermentacji odpadów zielonych (kiszonki kukurydzianej - 87 %; kiszonki ze zbóż - 9 % i kiszonki z traw - 4 %). Na podstawie uzyskanych wyników badań autorzy wykazali, że w analizowanych pofermentach dominował fosfor w formie mineralnej. Fosfor w formie organicznej stanowił jedynie od 5 do 18 % w odniesieniu do fosforu ogólnego, przy czym jego udział był niższy w pofermencie pochodzącym z biogazowni, w której fermentowano odpady z przemysłu mleczarskiego. Zbliżoną zawartość fosforu organicznego w pofermencie pochodzącym z fermentacji odpadów z przemysłu mleczarskiego uzyskali Dou i in. (2000). Bachmann i in. (2016) po separacji na frakcję stałą i ciekłą analizowanych pofermentów stwierdzili istotnie niższą zawartość fosforu organicznego we frakcji stałej (tylko od 5 do 7 % w fosforze ogólnym), podczas, gdy we frakcji ciekłej aż od 13 do 14 %. Uzyskane wyniki autorzy tłumaczyli bardzo małym rozmiarem cząstek związków organicznych, które podczas separacji pofermentu pozostają we frakcji ciekłej.

Gerritse i Vriesem (1984), którzy badaniu poddali gnojowicę świńską i uzyskany poferment, wykazali, że większość fosforu występowała w formie nieorganicznej - w gnojowicy w około 90 %, zaś w pofermencie w 86 %. Wg autorów proces fermentacji nie miał wpływu na transformację związków fosforu. Podobne wnioski można znaleźć w innych publikacjach (Barnett, 1994; Dou i in., 2000, Sharpley i Moyer, 2000). Jeśli chodzi o wpływ fermentacji na biodostępność fosforu, zdania są bardzo podzielone. Niektórzy naukowcy twierdzą, że w pofermencie występuje większa zawartość fosforu biodostępnego dla roślin w porównaniu z substratem wejściowym kierowanym do instalacji biogazowych, jakim jest np. obornik

świński, gnojowica bydłęca czy odchody z farm drobiu (Massé i in., 2007; Möller i Müller, 2012). Podczas gdy inni autorzy są przeciwnego zdania (Christensen i in., 2009; Hjorth i in., 2010; Burton i Turner, 2003; Burton, 2010). Na podstawie większości analiz wykazano, że struwit i hydroksyapatyt są powszechnie obecne w odchodach trzody chlewnej (Pagliari, 2014). Gnojowica bydłęca zawiera również szereg minerałów fosforanowych; np. struwit i CaHPO_4 (Güngör i Karthikeyan, 2008). Wg Pagliariego i Laborskiego (2012) odchody drobiowe zawierają również znaczne ilości struwitu.

1.5. Metody usuwania i odzysku fosforu z produktów ubocznych fermentacji

Tematyka badawcza związana z przeróbką pofermentu z biogazowni rolniczych jest w znacznym stopniu skoncentrowana na opracowywaniu technik związanych z obniżeniem jego objętości oraz z eliminacją zapachów i patogenów lub na wykorzystaniu pofermentu w energetyce (jako biopaliwo). Niewiele pozycji literaturowych odnosi się do usuwania lub odzysku fosforu z odpadów generowanych w biogazowniach rolniczych. Ponadto opublikowane wyniki badań związane z recyklingiem fosforu dotyczą analizy jedynie wąskiej grupy odpadów, a mianowicie odchodów i odpadów zwierzęcych, odpadów z przemysłu mleczarskiego lub uzyskanego podczas ich fermentacji pofermentu. Brak jest natomiast doniesień literaturowych dotyczących innych grup odpadów pochodzenia rolno-spożywczego.

Usuwanie związków fosforu

Do komercyjnych metod stosowanych do usuwania związków fosforu z pofermentu lub frakcji ciekłej zaliczyć można chemiczne metody strącania wykorzystujące procesy koagulacji i flokulacji. Chemiczne strącanie fosforanów prowadzi się z zastosowaniem soli żelaza lub glinu. Zazwyczaj stosuje się siarczan lub chlorek żelaza (III) oraz siarczan glinu (III). Dodatkowo koagulacja przyczynia się do usunięcia materii organicznej występującej w formie koloidalnej oraz innych cząstek

(Duan i Gregory, 2003). Usuwanie związków fosforu w procesie koagulacji ma tym większe znaczenie, ponieważ doniesienia literaturowe dowodzą, że większość fosforu obecnego w pofermencie (z fermentacji odchodów zwierzęcych) występuje w formie koloidalnej (Rodriguez i in., 2005).

W badaniach przeprowadzonych przez Meers i in. (2006) porównywano wydajność procesu koagulacji z zastosowaniem FeCl_3 , FeCl_2 , FeClSO_4 i roztworów glinianu sodu w odniesieniu do usuwania fosforu z pofermentu otrzymanego z fermentacji odchodów płynnych trzody chlewnej. Wartość stężenia fosforu w pofermencie wynosiła 322 mg/L. Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy wykazali, że najbardziej skutecznie usuwany był fosfor podczas dozowania FeCl_3 – osiągnięto 95 % skuteczność przy proporcji molowej Fe : P wynoszącej 1,57. Wg Barrowa i in. (1997) by osiągnąć wysoką efektywność usuwania związków fosforu z gnojowicy (ponad 95 %) należało przyjąć taką dawkę soli żelaza lub glinu, aby iloraz molowy tych metali do fosforu wyniósł 3 : 1 - w przypadku stosowania soli żelaza i 2 : 1 dla soli glinu. De Busk i in. (2008) analizowali wpływ różnych koagulantów na skuteczność usuwania związków fosforu z płynnego obornika zwierzęcego. Badaniom poddano chlorek i siarczan żelaza oraz chlorek i siarczan glinu. W przypadku chlorku i siarczanu żelaza należy przyjąć zbliżoną dawkę tych koagulantów, tj. 600 mg/L, by osiągnąć efektywność usuwania związków fosforu na poziomie 90 %. Natomiast zastosowanie soli glinu dało lepszy efekt. Dawka 300 mg/L zarówno siarczanu lub chlorku glinu wystarczyła, by w 90 % usunąć fosfor.

Usuwanie związków fosforu z odcieków pofermentacyjnych może być również prowadzone na drodze mikrobiologicznej z podwyższonym usuwaniem związków biogennych, np. w układach EBNR (w jęz. *Enhanced Biological Nutrient Removal*). Proces ten jest opisywany jako cykliczna, naprzemienna hodowla osadu czynnego w warunkach beztlenowych i tlenowych. Proces wzmożonego biologicznego usuwania fosforu wykorzystuje zdolność bakterii PAO (w jęz. *ang. Polyphosphate Accumulating Organisms*) do nadmiarowego gromadzenia fosforanów w komórkach w postaci ziaren polifosforanowych. W układach EBNR występują dwa typy bakterii akumulujących fosforany: i) pierwszy typ mikroorganizmów, które potrafią tylko wykorzystywać tlen

jako akceptor elektronów oraz ii) drugi typ mikroorganizmów, które mogą wykorzystywać zarówno tlen jak i azotany jako akceptor elektronów (Kern-Jespersen i Henze, 1993; Tuszyńska i in., 2018). Hu i in. (2002) wskazali trzeci typ mikroorganizmów, dla których oprócz tlenu i azotanów akceptorem elektronów mogą być również azoty. W warunkach beztlenowych bakterie heterotroficzne akumulujące polifosforany pobierają rozpuszczoną w odciekach materię organiczną i przekształcają ją w substancję zapasową w postaci kwasu poli- β -hydroksymasłowego (PHB). Odbywa się to kosztem energii uwalnianej w czasie hydrolizy polifosforanów, co wiąże się z uwalnianiem fosforanów do odcieków. W fazie beztlenowej stężenie fosforu w odciekach rośnie. W warunkach tlenowych nagromadzony wewnątrz komórek PHB wykorzystywany jest przez bakterie jako źródło węgla i energii, z której część jest wykorzystywana do podtrzymania procesów życiowych oraz syntezy nowej biomasy bakterii. Nadmiar uzyskanej energii zużywany jest na pobór fosforanów w celu odbudowy wewnątrzkomórkowych złogów polifosforanów, a także na syntezę glikogenu. Intensywność tego procesu jest tak znaczna, że sumaryczna ilość fosforanów pobieranych przez bakterie jest większa, niż została wydzielona w fazie beztlenowej. Wynikająca stąd różnica decyduje o efektywności usuwania fosforu (Klimiuk i Łebkowska, 2003). Jednym z ograniczeń dla prawidłowego przebiegu procesu EBNR jest niewystarczająca ilość źródła węgla lub relatywnie niski iloraz ChZT : P. Wg Berneta i Béline (2009) świeży lub poddany fermentacji obornik zwierzęcy zwykle zawiera wysoką zawartość łatwo biodegradowalnych związków organicznych, dlatego też może on stanowić zewnętrzne źródło węgla dla bakterii PAO. Oznacza to, że EBNR może być alternatywną metodą w usuwaniu fosforu z gnojowicy. Efektywne usuwanie fosforanów (95 %), azotu (88 - 93 %) i materii organicznej wyrażonej w ChZT (93 %) z frakcji ciekłej gnojowicy świńskiej uzyskali Bortone i in. (1992) wykorzystując w tym celu reaktor SBR z podwyższonym usuwaniem związków biogenych. W innych badaniach poddano oczyszczaniu ścieki z przemysłu mleczarskiego w reaktorze SBR (Ahn i in., 2009). Autorzy ci również uzyskali wysoką skuteczność usuwania związków fosforu - z wartości początkowej 44,6 do poniżej 1 mgP/L w oczyszczonych ściekach.

Odzysk związków fosforu

Technologia krystalizacji opracowana została dla oczyszczalni ścieków, tak aby z jednej strony dodatkowo zmniejszyć ładunek fosforu odprowadzanego ze ściekami, zaś z drugiej strony wytworzyć wartościowy i zrównoważony produkt końcowy jakim jest fosforan magnezowo-amonowy (struwit, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) (Morse i in., 1998). Struwit jest mineralną substancją krystaliczną o równomolowym stężeniu jonów magnezu, amonowych i fosforanowych i może być doskonałym nawozem, charakteryzującym się powolnym uwalnianiem, który ma wiele potencjalnych zastosowań w rolnictwie i ogrodnictwie. Technologie odzysku fosforu z odcieków w oczyszczalniach ścieków są przedmiotem wielu badań, a niektóre rozwiązania doczekały się wdrożeń. Przykłady rozwiązań w skali technicznej stanowią m.in. AirPrex, Struvia, PEARL, PHOSPAQ oraz w skali pilotowej: technologie Githorn, Budenheim i Stuttgarska (tabela 1.6.). Obecnie w krajach Unii Europejskiej funkcjonuje 35 technologii wytrącania struwitu na terenie oczyszczalni ścieków (z czego najwięcej jest w Holandii - 14 obiektów, w Niemczech – 12 obiektów, i w Belgii – 5 obiektów) a ich łączna produkcja w roku 2016 wynosiła 28 tys. ton (European Sustainable Phosphorus Platform) (tabela 1.6.).

W ostatnich latach technologia wytrącania struwitu z odchodów zwierzęcych i odpadów pofermentacyjnych również wzbudza intensywne zainteresowanie jako jeden ze sposobów usuwania i odzysku fosforu (Moody i in., 2009; Yetilmeszooy i Sapci-Zengin, 2009; Fernandes i in., 2012; Huchzermeier i Tao, 2012). Np. w przypadku odzysku fosforu z gnojowicy cielęcej pracują już instalacje pilotowe. Instalacja w Putten (Holandia) przerabia 100 tys. m³ rocznie ścieków bydlęcych. Wytwarza się w niej struwit. W Peer (Belgia) pracuje natomiast instalacja wytwarzająca struwit z gnojowicy świńskiej. Zdolność przerobowa tej instalacji to 15 tys. ton gnojowicy rocznie, przy wydajności 100 kg struwitu z 1 tony pomiotu. Zawartość fosforu w pomiotach wytwarzanych w fermach drobiu wynosi od 3,0 do 5,5 % suchej masy, jednakże jak dotąd nie opracowano technologii jego odzysku. W Holandii i Belgii prowadzone są prace nad możliwością wykorzystania gnojowicy drobiowej z kurzych ferm jako źródła fosforu i produkcji energii.

Tabela 1.6. Instalacje odzysku fosforu z odcieków pofermentacyjnych
(European Sustainable Phosphorus Platform)

Technologia	Liczba obiektów	Lokalizacja	Produkt
AirPrex®	9	Niemcy, Holandia, Chiny, USA	Struwit
ANPHOS (Colsen)	6	Holandia, Włochy	Struwit
Crystalactor®	1	Chiny	Struwit
EloPhos®	1	Niemcy	Struwit
EXTRAPHOS (Budenheim)	1	Niemcy	Struwit/Hydroksyapatyt
Gifhorn	1	Niemcy	Struwit/Hydroksyapatyt
Hitachi-Zosen (Unitika)	2	Japonia	Struwit
J-Oil	1	Japonia	Hydroksyapatyt
JSA	1	Japonia	Hydroksyapatyt
KURITA	1	Japonia	Struwit
Kyowa Hakko	1	Japonia	Hydroksyapatyt
Multiform™	4	USA	Struwit
NASKEO	1	Francja	Struwit
NuReSys	9	Belgia, Holandia, Niemcy	Struwit
PEARL® (OSTARA)	14	USA, Wielka Brytania, Holandia, Hiszpania	Struwit (Crystal Green)
PHORWater	1	Hiszpania	Struwit
PHOSPAQ™	4	Holandia, Wielka Brytania	Struwit
PhosphoGREEN (SUEZ)	3	Dania	Struwit
REPHOS® (NuReSys)	1	Niemcy	Struwit
STRUVIA™	1	Dania	Struwit
Stuttgart	1	Niemcy	Struwit
Swing	1	Japonia	Struwit

Wytrącanie struwitu zależy od wielu parametrów, ale do najważniejszych zaliczyć należy: pH, temperaturę, iloraz molowy Mg : P, czas reakcji oraz obecność zanieczyszczeń i innych jonów w roztworze (np. zawiesiny, jonów wapnia). W tabeli 1.7. podano optymalne parametry do wytrącania struwitu.

Struwit jest wysoce rozpuszczalny w roztworze kwaśnym i wysoce nierozpuszczalny w środowisku zasadowym (Matynia i in., 2006; Ariyanto i in., 2014). Zatem jego wytrącanie można kontrolować przez regulację odczynu oraz przesylenie, gdyż aktywność jonów NH_4^+ i PO_4^{3-} zależy od pH (Rahman i in., 2014;

Ariyanto i in., 2014). W literaturze można spotkać się z licznymi badaniami, które dotyczą wpływu pH na skuteczność wytrącania struwitu (Stratful i in., 2001; Adnan i in., 2003; Song i in., 2007; Carballa i in., 2009; Le Corre i in., 2009; Ronteltap i in., 2010; Mehta i Batstone, 2013; Capdevielle i in., 2013; Rahman i in., 2014; Moulessehoul i in., 2017; Agrawal i in., 2018; Tansel i in., 2018). Podany w literaturze zakres pH, w którym następuje wytrącanie struwitu zmienia się od 5,3 do 11,0 (Babic-Ivancic i in., 2002; Celen i in., 2007; Ali i Schneider, 2008; Carballa i in., 2009; Negrea i in., 2010; He i in., 2013, Rahman i in., 2014, Agrawal i in., 2018). Według Hermassiego i in. (2018) optymalny odczyn dla wytrącania struwitu powinien wynosić 9,5, natomiast optymalny zakres pH dla osiągnięcia maksymalnego odzysku jonów amonowych może zmieniać się od 4,0 do 8,5. Autorzy sugerują zatem, by zapewnić efektywne wytrącanie struwitu z odcieków pofermentacyjnych, pH powinno być utrzymywane na poziomie od 8,2 do 8,6. Wg Zenga i Liego (2006a i 2006b) minimalna wartość pH wymagana do efektywnego wytrącania struwitu z pofermentu (uzyskanego z fermentacji odchodów bydłowych) powinna wynosić 8,0, zaś optymalne pH mieści się w zakresie 8,5 - 9,5. Miles i Ellis (2001) podali, że optymalne pH do wytrącania struwitu w pofermencie (z fermentacji odchodów trzody chlewnej) wynosi 9,5. Doświadczenia z zastosowaniem odcieków pochodzących z lagun, w których magazynowana była gnojowica świńska wykazały, że najwięcej wytrącono struwitu, gdy pH odcieków wzrosło do 9,25 (Nelson i in., 2003). Burns i in. (2003) wykazali, że 96 - 98 % jonów fosforanowych usunięto z gnojowicy świńskiej przy pH = 8,6 po 10-minutowym czasie reakcji i wspomaganii procesu dozowaniem $MgCl_2$.

W wielu badaniach wykazano znaczenie stosunku molowego jonów Mg^{2+} , NH_4^+ i PO_4^{3-} w tworzeniu struwitu i wskazywano, że stosunek ten należy określić eksperymentalnie, aby zapewnić maksymalne wytrącanie kryształów struwitu (Nelson i in., 2003; Uysal i in., 2010). Niektórzy autorzy twierdzą, że struwit można odzyskać do 97 % przy korzystnym stężeniu jonów magnezowych. Najbardziej korzystna wartość ilorazu P : Mg wynosiła 1 : 1,05, ale w skali technicznej powinien być ogólnie utrzymywany na poziomie od 1 : 1,1 do 1 : 1,6. Zaś iloraz P : N musi wynosić co najmniej 1 : 1 (Cieślik i Konieczka, 2017). Stężenie jonów fosforanowych w odchodach zwierzęcych jest zwykle znacznie wyższe niż stężenie jonów magnezu, ale

znacznie niższe niż w przypadku azotu amonowego, co powoduje, że deficyt jonów magnezu jest czynnikiem ograniczającym wytrącanie struwitu. Zeng i Li (2006a i 2006b) uzyskali jedynie 20 - 30 % odzysk fosforu (w struwicie i hydroksyapatycie) z odcieków pochodzących z przefermentowanych odchodów bydłych dla początkowych wartości stężeń jonów magnezu i wapnia w odciekach. Natomiast 80 % efektywność odzysku fosforu osiągnięto po dodaniu soli magnezu podwyższając tym samym wartość ilorazu Mg : P do 1,1.

Odzyskiwanie fosforu w postaci struwitu z surowych odchodów zwierzęcych było przedmiotem wielu badań. Jednak tylko nieliczne prace dotyczą tematyki odzysku fosforu z frakcji ciekłej pofermentu. Moody i in. (2009) stwierdzili, że fermentacja gnojowicy świńskiej przyczyniła się do wzrostu stężenia ortofosforanów w pofermencie o 25 % (z 1,26 do 1,59 g/L), zaś jonów magnezowych o 254 % (z 88,3 do 313,3 mg/L), co wskazuje, że fermentacja beztlenowa nie ma znaczącego wpływu na uwalnianie fosforanów, ale znacznie przyczynia się do wzrostu stężenia jonów Mg^{2+} . To z kolei oznacza niższe dawki zewnętrznego źródła magnezu, co w konsekwencji przekłada się na niższe koszty związane z produkcją struwitu.

Literatura dostarcza sprzecznych informacji na temat wpływu temperatury na krystalizację struwitu. Chociaż temperatura ma mniejszy wpływ na strącanie struwitu w porównaniu z innymi parametrami układu, takimi jak pH i przesylenie, może jednak przyczynić się do jego rozpuszczenia (Celen i in. 2007; Ariyanto i in., 2014; Galbraith i Schneider, 2014; Salsabili i in. 2014; Ye i in., 2014; Agrawal i in., 2018). Crutchik i Garrido (2016) posługując się wskaźnikami kinetycznymi i termodynamicznymi dla warunków krystalizacji struwitu opracowali model do oceny danych eksperymentalnych. Krystalizacja struwitu następowała według modelu kinetycznego pierwszego rzędu w odniesieniu do względnego przesylenia, a ilościowy produkt rozpuszczalności struwitu wzrastał wraz z temperaturą. Według Crutchika i Garrido (2016) w wysokich temperaturach rozpuszczanie struwitu jest bardziej intensywne niż jego wytrącanie i szybciej ulega rozpuszczeniu w temperaturze 35 °C niż w temperaturze 25 °C. Podobnie Ronteltap i in. (2010) oraz Tansel i in. (2018) wykazali, że rozpuszczalność struwitu była proporcjonalna do wzrostu temperatury. Natomiast Bhuiyan i in. (2007) oraz Hanhoun i in. (2013) zauważyli, że owszem rozpuszczalność

struwitu wzrastała wraz z temperaturą do 35 °C. Jednak wraz z jej dalszym wzrostem rozpuszczalność uległa gwałtownemu obniżeniu. Capdevielle i in. (2013) wykazali również spadek wytrącania struwitu w odciekach z 80 do 50 %, gdy temperatura wzrosła z 5 do 35 °C. W wysokiej temperaturze zdaniem autorów stała dysocjacji $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ zmniejsza faworyzowanie amoniaku i w konsekwencji jego ulatnianie. Dlatego przesyconie struwitu ulega obniżeniu, a obecne w roztworze wolne jony fosforanowe wytrącają się w postaci fosforanu wapnia. Natomiast Celen i Turker (2001) są zdania, że temperatura odcieków (w zakresie 25 - 40 °C) nie wpływa na rozpuszczalność struwitu. Escudero i in. (2015) zaobserwowali, że bardziej efektywny proces wytrącania struwitu zachodził w zakresie temperatur, w którym zwykle działają systemy oczyszczania ścieków.

Ohlinger i in. (2000) podali, że skuteczność wytrącania struwitu osiągnięto na poziomie 80 %, gdy czas reakcji wyniósł 60 minut. Laridi i in. (2004) testowali reaktor wsadowy w obiekcie pilotowym dozując gnojowicę świńską. Autorzy przy zbliżonym czasie reakcji (60 min.) osiągnęli wyższe usuwanie jonów fosforanowych z odcieków (99 %). Suzuki i in. (2002, 2005 i 2007) w pilotowej oczyszczalni w Japonii oczyszczającej gnojowicę świńską uzyskali 65 % efektywność usuwania jonów fosforanowych, 51 % magnezowych i 34 % wapniowych ze ścieków, gdy czas reakcji wyniósł 4 godziny. Natomiast u Celena i Turkera (2001) oraz Celena (2006) wytrącanie struwitu zachodziło bardzo szybko. Autorzy zaobserwowali kryształki struwitu już po kilku minutach od podania związku magnezu do ścieków. Również Uludag-Demirer i Othman (2009) zaobserwowali wytrącanie struwitu już po 5 minutach od podania zewnętrznego źródła magnezu. Według Yetilmezsoy'ego i in. (2017) struwit w odciekach wytrącał się najefektywniej, gdy $\text{Mg} : \text{N} : \text{P}$ utrzymywano w proporcji molowej 1,2 : 1 : 1, wartość $\text{pH} = 9,0$ a całkowity czas mieszania wyniósł 15 minut.

Obecność zanieczyszczeń w roztworze może hamować wytrącanie struwitu jak również mieć wpływ na rozmiar tworzących się kryształów (Ariyanto i in., 2014). Taddeo i in. (2018) określili, w jaki sposób np. obecność zawiesiny w odciekach pofermentacyjnych wpływa na proces powstawania struwitu. Skuteczność krystalizacji i obecność struwitu w wytrąconym osadzie były odwrotnie proporcjonalne do stężenia

zawiesiny. Jeżeli stężenie zawiesiny w odciekach było na poziomie 0,8 g/L, wydajność krystalizacji i zawartość struwitu w osadzie wynosiły odpowiednio: 94 i 76 %. Natomiast, gdy stężenie zawiesiny w odciekach było 7-krotnie wyższe, krystalizacja i obecność struwitu w wytrąconym osadzie uległy obniżeniu (wynosiły odpowiednio 61 i 48 %).

Obecność i stężenie innych pierwiastków w odciekach również miała wpływ na dynamikę oddziaływań i stan skupienia jonów. Np. jony amonowe mogą zostać zastąpione jonami Rb^+ i Cs^+ , a jony magnezowe przez jony np. Ca^{2+} , Zn^{2+} lub Cd^{2+} w zależności od ich dostępności. W rezultacie tworzą się kryształy, które wyglądem są bardzo zbliżone do struwitu, lecz różnią się składem pierwiastkowym (Pysiak i in., 1993; Yang i Sun, 2004; Cahil i in., 2008; Ravikumar i in., 2010; Yang H. i in., 2011, 2014; Yan i Shih, 2016; Tansel, 2018). Wilsenach i in. (2006) oraz Uysal i in. (2009 i 2010) zaobserwowali, że struwit potasowy ($KMgPO_4 \cdot 6H_2O$) może wytrącić się w przefermentowanych odchodach zwierzęcych. Zdaniem Le Corre i in. (2007) oraz Barbosa i in. (2016) obecność jonów wapnia i jonów węglanowych w odciekach pofermentacyjnych ma wpływ na szybkość krystalizacji struwitu. Obecność jonów wapnia w odciekach, który jest jednym z najczęściej spotykanych kationów w odchodach zwierzęcych i pofermentacji, może prowadzić również do powstawania innych związków, na przykład hydroksyapatytu ($Ca_5(PO_4)_3OH$) (Burns i in., 2003). Ponadto w roztworach może wytrącić się magnezyt ($MgCO_3$), dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) lub huntit ($CaMg_3(CO_3)_4$) (Uludag-Demirer i in., 2009; Zeng i Li, 2006). Kabdasli i in. (2004 i 2006) stwierdzili, że obecność jonów sodu, wapnia, siarczanów i węglanów ma wpływ na czas indukcji kryształów struwitu, ich morfologię i wielkość. Ponadto może również wystąpić współstrącanie fosforanów magnezu (Doyle i in., 2000; Doyle i Parsons, 2002; Ronteltap i in., 2007), szczególnie w odciekach o wysokim stężeniu węglanów (Song i in., 2007), co może spowolnić łączenie się fosforanów w struwicie (Uysal i in., 2010). Obecne w roztworze jony wapnia konkurują z jonami magnezu w reakcji z fosforem i mogą hamować proces wytrącania struwitu z powodu współstrącania fosforanu wapnia. Gdy udział molowy $Ca^{2+} : Mg^{2+}$ jest wysoki (powyżej 1), znaczna obecność jonów fosforanowych w roztworze jest wytrącana w postaci fosforanu wapnia (Le Corre i in., 2005; Song i in., 2007; Uysal i in., 2010;

Ping i in., 2016; Taddeo i in., 2016; Taddeo i in., 2018). Obecność jonów wapnia w ciągłym procesie krystalizacji struwitu wykazała jego niższą jednorodność i mniejszą wielkość kryształów (Hutnik i in., 2011). Yigit i Mazlum (2007) oraz Rahman i in. (2014) są zdania, że obecność Ca^{2+} w roztworze o pH powyżej 9,5 przyczynia się do zwiększenia ilości zanieczyszczeń takich jak Ca_3PO_4 i CaHPO_4 . Uysal i in. (2010) zaobserwowali, że wzrost udziału molowego Mg : Ca z 1 do 1,5 powodował wzrost stężenia jonów Ca^{2+} w roztworze z około 9 do 47 mg/L. Jaffer i in. (2002) wykazali, że fosfor był wytrącany w struwicie tylko wtedy, gdy wartość ilorazu Ca : była poniżej 1. Podobnego zdania są Le Corre i in. (2005) oraz Moerman i in. (2009), którzy przeprowadzili testy krystalizacji struwitu w obiekcie pilotowym z wykorzystaniem odcieków pochodzących z zakładów przetwórstwa ziemniaków. Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy wykazali, że wysoki udział molowy jonów Ca^{2+} do jonów PO_4^{3-} (wynoszący $1,25 \pm 0,11$) miał negatywny wpływ na wytrącanie struwitu. Pastor i in. (2008a) zaobserwowali również negatywny wpływ jonów Ca^{2+} - w roztworze o wysokim stosunku molowym $\text{Ca}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} = 2,34$ tylko 35 % usuniętego fosforu wytrącono w formie struwitu, podczas gdy z roztworu o niskim stosunku $\text{Ca}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} = 0,37$ aż 73 %. Le Corre i in. (2005) zaobserwowali, gdy udział molowy $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+}$ wynosił od 0,5 do 1,0 wytrącanie czystego struwitu. Natomiast iloraz molowy $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+}$ wykluczał niemal całkowicie tworzenie krystalicznego struwitu. Ye i in. (2018) zastosowali wodę morską jako źródło magnezu do wytrącania struwitu z frakcji płynnej odchodów zwierzęcych. Autorzy wykazali, że obecność jonów Ca^{2+} w wodzie morskiej powodowała współwytrącanie fosforanu wapnia.

Natomiast Battistoni i in. (2000) są zdania, że obecność jonów wapnia w roztworze przyspiesza tworzenie struwitu, ale tylko przy niskich wartościach pH. Matsumiya i in. (2000) zalecają iloraz molowy Mg : P > 1,5, aby osiągnąć ponad 70 % zawartość struwitu w wytrąconym osadzie. Jaffer i in. (2002) zalecają udział molowy magnezu do fosforu 1,3 : 1, aby zapewnić strącanie struwitu i jednocześnie ograniczyć wytrącanie hydroksyapatytu. Musvoto i in. (2000) zalecają aby udział molowy $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+}$ nie był wyższy od 0,6 w celu zapewnienia wytrącania z roztworu tylko struwitu. Capdevielle i in. (2013) uzyskali ponad 90 % usunięcie fosforu w formie kryształów struwitu, gdy udział molowy Ca : Mg wyniósł 1 : 2,25 i udział molowy N : P = 3 : 1

przy szybkości mieszania od 45 do 90 obr./min. w temperaturze poniżej 20 °C. Autorzy wykazali również, że zawartość fosforu w czystym struwicie wzrosła z 20 do 90 % wraz ze wzrostem ilorazu molowego N : P z 1 do 3.

Tabela 1.7. Optymalne warunki do wytrącania struwitu - zestawienie na podstawie przeglądu piśmiennictwa

Parametr	Zakres	Najczęściej prezentowana w literaturze optymalna wartość	Literatura
pH	5,3 - 11,5	8 - 9	Ohlinger i in. (2000); Nelson i in. (2003); Uludag-Demirer i Othman (2009); Battistoni i in. (2001); Munch i Barr (2001); Battistoni i in. (2002); Abma i in. (2010); Moulessehoul i in. (2017); Cieślík i Konieczka (2016); Ye i in. (2014); Tansel i in. (2018); Fattah i in. (2008); Yan i Shih (2016); Le Corre i in. (2007); Quintana i in. (2008); Cho i in. (2009); Kim i in. (2004); Adnan i in. (2003); Pastor i in. (2010); Marti i in. (2010)
Temperatura, °C	20 - 47	20 - 30	Tansel i in. (2018); Ye i in. (2014); Moulessehoul i in. (2017); Zhang i in. (2016); Fang i in. (2016); Bhuiyan (2007)
Intensywność mieszania, obr./min.	30 - 300	100 - 250	Ye i in. (2014); Zhang i in. (2016); Fang i in. (2016); Moulessehoul i in. (2017); Abe (1995)
Czas reakcji, min.	15 - 240	60 - 120	Ye i in. (2014); Munch i Barr (2001); Ohlinger i in., (2000); Celen i Türker (2001)
Iloraz molowy Mg : P	1,1:1 - 2:1	1,1:1 - 1,2:1	Huang i in. (2015); Le Corre i in. (2007) i (2009); Zhang i in. (2009); Hutnik i in. (2013a i 2013b); Kozik i in. (2011); Munch i Barr (2001)
Iloraz molowy N : P	1:1 - 3:1	1:1	Rahman (2014); Kim i in. (2007); Huang i in. (2014); Le Corre i in. (2007) i (2009); Zhang i in. (2009); Hutnik i in. (2013a i 2013b); Kozik i in. (2011); Munch i Barr (2001)
Iloraz molowy Ca : Mg	poniżej 1,5:1	poniżej 1	Yan i Shih (2016); Tansel i in. (2018)

Fitoremediacja jest często określana jako "zielona technologia". Wymaga niewielkich nakładów finansowych na jej wdrożenie i realizację w porównaniu z klasycznymi metodami fizyczno-chemicznymi. W technologii tej wykorzystuje się zdolność roślin wyższych do pobierania zanieczyszczeń przez system korzeniowy i ich późniejszą translokację do organów nadziemnych. Dodatkowo proces ten prowadzi do efektywnego oczyszczenia skażonej matrycy bez znacznego obniżenia jej właściwości biologicznych. Niestety jest to metoda dość długotrwała (może trwać nawet do 20 lat podczas oczyszczania bardzo skażonych gleb). Problemem może okazać się również ograniczona fitoprzyswajalność nagromadzonych w glebie zanieczyszczeń (Kacprzak, 2007; Karczewska, 2008). Charakterystyczne zalety tej technologii sprawiły, że oczyszczalnie z zasiedloną roślinnością wodolubną są coraz częściej stosowane do usuwania i odzysku związków biogenych z frakcji ciekłej pofermentów rolniczych (Jimenez-Perez i in., 2004) ale również herbicydów (Knuteson i in., 2002), metali ciężkich (Padmavathiamma i Li, 2007) i antybiotyków (Gujarathi i in., 2005).

W ostatnich latach zaobserwowano wzmożone zainteresowanie również hodowlą glonów. Np. w skali technicznej pojawiły się już pierwsze zintegrowane technologie produkcji biopaliw i odzysku składników odżywczych ze strumienia odcieków z udziałem biomasy glonowej. Wykorzystanie odcieków pofermentacyjnych do uprawy glonów, a następnie zastosowanie glonów jako substratu do produkcji biogazu, stanowi interesujące podejście do produkcji bioenergii w zamkniętym obiegu (Prajapati i in., 2014). Np. poferment otrzymany z fermentacji gnojowicy świńskiej okazał się dobrym podłożem dla wzrostu glonów (Jimenez-Perez i in., 2004; Wang i in., 2010a i 2010b; Levine i in., 2011). Mikroalgi i makroalgi charakteryzujące się szybkim potencjałem wzrostu mogą stanowić ważny surowiec do produkcji biopaliw i cenną biomasę w pozyskiwaniu składników odżywczych (Yang J. i in., 2011; Chisti, 2013). W ostatnim czasie coraz większą uwagę koncentruje się na odpowiedniej strategii zarządzania związkami biogenymi wykorzystując do badań ścieki z przemysłu rolno-spożywczego i odchody zwierzęce stanowiące suplement odżywczy dla mikroalg (Wang i in., 2010a i 2010b; Farooq i in., 2013). Biomasa glonów stanowi wysokowartościowy suplement białkowy i może być dodatkiem do pasz dla zwierząt gospodarskich, lub stosowana jako nawóz charakteryzujący się powolnym

uwalnianiem. Dlatego może być bezpośrednio aplikowany na grunty orne (Kebede-Westhead i in., 2004 i 2006; Becker, 2007).

Makrofity mają również istotną rolę w ekosystemach w usuwaniu związków biogennych. Efektywność usuwania azotu i fosforu może wynosić odpowiednio od 3 do 98 % i od 31 do 69 % (Steer, 2002; Tuszyńska i Obarska-Pempkowiak, 2008; Obarska-Pempkowiak i in., 2010, Tuszyńska i KołECKA, 2012). Badania przeprowadzone przez (Boyd, 1970 i 1982) wykazały, że naczyniowe rośliny wodne posiadają ponadto wysokie właściwości paszowe. Zebrana, pływająca biomasa makrofitów może być również poddana kompostowaniu lub jako substrat wykorzystana w procesie fermentacji do produkcji biogazu (Sooknah i Wilkie, 2004). Makrofity, które są bogatym źródłem skrobi wykorzystywane są również do produkcji etanolu (Xu i Shen, 2011a i 2011b). Np. rzęsa *Spirytela polyrrhiza* wyhodowana na odciekach pofermentacyjnych pochodzących z fermentacji obornika świńskiego zawierała około 50 % skrobi w suchej masie, z której w procesie hydrolizy enzymatycznej i fermentacji (w obecności drożdży) uzyskano 25,8 % etanolu (Xu i in., 2011b). Rzęsa *Lemnaceae* ma szerokie zastosowanie w odzyskiwaniu składników odżywczych z gnojowicy świńskiej (na której jest hodowana). Ponadto możliwość jej uprawy przez cały rok na obszarach o ciepłym klimacie i jej zdolności podwajania biomasy w ciągu dwóch dni czyni ją znakomitym surowcem do produkcji biogazu (Cheng i Stomp, 2009; Xu i in., 2011a i 2011b).

2. CEL, TEZY I ZAKRES PRACY

Cel pracy

Celem niniejszej pracy jest rozpoznanie mobilności związków fosforu i możliwości ich odzysku w biodostępnej formie z pulpy pofermentacyjnej (stanowiącej produkt uboczny procesu). Przeprowadzono badania komponentów wsadowych (odpadów zwierzęcych, odpadów pochodzenia rolniczego i odpadów spożywczych) jak również produktów ubocznych otrzymanych podczas ich fermentacji.

Tezy pracy

1. Jakość stosowanych komponentów wsadowych determinuje obecność fosforu w labilnej i biodostępnej formie we frakcjach pofermentacyjnych.

2. Proces fermentacji przyczynia się do transformacji i uwalniania związków fosforu z fazy stałej do fazy ciekłej pulpy pofermentacyjnej.

3. Krystalizacja struwitu z pulpy pofermentacyjnej umożliwia odzysk fosforu.

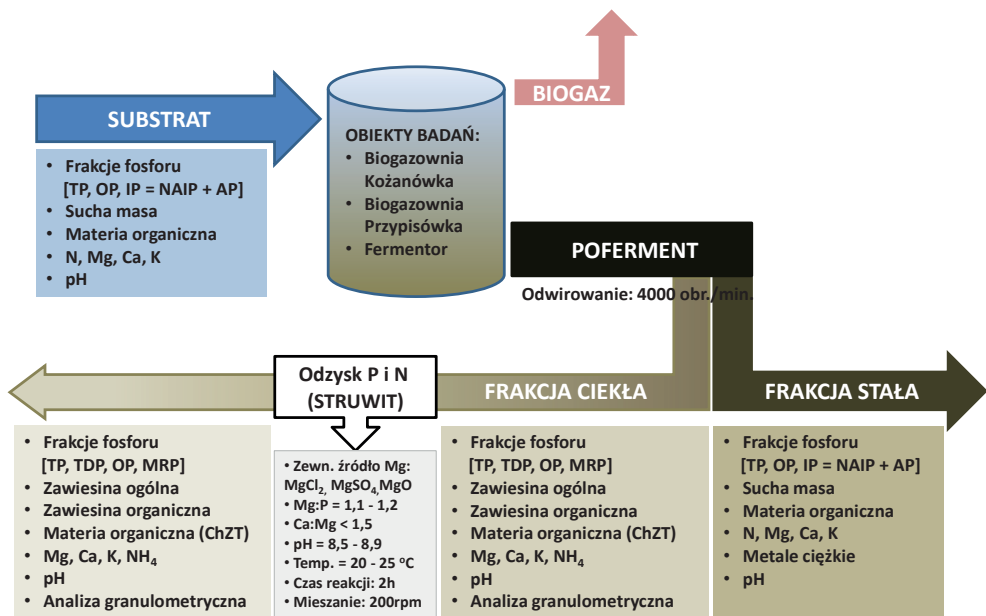
Zakres badań

Osiągnięcie celu pracy wymagało realizacji następujących zadań:

- określenie składu fizyczno-chemicznego surowców poddawanych fermentacji;
- określenie wpływu jakości pofermentu na skuteczność jego separacji na frakcję stałą i ciekłą podczas mechanicznego odwirowania;
- określenie składu fizyczno-chemicznego frakcji stałej i odcieków pofermentacyjnych;
- określenie form fosforu w surowcach i produktach ubocznych ich fermentacji (na podstawie analizy specjacyjnej);
- określenie wpływu jakości komponentów wsadowych na zawartość mobilnych i biodostępnych form fosforu w produktach ubocznych ich fermentacji;
- określenie czynników warunkujących efektywne wytrącanie fosforu w biodostępnej formie z odcieków pofermentacyjnych;
- ilościowej oceny odzysku fosforu na podstawie analizy jakości odcieków pofermentacyjnych i określeniu odpowiednich warunków realizacji procesu.

3. PRZEDMIOTY BADAŃ I METODY ANALITYCZNE

Badania prowadzono w dwóch obiektach w skali technicznej (biogazownia rolnicza Kożanówka i biogazownia rolnicza Przypisówka, zlokalizowane w woj. lubelskim) oraz w instalacji pilotowej (w komorze fermentacji w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej, ICHTJ w Warszawie). Na rys. 3.1. przedstawiono materiały badań oraz zakres przeprowadzonych badań.



Rys. 3.1. Materiał badawczy i zakres badań – poglądowy schemat

3.1. Obiekty badań

Biogazownie rolnicze

Biogazownie rolnicze (każda o mocy 0,844 MW) zlokalizowane były w miejscowości Kożanówka i Przypisówka w woj. lubelskim. Schemat technologiczny biogazowni był zbliżony. Natomiast obiekty różniły się parametrami układu

fermentacyjnego. W tabeli 3.1. podano parametry techniczne analizowanych biogazowni.

Tabela 3.1. Parametry techniczne analizowanych biogazowni

Parametr	Jednostka	Biogazownia Kożanówka	Biogazownia Przypisówka
Obciążenie komór fermentacyjnych	kg s.m.o./d m ³	3,25	3,06
Średni czas pobytu substratu w cyklu fermentacyjnym	doba	45 ± 8	38 ± 6
Roczna ilość substratu	tys. ton/rok	31,6	42,5
Roczna ilość suchej masy organicznej	tys. ton/rok	7,4	7,1
Roczny całkowity uzysk biogazu	mln m ³ /rok	5,6	5,3
Roczna produkcja pofermentu	tys. ton/rok	25,7	37,0
Stosowane surowce		kiszonka z kukurydzy, pomiot kurzy suchy, wysłodki buraczane, wycłoki z jabłek	kiszonka z kukurydzy, pomiot kurzy mokry, wysłodki buraczane, gnojowica świńska, obornik świński, gnojowica bydłęca, kiszonka ze słonecznika, wycłoki z jabłek, wywar gorzelniany

Instalację biogazową stanowiły następujące urządzenia:

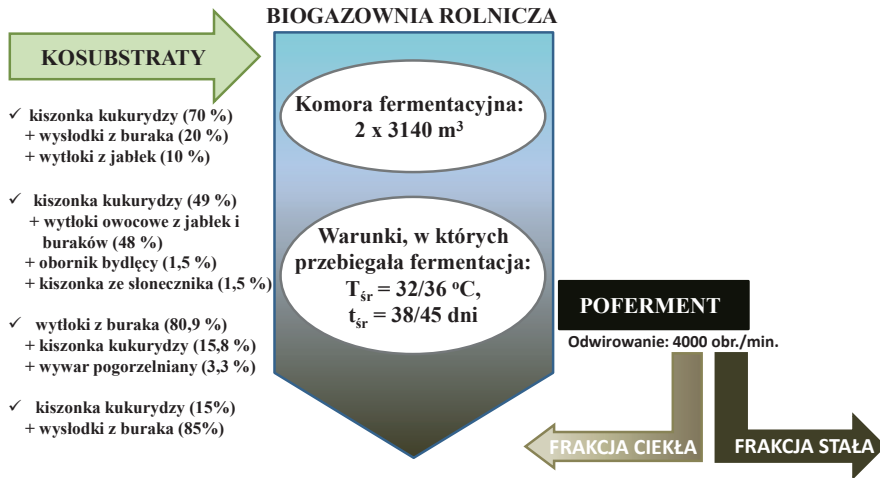
- a) instalacja obróbki wstępnej substratów (materiału wsadowego) złożona z silosów magazynowych kisonki z odprowadzaniem odcieków, zbiorników na surowce płynne (gnojowicę), dozownika biomasy stałej z wagą, zespołu obróbki i podawania substratu z maceratorem;
- b) instalacja fermentacji (produkcji biogazu) złożona z dwóch komór fermentacji (każda o poj. czynnej wynoszącej 3140 m³, średnicy zewnętrznej wynoszącej 24,5 m i wysokości 7,5 m) z zadaszeniem membranowym i z urządzeniami do mieszania zawartości komór oraz armaturą pomiarową i zabezpieczającą;

c) instalacja gazowa, którą stanowiły chłodziarko-suszarka biogazu, filtr z węglem aktywnym do usuwania siarki, pochodnia gazowa, armatura pomiarowa i zabezpieczająca;

d) instalacja obróbki przefermentowanych substratów złożona z dwóch zbiorników na pozostałości pofermentacyjne (każdy o poj. czynnej wynoszącej 4953 m³, średnicy zewnętrznej wynoszącej 29,0 m i wysokości 7,5 m), układu odbioru pofermentu do rolniczego wykorzystania z separatorem części stałych i armatury regulacyjnej i pomiarowej.

Określona część biomasy stałej, pobrana ze zbiorników wstępnych lub silosu, była poddawana rozdrobnieniu i mieszaniu z cieczą (gnojowicą lub odciekami pofermentacyjnymi) a następnie przepompowywana do zbiorników fermentacyjnych. W zbiornikach tych zachodził proces fermentacji z wydzieleniem biogazu, który zbierał się w górnej części zbiorników fermentacyjnych (pod wypukłą membraną, utrzymującą określone ciśnienie biogazu). Okres przebywania biomasy w fermentorach wynosił przeciętnie ok. 30 - 62 dni (czas retencji) w zależności od rodzaju biomasy wejściowej i sposobu prowadzenia fermentacji. Biogaz był następnie oczyszczany z wilgotności oraz związków siarki i dostarczany do układu kogeneracyjnego, w którym odbywało się jego spalanie. Ze zbiorników fermentacyjnych codziennie był odbierany poferment (w ilości zbliżonej do dostarczonej biomasy do fermentora). Część pofermentu była wykorzystywana do ponownego rozcieńczenia biomasy jako tzw. recyrkulat, a pozostała część trafiała do zbiornika pofermentacyjnego lub laguny, gdzie po określonym czasie magazynowania, poferment był następnie przetransportowywany beczkowozami i rozdeszczowany na polach uprawnych.

W biogazowniach rolniczych prowadzono kofermentację różnych surowców (rys. 3.2.). Do badań pobrano próbki komponentów wsadowych oraz otrzymanych z ich fermentacji pofermentów.



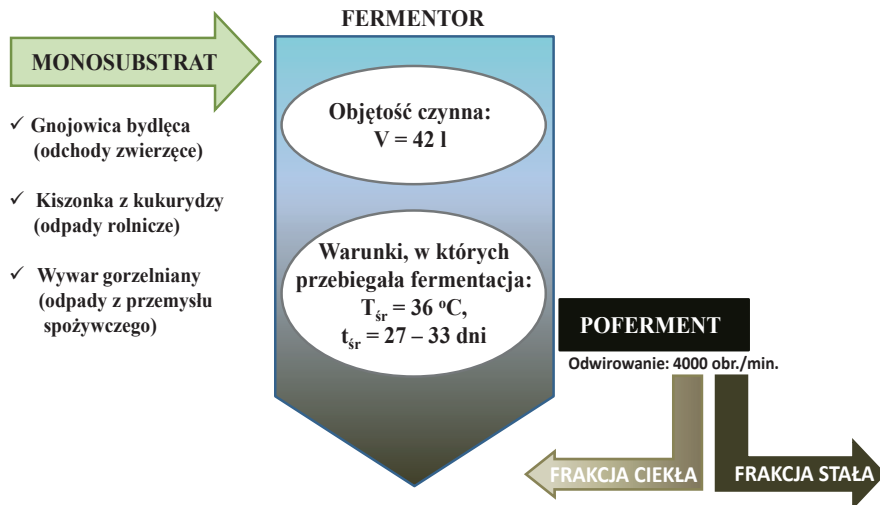
Rys. 3.2. Schemat instalacji biogazowni rolniczej eksploatowanej w skali technicznej

Fermentor

Do badań wykorzystany został również pilotowy fermentor, opracowany i wykonany w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie na podstawie polskiego patentu PAT. 197595 (Palige i in., 2014). Zbiornik został zaprojektowany tak, aby pracował w pozycji poziomej. Fermentor został wykonany z polietylenu (PE-HD) i zaizolowany termicznie warstwą waty szklanej. Objętość bioreaktora wynosiła 42 litry. Dodatkowo fermentor został wyposażony we włącz, wziernik oraz króćce do poboru próbek gazu i zawiesiny a także układ termostatujący, w celu utrzymania stałej temperatury. W skład układu wchodziły takie elementy jak: licznik biogazu MGC1 (Ritter), miernik temperatury EMT 101 (Czaki) z czujnikiem temperatury TP 371 (Czaki). W bioreaktorze zastosowano mieszanie hydrodynamiczne z wykorzystaniem pompy wirowej. Mieszanie w reaktorze odbywało się w sposób okresowy. Proces fermentacji prowadzony był w temperaturze 36 °C. Czas trwania hodowli okresowych wynosił od 27 do 33 dni. Bioreaktor był wypełniony wsadem do objętości maksymalnej 32 litrów (objętość czynna). Biomasa wsadowa była wprowadzana do zbiornika fermentacji wlotem za pomocą rurociągu (który stanowił ok. 70 % objętości

zbiornika). Pozostała objętość czynna zbiornika była przeznaczona na tzw. „poduszkę” gazową.

W fermentorze poddano fermentacji monosubstraty: gnojowicę bydlęcą, kiszonkę z kukurydzy i wywar gorzelniany (rys. 3.3.). Do badań pobrano próbki monosubstratów oraz otrzymanych z ich fermentacji pofermentów.



Rys. 3.3. Schemat pilotowej instalacji fermentora

3.2. Materiał badawczy

Surowce wsadowe i otrzymane z ich fermentacji pofermenty

Badaniom poddano wybrane odpady rolno-spożywcze: wysłodki z buraka, wyciągi z jabłek, gnojowicę bydlęcą, wywar gorzelniany, kiszonkę kukurydzy i mieszaniny poszczególnych substratów wprowadzane do fermentorów (tabela 3.2.) oraz pofermenty otrzymane z fermentacji poszczególnych monosubstratów i komponentów wsadowych (tabela 3.3.).

Tabela 3.2. Wybrane odpady rolno-spożywcze wykorzystywane w badaniach

Monosubstraty lub kosubstraty poddane fermentacji	Biogazownia Kożanówka	Biogazownia Przypisówka	Fermentor
Gnojowica bydłęca			n = 4
Wywar gorzelniany	n = 2		n = 4
Kiszonka kukurydzy	n = 2		n = 4
Wysłodki z buraka	n = 2	n = 2	
Wytłoki z jabłek	n = 2	n = 2	
Kiszonka kukurydzy (70 %), wysłodki z buraka (20 %), wytłoki z jabłek (10 %)	n = 4		
Kiszonka kukurydzy (49 %), wytłoki owocowe z jabłek i buraków (48 %), obornik bydłęcy (1,5 %), kiszonka ze słonecznika (1,5 %)	n = 2		
Wytłoki z buraka (80,9 %), kiszonka kukurydzy (15,8 %), wywar pogorzelniany (3,3 %)		n = 2	
Kiszonka kukurydzy (15%), wysłodki z buraka (85%)		n = 4	

gdzie: n – liczba badań

Tabela 3.3. Pofermenty wykorzystywane w badaniach

Poferment otrzymany z fermentacji:	Biogazownia Kożanówka	Biogazownia Przypisówka	Fermentor
Gnojowicy bydłowej (100 %)			n = 4
Wywaru gorzelnianego (100 %)			n = 4
Kiszonki kukurydzy (100 %)			n = 4
Kiszonki kukurydzy (70 %), wysłodków z buraka (20 %), wytłoków z jabłek (10 %)	n = 4		
Kiszonki kukurydzy (49 %), wytłoków owocowych z jabłek i buraków (48 %), obornika bydłęcego (1,5 %), kiszonki ze słonecznika (1,5 %)	n = 2		
Wytłoków z buraka (80,9 %), kiszonki kukurydzy (15,8 %), wywaru gorzelnianego (3,3 %)		n = 2	
Kiszonki kukurydzy (15%), wysłodków z buraka (85%)		n = 4	

Separacja pofermentu na frakcję stałą i ciekłą

Próbki pofermentów zostały poddane separacji mechanicznej na frakcję stałą i ciekłą (odcieki pofermentacyjne). Separację frakcji przeprowadzono przy pomocy

wirówki laboratoryjnej Jouan C3i. Przyjęto prędkość wirowania wynoszącą 4000 obr./min., charakterystyczną dla pracy wirówek przemysłowych. Czas wirowania wynosił 30 min.

3.3. Zakres badań

3.3.1. Podstawowe właściwości fizyczno-chemiczne

Badania komponentów wsadowych i frakcji stałej pofermentów

Wykonano następujące oznaczenia fizyczno-chemiczne w substratach i frakcji stałej pofermentów:

- suchej masy i ogólnej masy organicznej,
- azotu Kiejdahla,
- jonów magnezu, wapnia, potasu, żelaza,
- pH.

We frakcji stałej pofermentów wykonano ponadto oznaczenia zawartości wybranych metali ciężkich.

Suchą masę oznaczono jako pozostałość po wysuszeniu próbek w temperaturze 105°C do stałej masy zgodnie z zaleceniami PN-78/C-04541.

Oznaczenie ogólnej substancji organicznej polegało na spaleniu wysuszonych i zhomogenizowanych próbek osadów w temperaturze 600 °C zgodnie z zaleceniami PN-EN 12879:2004. Założono, że straty przy prażeniu odpowiadają udziałom materii organicznej w analizowanych próbkach.

Azot ogólny oznaczono metodą Kjeldahla PN-EN 13342:2002, będący sumą azotu organicznego oraz azotu amonowego. Azot oznaczono po uprzedniej mineralizacji wysuszonych i zhomogenizowanych próbek osadów w obecności katalizatora ($\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$) w środowisku stężonego kwasu siarkowego metodą destylacji jonów amonowych (po zalkalizowaniu 35% roztworem NaOH w obecności fenolofaleiny). Mineralizację próbek wykonano w aparacie Digestion Systems 1006

szwedzkiej firmy Tecator. Natomiast oznaczenie azotu amonowego przeprowadzono metodą destylacji w aparacie Kjeltex System 1026 firmy Tecator.

Zawartość jonów wapnia, magnezu i potasu zbadano na podstawie opisu podanego w PB 27 Wyd. 5, 10.01.2013.

Zawartość metali ciężkich zbadano metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej korzystając z PB 16 Wyd. 3, 14.01.2011 dla rtęci oraz PB 19 Wyd. 3, 14.01.2011 dla: miedzi, cynku, niklu, chromu, kadmu i ołowiu. W celu określenia całkowitej zawartości metali ciężkich pobierano 1,0 g próbki i poddawano działaniu 5 cm³ HCl : HNO₃ = 3 : 1 przez 2 godziny w temperaturze 80 °C. Ostateczną mieszaninę odwirowywano, odparowywano do sucha, a pozostałość rozpuszczano w roztworze 0,1 mol/dm³ HNO₃. Następnie mierzono zawartość metali ciężkich. Do pomiaru zawartości metali ciężkich w próbkach osadów użyto spektrofotometru absorpcji atomowej model 11E typ Thermo Jarrel Ash.

Wartość pH próbek oznaczono zgodnie z PN-EN 12176:2004.

Badanie właściwości odcieków pofermentacyjnych przed i po procesie wytrącania struwitu

Wykonano następujące oznaczenia fizyczno-chemiczne w odciekach pofermentacyjnych przed i po procesie wytrącania struwitu:

- zawiesiny ogólnej (Z_{og}) i zawiesiny organicznej (Z_{org}),
- Materii organicznej wyrażonej jako $ChZT_{Cr}$ i $ChZT_{Cr\,rozp.}$,
- związków azotu (NH_4-N , N_{og}),
- jonów Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Fe^{3+}
- pH.

Ponadto przeprowadzono analizę granulometryczną zawiesiny i wytrąconego struwitu aby określić ich rozmiar i udział objętościowy w odciekach pofermentacyjnych.

Stężenie zawiesiny ogólnej (Z_{og}) i zawiesiny organicznej (Z_{org}), mierzono metodą wagową zgodnie z polską normą PN-72/C-04559. Wykorzystano wagę firmy Carbolite ELF 11/148 (Hope Valley, Wielka Brytania).

Oznaczenie Chemicznego Zapotrzebowania Tlenu (ChZT_{Cr}) w próbkach odcieków pofermentacyjnych wykonano metodą spektrofotometryczną w skali półmikroanalitycznej w aparacie Xion 500 firmy Hach Lange GmbH (Dusseldorf, Niemcy). Związki organiczne były utleniane w temperaturze 148°C dwuchromianem potasu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) w środowisku kwasu siarkowego (H_2SO_4) w obecności siarczanu srebra (Ag_2SO_4) jako katalizatora. Dodatek siarczanu rtęci (HgSO_4) eliminował wpływ jonów chlorkowych na wynik oznaczenia. Wyznaczenie substancji organicznej rozpuszczonej ($\text{ChZT}_{\text{rozp.}}$) polegało na poddaniu próbki odcieków odwirowaniu na wirówce z prędkością 3000 obr./min. przez 10 min. Po zdekantowaniu sklarowane próbki odcieków przesączono przez sączonek szklany ($d = 0,45 \mu\text{m}$), a następnie oznaczono ChZT metodą spektrofotometryczną. Do analizy ChZT wykorzystywano mineralizator wysokotemperaturowy Hach-Lange, wyposażony w dwanaście kieszeni na badane próby.

Oznaczenia azotu ogólnego wykonywano przy pomocy analizatora węgla organicznego firmy Shimadzu TOC (TOCVCSN), połączonego z modułem TN TNM-1 Shimadzu, TOC-Vcsn/TNN-1 (Kioto, Japonia). Natomiast oznaczenia $\text{NH}_4^+\text{-N}$ wykonano metodą testów kuwetowych na spektrofotometrze Xion 500 firmy Hach Lange GmbH (Dusseldorf, Niemcy). Zastosowane w pracach badawczych procedury analityczne, zaadoptowane przez firmy Dr Lange GmbH i Shimadzu, bazowały na metodach standardowych Zbioru Polskich Norm (1998).

Oznaczenia potasu wykonano metodą testów kuwetowych na spektrofotometrze Xion 500 firmy Hach Lange GmbH (Dusseldorf, Niemcy).

Oznaczenia stężenia wapnia i magnezu w odciekach wykonano metodą miareczkową z EDTA zgodnie z PN-ISO 6059:1999 i PN-ISO 6058:1999.

Wartość pH próbek oznaczono zgodnie z PN-EN 12176:2004.

Do pomiaru rozmiaru cząstek zawiesiny i struwitu w odciekach pofermentacyjnych zastosowano analizator dyfrakcyjny Mastersizer 2000, z jednostką Hydro 2000MU, firmy Malvern Instruments Ltd. Zasada działania analizatora dyfrakcyjnego polega na wykorzystaniu zjawiska dyfrakcji światła laserowego, nazywanego też małym kątowym rozpraszaniem światła laserowego (LALLS- Low Angle Laser Light Scattering) (Vittori i Sadler, 1997). Światło lasera ulega

rozproszeniu przez cząstki pozostające w zawieszynie, przy czym kąt załamania światła jest odwrotnie proporcjonalny do rozmiaru cząstek. Wyznaczenie wielkości zanieczyszczeń następuje pośrednio przez obliczenie ich objętości. Przy rozpatrywaniu cząstek sferycznych i dla małych kątów załamania, zjawisko to można opisać analogicznie do dyfrakcji światła przez szczelinę. Natężenie rozszczonego światła $I(\theta)$ opisuje następująca zależność (1) (Wilén i in., 2003; Bushell, 2005):

$$I(\theta) = \frac{1}{\theta} \int_0^{\infty} r^2 n(r) [j_1(k \cdot r \cdot \theta)]^2 dr \quad (1)$$

gdzie:

θ – kąt załamania się światła na cząstkach, r – średnica zastępcza cząstki, $n(r)$ - funkcja rozkładu wielkości cząstek, $k = 2\pi/\lambda$, λ – długość fali światła lasera.

Pomiar natężenia rozszczonego światła za pomocą detektorów wieloelementowych pozwala, po przekształceniu równania (1), kolejno na wyznaczeniu funkcji rozkładu cząstek $n(r)$. Opis matematyczny tego zjawiska został opisany m.in. McCave i Syvitski (1991). Zakres wielkości cząstek mierzonych przez urządzenie, dzięki zastosowaniu czerwonych i niebieskich promieni lasera, mieścił się w przedziale od 0,0002 do 2,0 mm.

Oprogramowanie Mastersizer umożliwiło odczyt podstawowych parametrów rozkładu wielkości cząstek ($D_{[4,3]}$; $d_{(0,1)}$; $d_{(0,5)}$; $d_{(0,9)}$), gdzie:

$D_{[4,3]}$ – średnia średnica równoważna pod względem objętości, opisana równaniem (2):

$$D[4,3] = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^4}{\sum_{i=1}^n d_i^3} \quad (2)$$

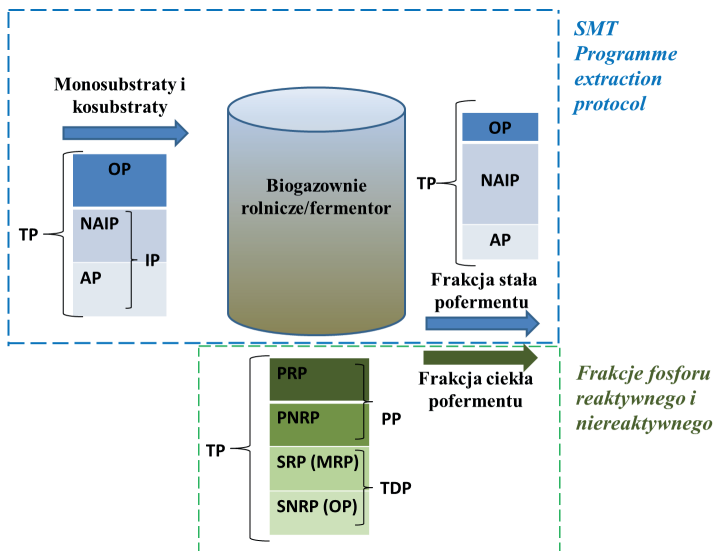
$d_{(0,5)}$ - średnica od której 50% średnic cząstek zawartych w próbce jest mniejsza i 50% jest większa. Wartość ta jest także znana jako mediana średnicy uśrednionej w masie (MMD- Mass Median Diameter);

$d_{(0,1)}$ - średnica cząstki, od której wielkości mniejsze ma 10% cząstek próbki;

$d_{(0,9)}$ - średnica cząstki, od której wielkości mniejsze ma 90% cząstek próbki

3.3.2. Specjacja fosforu w surowcach i frakcjach pofermentacyjnych

Na rys. 3.4. przedstawiono materiały badań i przeprowadzone dla nich odpowiednią analizę specjacji fosforu, polegającą na frakcjonowaniu fosforu wg protokołu SMT (*Standards in Measurements and Testing (SMT) Programme Extraction Protocol*) oraz frakcjonowaniu fosforu z wyszczególnieniem jego reaktywnych i niereaktywnych form (Xie i in. 2011; Li i Brett 2013; He i in., 2016).



gdzie: TP - fosfor ogólny; OP - fosfor organiczny; IP - fosfor nieorganiczny; NAIP - fosfor związany z tlenkami Al, Fe, Mg i Mn; AP - fosfor związany z Ca; PP - fosfor w zawiesinie, PRP - fosfor w zawiesinie reaktywny; PNRP - fosfor w zawiesinie niereaktywny; TDP - fosfor rozpuszczony; SRP (MRP) - fosfor rozpuszczony reaktywny (ortofosforany); SNRP (OP) - fosfor rozpuszczony niereaktywny (fosfor organiczny)

Rys. 3.4. Specjacja fosforu w surowcach i frakcjach pofermentacyjnych

W ostatnich latach najczęściej stosowaną metodą specjacji związków fosforu (w odpadach, osadach ściekowych, w próbkach gleb czy też osadach dennych zbiorników wodnych) stanowił scharmonizowany SMT protokół (*Standards in Measurements and Testing (SMT) Programme extraction protocol*), który został zatwierdzony przez Komisję Europejską jako postulowana metoda do ekstrahowania

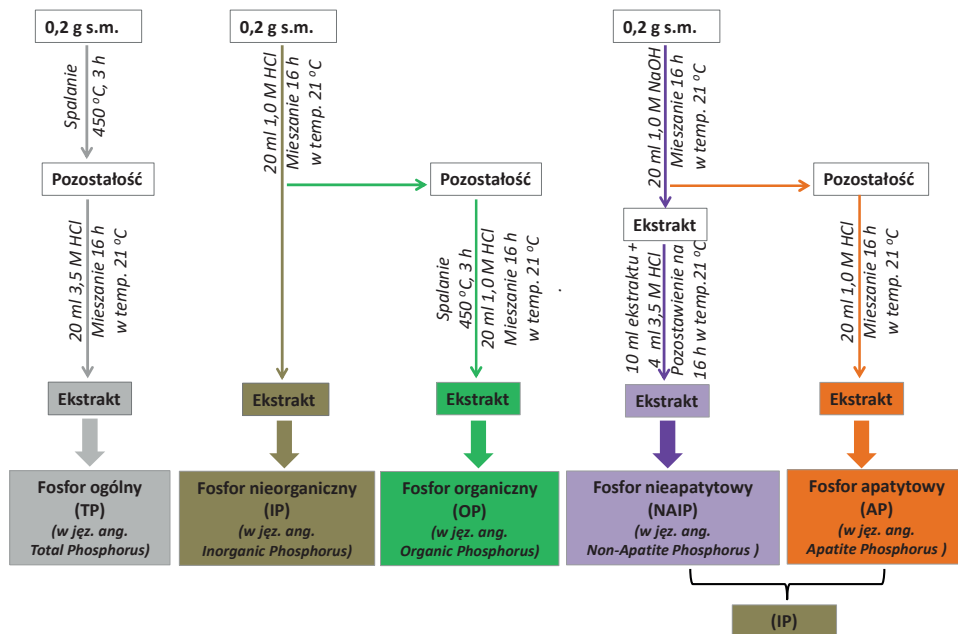
określonych form fosforu (Pardo i in., 2003; Xie i in., 2011; Huang i in., 2015, Xu i in., 2012; Zhang i in., 2016; He i in., 2016; Zhang-Wei i in., 2016; Pokhrel i in., 2018).

Dlatego też, mając na względzie wiarygodność otrzymanych wyników badań, przyjęto niniejszą metodę specjacji fosforu w surowcach wsadowych i frakcji stałej pofermentów. W tej metodzie ekstrakcji, fosfor został podzielony na tzw. fosfor organiczny (frakcja OP) oraz fosfor nieorganiczny z wyszczególnieniem jego form w połączeniach z tlenkami i wodorotlenkami Al, Fe, Mg i Mn (jako frakcja NAIP) i w połączeniach z Ca (jako frakcja AP). Frakcja NAIP reprezentowała nietrwale i wysoce rozpuszczalne formy fosforu takie, jak struwit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) i uwodniony fosforan glinu ($AlPO_4 \cdot 2H_2O$), zaś frakcja OP - połączenia fosforu z materia organiczną, fosfolipidy, DNA, proste monoestry fosforanowe. Frakcję AP reprezentowały formy P o umiarkowanej do niskiej rozpuszczalności, tj. dwuwodny fosforan dwuwapniowy ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), słabo rozpuszczalny hydroksyapatyt ($Ca_5(PO_4)_2OH$), sole kwasu fitynowego i fosforan wapnia (Ajiboye i Akrinremi, 2007; Turner i Leytem, 2004).

Natomiast w analizowanych odciekach pofermentacyjnych oznaczono formy fosforu organicznego i nieorganicznego w zawiesinie i w postaci rozpuszczonej stosując ogólnie przyjętą metodę oznaczania fosforu z zastosowaniem kwasu wanadomolibdenowego. Metoda ta jest stosowana do oznaczania frakcji fosforu w próbkach ścieków i wody w celu oceny potencjalnej biodostępności fosforu i ryzyka eutrofizacji (Xu i in., 2015; Li i Brett, 2013 i 2015). Dzięki tej metodzie analitycznej wyróżniono fosfor ogólny (TP), fosfor ogólny rozpuszczony (TDP) oraz fosfor molibdenianowy reaktywny i niereaktywny w postaci rozpuszczonej i w zawiesinie (odpowiednio frakcje: SRP i SNRP oraz PRP i PNRP). Fosfor molibdenianowy reaktywny w postaci rozpuszczonej jest często utożsamiany z jonami ortofosforanowymi. Natomiast organiczne i najbardziej skondensowane związki fosforu zostały sklasyfikowane jako fosfor molibdenianowy niereaktywny (zarówno w postaci rozpuszczonej i w zawiesinie).

Badanie substratów i frakcji stałej pofermentów

Podstawę wykonania oznaczeń poszczególnych połączeń fosforu w substratach i frakcji stałej pofermentów stanowił schemat frakcjonowania związków fosforu opisany w protokole *Standards in Measurements and Testing (SMT) Programme Extraction Protocol*. Na podstawie ekstrakcji SMT, fosfor można podzielić na pięć frakcji: fosfor ogólny (TP); fosfor nieorganiczny (IP); fosfor organiczny (OP); fosfor nieorganiczny nieapatytowy (NAIP) – fosfor występujący w połączeniach z tlenkami i wodorotlenkami Al, Fe, Mg i Mn; fosfor nieorganiczny apatytowy (AP) – fosfor występujący w połączeniach z wapniem. Schemat frakcjonowania związków fosforu przedstawiono na rys. 3.5.



Rys. 3.5. Schemat procedury frakcjonowania fosforu w substratach i frakcji stałej pofermentów

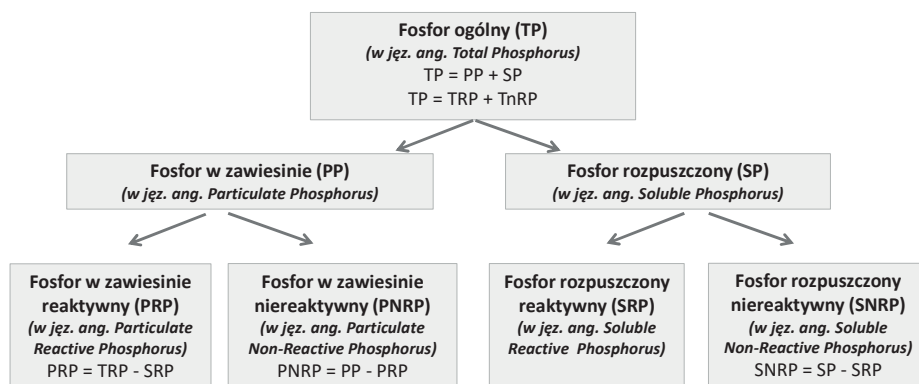
Próbki substratów i frakcji stałych pofermentów suszono w temperaturze 101 °C przez 48 godzin do uzyskania stałej masy, a następnie poddano je zmieleniu przy pomocy młynka kulowego. Sproszkowane próbki przesiano przez nylonowe sito o

średnicy oczek poniżej 70 μm . Przygotowane próbki poddano analizie frakcjonowania. Fosfor ogólny ekstrahowano (w uprzednio poddanej spaleniowi w 450 $^{\circ}\text{C}$ próbce) 3,5 M kwasem solnym przez okres 16 godzin. Fosfor nieorganiczny ekstrahowano 1 M kwasem solnym również przez 16 godzin. Fosfor organiczny ekstrahowano (w uprzednio poddanej spaleniowi w 450 $^{\circ}\text{C}$ pozostałości po ekstrakcji fosforu nieorganicznego) 1 M kwasem solnym przyjmując ten sam czas ekstrakcji. Fosfor występujący w połączeniach z Al, Fe, Mg i Mn ekstrahowano 1 M NaOH i 3,5 M HCl. W pozostałości po ekstrakcji frakcji NAIP wyekstrahowano fosfor związany z Ca w obecności 1 M HCl. Po każdym etapie ekstrakcji próbkę wirowano i zlewano roztwór nad osadu. W otrzymanych roztworach, poddanych przesączeniu przez sączki o średnicy porów 0,45 μm , oznaczano kolorymetrycznie stężenie fosforu fosforanowego w reakcji z molibdenem amonu w obecności gliceryny zawierającej rozpuszczony SnCl_2 . Pomiary kolorymetryczne wykonano w aparacie Hach-Lange. Różnice pomiędzy wynikami analiz zawartości fosforu a wynikami przyjętymi jako suma wymienionych frakcji fosforu nie przekraczały 10 %.

Badanie odcieków pofermentacyjnych przed i po procesie wytrącania struwitu

Oznaczenia frakcji fosforu w odciekach pofermentacyjnych wykonano zgodnie z metodyką badań zaproponowaną przez Xie i in. (2011a i 2011b), Li'ego i Brett (2013, 2015) oraz He i in. (2016) (rys. 3.6.). Analizy chemiczne polegały na wykonaniu oznaczeń fosforu ogólnego (TP), fosforu rozpuszczonego (SP), fosforu ogólnego reaktywnego (TRP) oraz fosforu rozpuszczonego reaktywnego (SRP). Fosfor ogólny i fosfor rozpuszczony oznaczono zgodnie z metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem kwasu wanadomolibdenowego po uprzedniej mineralizacji nadtlenodwusiarczanem potasu (odpowiednio w próbkach nie przesączanych i sączonych przez sączek o średnicy porów 0,45 μm) (Hermanowicz i in., 1999). Fosfor ogólny reaktywny (TRP) i fosfor rozpuszczony reaktywny (SRP) oznaczono zgodnie z metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem kwasu wanadomolibdenowego. Na podstawie przeprowadzonych analiz chemicznych, fosfor

ogólny został następnie podzielony na cztery frakcje i określony jako: fosfor w zawiesinie reaktywny (PRP), fosfor w zawiesinie niereaktywny (PNRP), fosfor rozpuszczony reaktywny (SRP) oraz fosfor rozpuszczony niereaktywny (SNRP) (rys. 3.6.). Frakcję PNRP obliczono jako różnicę między TP, SP i PRP. Frakcję SNRP obliczono jako różnicę pomiędzy SP i SRP. Oznaczenia fosforu wykonano metodą spektrofotometryczną w testach kuwetowych w aparacie niemieckiej firmy Hach - Lange.



Rys. 3.6. Schemat procedury frakcjonowania fosforu w odciekach pofermentacyjnych

3.4. Procedura wytrącania związków fosforu z odcieków

Badania eksperymentalne zostały wykonane w skali laboratoryjnej. Materiał badań stanowiły odcieki pofermentacyjne. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury (tabela 1.7., rozdział 1.5.) przyjęto optymalne parametry do wytrącania struwitu.

W przeprowadzonych badaniach optymalnym do wytrącania struwitu był odczyn odcieków zmieniający się od 8,2 do 9,0.

Próbki odcieków (o objętości 200 ml każda) ustawiono na płycie mieszadła magnetycznego. Następnie do próbek dodawano za pomocą pipety roztwory $MgSO_4$, $MgCl_2$ oraz MgO jako trzy różne źródła magnezu. Odcieki pofermentacyjne zawierały mniej magnezu w porównaniu z jonami amonowymi i fosforanowymi. Konieczne więc było dodanie źródła Mg w celu optymalizacji procesu krystalizacji struwitu

(Massey i in., 2007; Kim i in., 2007; Yetilmezsoy i Zengin, 2009; Moerman i in., 2009). W niniejszych badaniach jako suplementy magnezu zastosowano $MgCl_2$, $MgSO_4$ i MgO , gdyż w literaturze nie ma jednoznacznej informacji, który z tych związków jest zalecany do wytrącania struwitu. Są zwolennicy stosowania MgO (Capdevielle i in., 2013; Munch i Barr 2001; Schuiling i Andrade, 1999; Schulze-Retmer, 1991) z uwagi, że nie powoduje on wzrostu zasolenia odcieków jonami chlorkowymi (jak w przypadku stosowania $MgCl_2$). Ponadto jego wysoka alkaliczność powoduje, że zmniejsza się ilość związków alkalicznych do korekty odczynu odcieków, jak np. ma to miejsce podczas stosowania $MgCl_2$, którego dawkowanie obniża pH odcieków (Celen, 2006). Do wad zastosowania MgO zaliczyć jednak należy jego niską rozpuszczalność, która może przyczynić się do spowolnienia procesu wytrącania kryształów struwitu. Innymi badacze natomiast zalecają aplikowanie $MgCl_2$, gdyż związek ten charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością, co powoduje, że czas reakcji wymagany do rozpuszczenia Mg^{2+} w roztworze jest krótszy w porównaniu z MgO (Burns i in., 2001 i 2003; Zeng i Li, 2006). Jeszcze innego zdania są Wang i in. (2018), którzy przeprowadzili kompleksową analizę ekonomiczną procesu krystalizacji struwitu z wykorzystaniem pięciu źródeł magnezu ($MgCl_2$, $MgSO_4$, MgO , $Mg(OH)_2$ i bitumu) w reaktorze ze złożem fluidalnym, dozując odcieki z gnojowicy świńskiej. Autorzy porównali wpływ pięciu źródeł magnezu na wydajność procesu i na podstawie uzyskanych wyników badań nie stwierdzili znaczących różnic w usuwaniu fosforu i jakości produktu między pięcioma źródłami magnezu.

Roztwory soli magnezu zostały tak przygotowane, aby w 1 cm^3 roztworu znajdowało się 10 mg Mg. Dawki roztworów magnezu zostały tak ustalone, aby stosunki molowe Mg : P i Ca : Mg w analizowanych próbkach odcieków wynosiły odpowiednio 1,15:1 i poniżej 1,0. Odcieki charakteryzowały się temperaturą od 20 do 25 °C. Po wprowadzeniu odmierzonej porcji roztworu magnezu uruchamiano mieszadło magnetyczne w czasie 3600 s przyjmując szybkość mieszania wynoszącą 240 obr./min. Po określonym upływie czasu mieszania, obserwowano próbki. Zmętnienie próbki świadczyło o rozpoczęciu wytrącania się struwitu. Liczba przebadanych próbek wynosiła 65.

Odzysk związków biogenych, które wytrącono w krystalicznej formie struwitu obliczono jako iloraz różnicy stężeń przed (C_o) i po procesie wytrącania struwitu (C_e) do stężenia początkowego (C_o), $\eta = (C_o - C_e)/C_o$. Procent usunięcia pozostałych analizowanych zanieczyszczeń (zawiesiny ogólnej, jonów wapnia, magnezu, potasu, żelaza) podczas wytrącania struwitu obliczono jako iloraz różnicy stężeń przed (C_o) i po procesie wytrącania struwitu (C_e) do stężenia początkowego (C_o), $\eta = (C_o - C_e)/C_o$.

3.5. Analiza statystyczna

Statystyczne opracowanie wyników wykonano stosując programy komputerowe MS Excel 2010 i OriginPro 9.0. Dla uzyskanych wyników stężeń zanieczyszczeń obliczono podstawowe statystyki opisowe: wartość minimalną i maksymalną, średnią arytmetyczną i odchylenie standardowe. W celu określenia istnienia korelacji między analizowanymi zmiennymi obliczono współczynniki korelacji Pearsona r (Łomnicki, 1995; Koronacki i Mielniczuk, 2001). Korelację oceniano na podstawie wartości istotnych statystycznie współczynników r (dla $p < 0,001$, $p < 0,01$, $p < 0,05$) stosując klasyfikację Stanisza:

$|r| = 0$ – brak korelacji

$0,0 < |r| \leq 0,1$ – korelacja nikła

$0,1 < |r| \leq 0,3$ – korelacja słaba

$0,3 < |r| \leq 0,5$ – korelacja przeciętna

$0,5 < |r| \leq 0,7$ – korelacja wysoka

$0,7 < |r| \leq 0,9$ – korelacja bardzo wysoka

$0,9 < |r| \leq 1,0$ – korelacja niemal pełna

$|r| = 1$ – korelacja pełna.

Przy czym wartości dodatnie oznaczały korelację pozytywną, tzn. wzrost wartości jednego parametru był współzależny ze wzrostem wartości drugiego parametru. Natomiast wartości ujemne oznaczały korelację negatywną, tzn. wzrost wartości jednego parametru był współzależny ze spadkiem wartości drugiego parametru.

4. WYNIKI BADAŃ

4.1. Jakość surowców poddanych fermentacji

W tabeli 4.1. podano wartości analizowanych właściwości fizyczno-chemicznych w próbkach wybranych substratów poddanych fermentacji beztlenowej.

Odczyn substratów kształtował się od 4,4 do 8,1. Najniższą wartość odczynu zmierzono dla próbek wywaru gorzelnianego (wartość średnia $\text{pH} = 4,7 \pm 0,4$) i kiszonki kukurydzy (wartość średnia $\text{pH} = 4,8 \pm 0,4$), zaś najwyższą dla próbek gnojowicy bydlęcej (wartość średnia $\text{pH} = 7,9 \pm 0,2$).

Zawartość suchej masy w analizowanych próbkach substratów zmieniała się w szerokim zakresie: 2,9 - 35,5 % s.m. Najniższą zawartość suchej masy zaobserwowano w próbkach wywaru gorzelnianego i gnojowicy bydlęcej. Podczas, gdy próbki kiszonki kukurydzy i mieszaniny substratów z przeważającym udziałem tego surowca charakteryzowały się kilkukrotnie wyższą zawartością suchej masy. Wartość średnia w wywarze gorzelnianym i gnojowicy bydlęcej wynosiła odpowiednio $4,1 \pm 1,2$ i $9,1 \pm 2,4$ % s.m, zaś w kiszonce kukurydzy i mieszaninie substratów, w których udział kiszonki wynosił 70 % - odpowiednio $27,3 \pm 4,7$ i $26,4 \pm 1,3$ % s.m.

Analizowane substraty charakteryzowały się zarówno wysoką zawartością materii organicznej w suchej masie jak również zbliżonym jej udziałem. Średnia zawartość materii organicznej w substratach wynosiła 84,0 % z niewielkimi odchyleniami, a pozostałe 10,0 - 20,0 % stanowiły substancje mineralne.

Podczas, gdy zawartość makroelementów (magnezu, wapnia, potasu, żelaza, azotu i fosforu) w surowcach zmieniała się w szerokim zakresie. Najwyższą zawartość magnezu zaobserwowano w próbkach wywaru gorzelnianego, gdzie średnia zawartość tego pierwiastka wynosiła około 2,2 % w suchej masie, tj. $22,1 \pm 3,8$ mg/g_{s.m.} (z odchyleniami od 17,5 do 25,2 mg/g_{s.m.}). W gnojowicy bydlęcej jego zawartość była około trzykrotnie niższa w porównaniu do wywaru, a wartość średnia wynosiła $7,1 \pm 0,3$ mg/g_{s.m.} (z odchyleniami od 6,6 do 7,4 mg/g_{s.m.}). Najniższą zawartość magnezu zaobserwowano w próbkach kiszonki kukurydzy, wysłodków z buraka, wycieków z jabłek, przy czym zawartość magnezu w tych substratach była zbliżona. Średnie

wartości kształtowały się odpowiednio na poziomie: $2,4 \pm 0,5$ mg/g_{s.m.} - w próbkach kiszonki kukurydzy, $2,6 \pm 0,5$ mg/g_{s.m.} - w próbkach wysłódków z buraka i $2,2 \pm 0,9$ mg/g_{s.m.} w próbkach wyłóków z jabłek. Mieszanki tych substratów tym samym charakteryzowały się zbliżoną zawartością magnezu.

Najwyższą zawartość wapnia zaobserwowano w próbkach gnojowicy bydlęcej. Zawartość wapnia w gnojowicy bydlęcej zmieniała się od 32,8 do 38,4 mg/g_{s.m.}. Dla porównania pozostałe substraty charakteryzowały się znacznie niższymi wartościami tego pierwiastka. W wysłódkach z buraków i wyłókach z jabłek średnia zawartość wapnia wynosiła odpowiednio $11,8 \pm 1,9$ mg/g_{s.m.} i $12,2 \pm 3,4$ mg/g_{s.m.}. Podczas, gdy kiszonka kukurydzy była najbardziej uboga w ten pierwiastek, a jego zawartość w suchej masie wynosiła jedynie około 0,4 %, tj. $4,5 \pm 1,1$ mg/g_{s.m.}.

Najwięcej żelaza stwierdzono w próbkach gnojowicy bydlęcej, gdzie wartość średnia wynosiła $8,7 \pm 0,5$ mg/g_{s.m.} (z odchyleniami od 8,1 do 9,2 mg/g_{s.m.}), zaś jego niską zawartość zaobserwowano w wysłódkach z buraka i wyłókach z jabłek (zakres wartości zmieniał się od 0,4 do 0,8 mg/g_{s.m.}).

Wywar gorzelniany i gnojowica bydlęca spośród wszystkich poddanych analizie substratów charakteryzowały się najwyższymi zawartościami pierwiastków biogennych. Wartości średnie potasu, azotu i fosforu wynosiły odpowiednio: $70,6 \pm 11,9$ mg/g_{s.m.}, $75,4 \pm 11,1$ mg/g_{s.m.}, i $19,1 \pm 0,9$ mg/g_{s.m.} - w próbkach wywaru gorzelnianego oraz $58,6 \pm 4,2$ mg/g_{s.m.}, $52,2 \pm 4,9$ mg/g_{s.m.} i $31,7 \pm 1,1$ mg/g_{s.m.} - w próbkach gnojowicy bydlęcej. Dla porównania średnie zawartości K, N i P w wysłódkach z buraka stanowiły zaledwie $5,6 \pm 2,1$ mg/g_{s.m.}, $1,0 \pm 0,1$ mg/g_{s.m.} i $1,3 \pm 0,1$ mg/g_{s.m.}.

Tabela 4.1. Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne i zawartości makroelementów w stosowanych surowcach

Substraty	Sucha masa %	Materia org. %	Magnez mg/g _{s.m.}	Wapń mg/g _{s.m.}	Potas mg/g _{s.m.}	Żelazo mg/g _{s.m.}	Azot mg/g _{s.m.}	pH
Gnojowica bydłęca	8,6 - 11,2	78,8 - 89,2	6,6 - 7,4	32,8 - 38,4	52,3 - 63,4	8,1 - 9,2	46,5 - 57,5	7,8 - 8,1
	9,1 ± 2,4	81,4 ± 6,3	7,1 ± 0,3	35,6 ± 2,8	58,6 ± 4,2	8,7 ± 0,5	52,2 ± 4,9	7,9 ± 0,2
Wywar gorzelniany	2,9 - 5,6	80,4 - 85,1	17,5 - 25,2	18,5 - 22,5	55,3 - 82,5	3,7 - 4,6	62,5 - 85,1	4,4 - 5,1
	4,1 ± 1,2	82,1 ± 2,9	22,1 ± 3,8	20,2 ± 2,2	70,6 ± 11,9	4,1 ± 0,5	75,4 ± 11,1	4,7 ± 0,4
Kiszonka kukurydzy	22,0 - 35,5	85,5 - 95,3	1,9 - 2,9	3,8 - 5,9	7,5 - 11,4	1,1 - 1,6	1,8 - 2,4	4,4 - 5,2
	27,3 ± 4,7	88,4 ± 5,5	2,4 ± 0,5	4,5 ± 1,1	9,3 ± 2,1	1,4 ± 0,2	2,1 ± 0,3	4,8 ± 0,4
Wystodki z buraka	18,6 - 24,1	83,5 - 93,3	2,2 - 3,1	9,7 - 13,3	3,5 - 7,7	0,5 - 0,8	0,9 - 1,1	5,5 - 6,5
	21,8 ± 3,1	88,8 ± 4,3	2,6 ± 0,5	11,8 ± 1,9	5,6 ± 2,1	0,6 ± 0,2	1,0 ± 0,1	5,8 ± 0,4
Wytłoki z jabłek	13,5 ± 19,9	79,9 - 91,5	1,5 - 3,3	7,7 - 14,8	4,6 - 8,1	0,4 - 0,6	0,9 - 1,3	6,1 - 7,2
	15,8 ± 2,1	88,6 ± 8,2	2,2 ± 0,9	12,2 ± 3,4	6,1 ± 1,9	0,5 ± 0,1	1,1 ± 0,2	6,6 ± 0,5
Kiszonka kukurydzy + wystodki z buraka + wytłoki z jabłek	25,2 - 28,1	80,9 - 87,4	2,2 - 2,4	9,1 - 9,5	8,8 - 9,2	0,8 - 1,0	1,1 - 1,9	5,2 - 6,2
	26,4 ± 1,3	84,8 ± 4,9	2,3 ± 0,1	9,2 ± 0,3	9,0 ± 0,2	0,9 ± 0,1	1,6 ± 0,4	5,8 ± 0,5
Kiszonka kukurydzy i słonecznika + wytłoki owocowe + obornik bydłowy	20,5 - 24,1	82,9 - 87,7	2,9 - 3,7	6,7 - 10,2	8,7 - 11,5	0,8 - 1,1	4,7 - 12,5	5,7 - 6,6
	24,1 ± 3,3	86,6 ± 3,6	3,2 ± 0,5	8,9 ± 2,1	10,1 ± 1,4	0,9 ± 0,2	9,2 ± 3,5	6,0 ± 0,5
Wytłoki z buraka + kiszonka kukurydzy + wywar gorzelniany	18,5 - 22,6	85,9 - 92,7	2,0 - 2,4	8,8 - 11,1	6,8 - 10,4	0,6 - 0,9	1,8 - 3,4	5,7 - 6,1
	19,3 ± 1,7	88,8 ± 4,7	2,2 ± 0,2	9,2 ± 1,8	8,6 ± 2,0	0,7 ± 0,2	2,7 ± 0,9	5,9 ± 0,2
Kiszonka kukurydzy + wystodki z buraka	21,1 - 25,7	88,1 - 90,3	2,2 - 2,5	8,8 - 10,1	6,3 - 7,9	0,5 - 0,6	1,4 - 1,7	5,1 - 5,9
	23,2 ± 2,2	89,1 ± 2,5	2,3 ± 0,2	9,2 ± 1,0	7,1 ± 0,7	0,5 ± 0,1	1,5 ± 0,2	5,5 ± 0,4

4.2. Jakość frakcji pofermentacyjnych

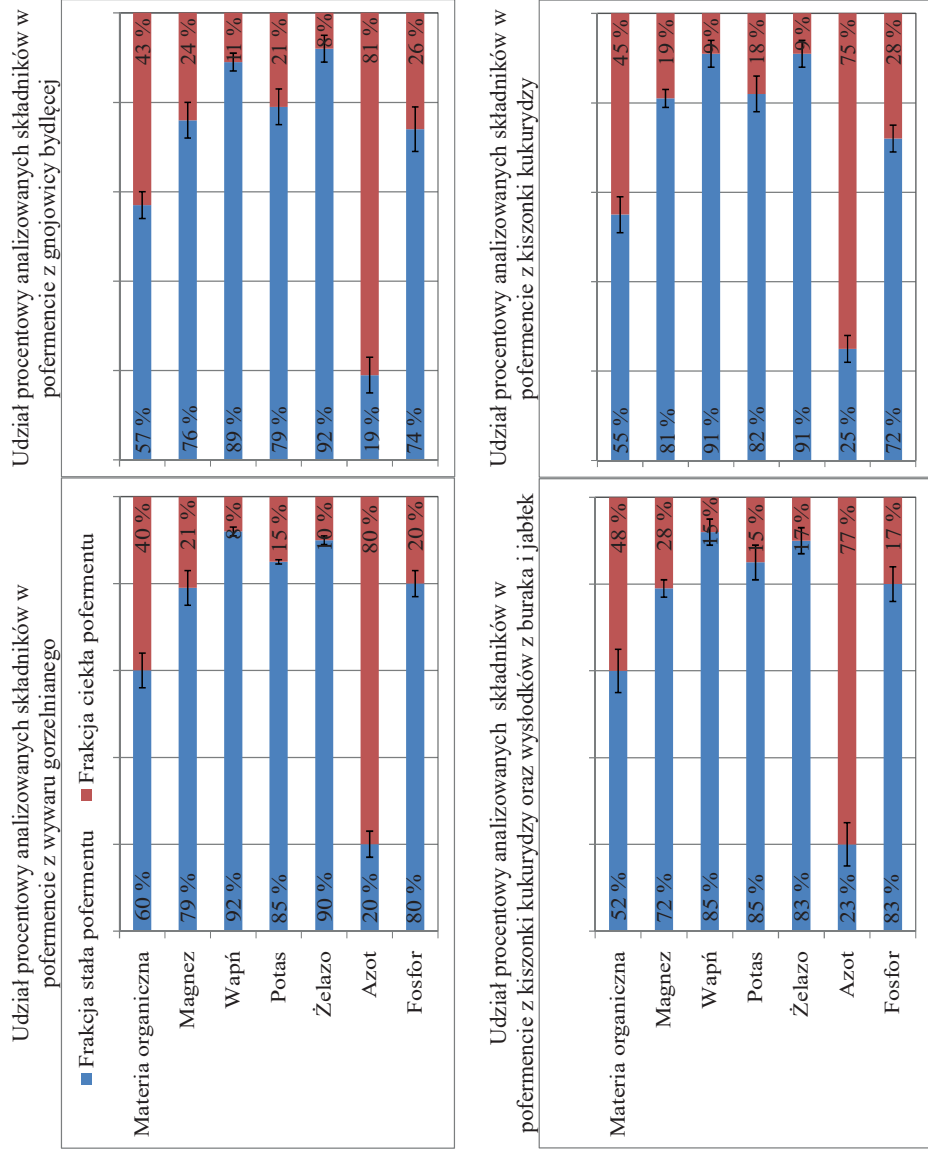
Separacja pofermentu na frakcję stałą i ciekłą (odcieki)

W tabeli 4.2. podano procentowy udział składników we frakcji stałej i odciekach po separacji pofermentu. natomiast na rys. 4.1. przedstawiono szczegółowy ich rozkład. Zaobserwowano, że pomimo zachowania identycznych parametrów mechanicznej separacji (wirowanie przy liczbie obrotów 4000 rpm./min i czasie wirowania, $t = 30$ min.) przyjętych do oddzielenia frakcji stałej od frakcji ciekłej pofermentu, separacja poszczególnych składników w analizowanych pofermentach zmieniała się w stosunkowo szerokim zakresie.

We frakcji stałej pozostawało odpowiednio: od 52,0 do 64,0 % materii organicznej, od 70,0 do 88,0 % Mg, od 85,0 do 93,0 % Ca, od 79,0 do 90,0 % K, od 83,0 do 95,0 % Fe i od 72,0 do 83,0 % P w odniesieniu do całkowitej zawartości analizowanych składników obecnych w pofermentach. Najbardziej mobilnym pierwiastkiem okazał się azot, którego udział we frakcji stałej wynosił średnio $22,0 \pm 3,0$ %. Po separacji pofermentów około 80,0 % związków azotu stwierdzono we frakcji ciekłej.

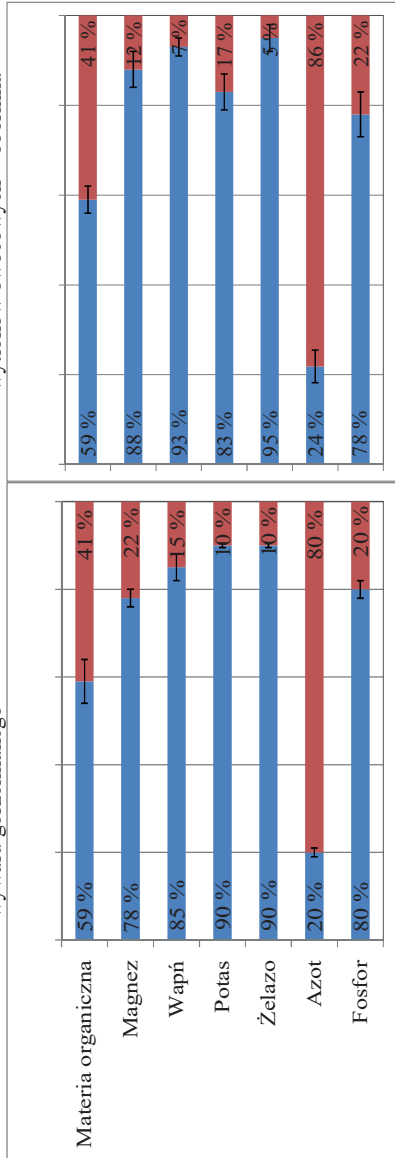
Tabela 4.2. Procentowy udział poszczególnych składników we frakcji stałej i ciekłej po mechanicznej separacji pofermentu

Separacja	pofermentu	Materia org.	Magnez	Wapń	Potas	Żelazo	Azot	Fosfor
Frakcja stała	min. - max.	52,0 - 64,0	70,0 - 88,0	85,0 - 93,0	79,0 - 90,0	83,0 - 95,0	19,0 - 25,0	72,0 - 83,0
	śr. ± odch. std.	58,0 ± 6,0	75,0 ± 8,0	90,0 ± 4,0	82,0 ± 5,0	90,0 ± 5,0	22,0 ± 3,0	75,0 ± 5,0
Frakcja ciekła	min. - max.	36,0 - 48,0	12,0 - 28,0	7,0 - 15,0	10,0 - 21,0	5,0 - 17,0	75,0 - 81,0	17,0 - 28,0
	śr. ± odch. std.	43,0 ± 6,0	20,0 ± 8,0	11,0 ± 4,0	16,0 ± 6,0	11,0 ± 6,0	78,0 ± 3,0	22,0 ± 6,0

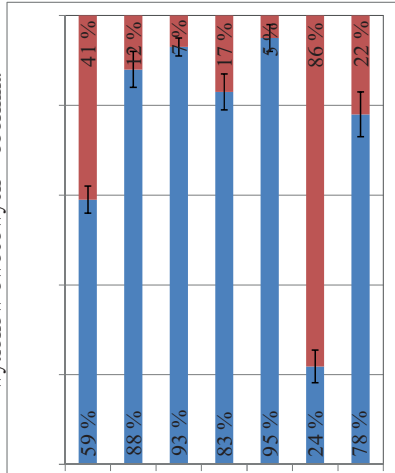


Rys 4.1. Udział procentowy poszczególnych składników we frakcji stałej i ciekłej po separacji pofermentu dla zastosowanych substratów

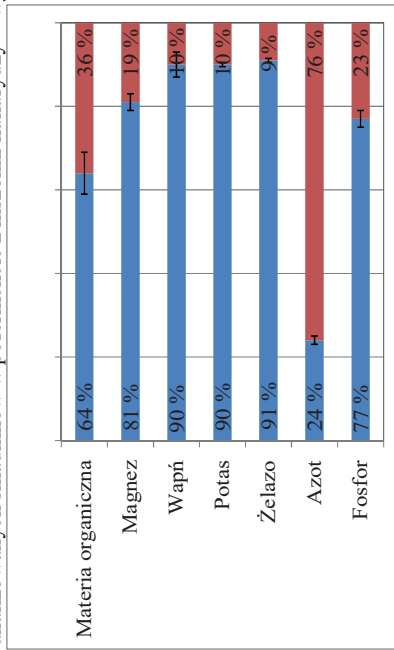
Udział procentowy analizowanych składników w pofermencie z wytlóków z buraka + kiszonki kukurydzy + wywaru gorzelnianego



Udział procentowy analizowanych składników w pofermencie z kiszonki kukurydzy i słonecznika + wytlóków owocowych + obornika



Udział procentowy analizowanych składników w pofermencie z kiszonki kukurydzy + wysłódków z buraka



Rys. 4.1. c.d.

Fracja stała pofermentu

Wartości analizowanych składników we frakcjach stałych pofermentów podano w tabeli 4.3. Na rys. 4.2. przedstawiono wartości oznaczonych właściwości fizyczno-chemicznych we frakcjach stałych pofermentów i surowcach wsadowych.

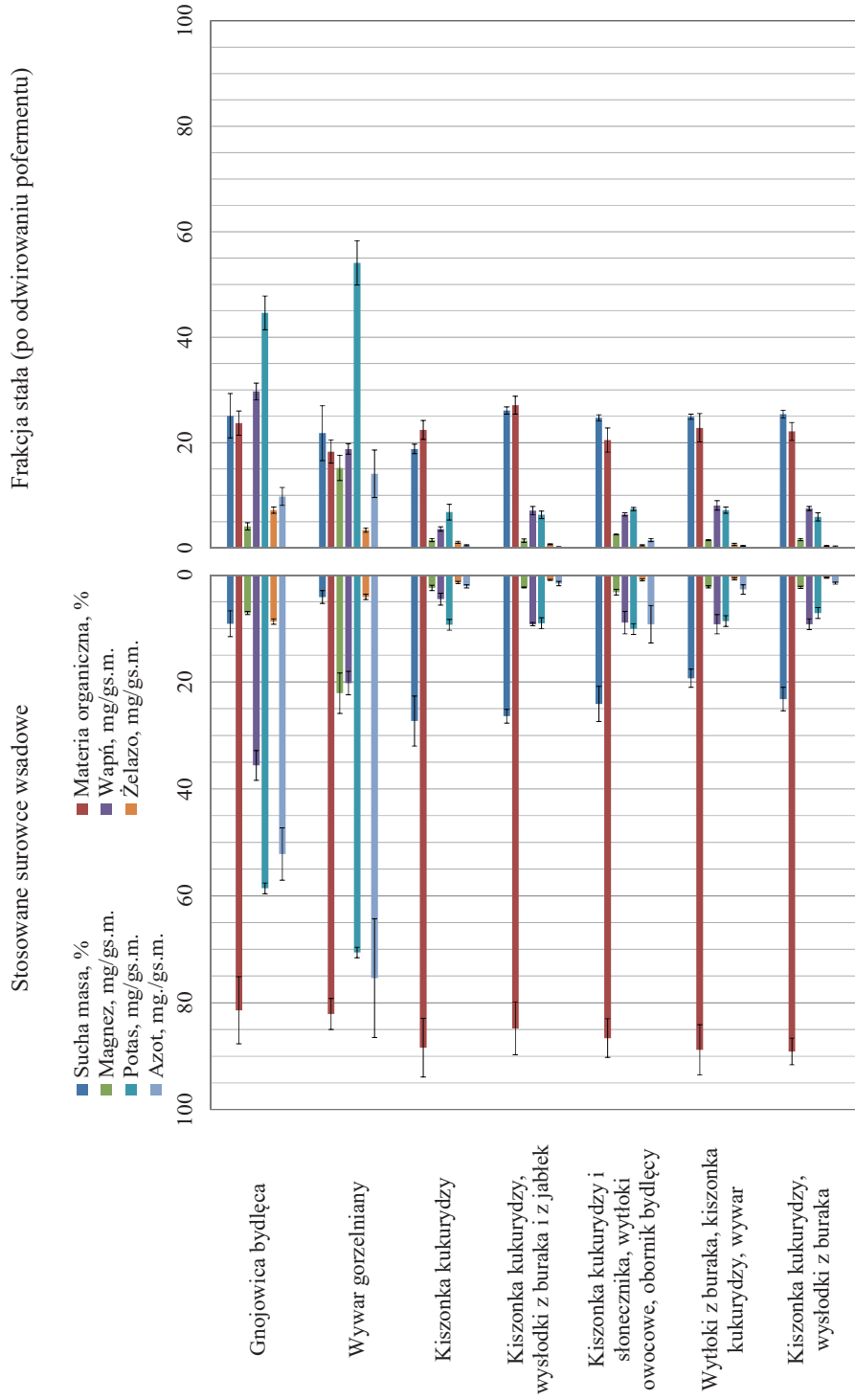
Fracje stałe pofermentów charakteryzowały się znaczną zmiennością analizowanych składników. Zawartość makroelementów i materii organicznej w pofermencie determinował rodzaj stosowanych surowców. Jednocześnie zaobserwowano, że proces fermentacji przyczynił się do transformacji związków biogenych i zmiany właściwości fizyczno-chemicznych pofermentu w porównaniu do zastosowanych surowców. Fracje stałe pofermentów w porównaniu z substratami wsadowymi, charakteryzowały się niższymi zawartościami materii organicznej i azotu zaś wyższymi wartościami odczynu. Odczyn frakcji stałych pofermentów zmieniał się od 8,2 do 9,3.

Po odwirowaniu pofermentów, zawartość suchej masy w ich frakcjach stałych zmieniała się od 17,7 do 29,1 %. Stwierdzono jednocześnie, że uzyskany poferment z substratów bogatych w celulozę i ligniny (kiszonka kukurydziana) poddany odwirowaniu zawierał niższą zawartość suchej masy (wartość średnia wynosiła $18,8 \pm 0,9$ %) w porównaniu z frakcją stałą pofermentu z odchodów zwierzęcych - gnojowicy bydłowej (wartość średnia wynosiła $25,1 \pm 4,2$ %).

Udział materii organicznej we frakcjach stałych w odniesieniu do pofermentów zmieniał się od 52,0 do 64,0 %, a jej zawartość w suchej masie frakcji stałych wynosiła od 16,2 do 28,9 %.

Tabela 4.3. Właściwości fizyczno-chemiczne i zawartość makroelementów we frakcjach stałych pofermentów z analizowanych surowców wsadowych

Frakcja stała pofermentu z analizowanych surowców:	Sucha masa %	Materia org. %	Magnez mg/g _{s.m.}	Wapń mg/g _{s.m.}	Potas mg/g _{s.m.}	Żelazo mg/g _{s.m.}	Azot mg/g _{s.m.}	pH
Gnojowicy bydłowej	22,1 - 29,1	20,1 - 26,2	3,3 - 4,9	27,1 - 31,7	40,8 - 47,7	6,6 - 7,8	8,0 - 11,2	8,5 - 8,8
	25,1 ± 4,2	23,7 ± 2,3	4,1 ± 0,7	29,7 ± 1,6	44,6 ± 3,2	7,2 ± 0,6	9,8 ± 1,7	8,6 ± 0,2
Wywaru gorzelnianego	15,5 - 27,2	16,2 - 20,5	13,3 - 17,7	18,1 - 19,9	50,3 - 58,2	3,0 - 3,9	9,6 - 18,8	8,2 - 9,3
	21,8 ± 5,2	18,3 ± 2,2	15,2 ± 2,4	18,8 ± 1,0	54,1 ± 4,2	3,4 ± 0,4	14,1 ± 4,5	8,7 ± 0,6
Kiszonki kukurydzy	17,7 - 19,8	20,1 - 24,1	1,1 - 1,7	3,1 - 3,9	6,2 - 7,4	0,9 - 1,3	0,4 - 0,6	8,3 - 8,8
	18,8 ± 0,9	22,4 ± 1,8	1,5 ± 0,3	3,6 ± 0,4	6,8 ± 1,5	1,1 ± 0,2	0,5 ± 0,1	8,5 ± 0,3
Kiszonki kukurydzy + wysłodków z buraka + wytlóków z jabłek	25,3 - 26,7	25,1 - 28,9	1,1 - 1,7	6,2 - 7,9	5,9 - 6,9	0,6 - 0,8	0,1 - 0,3	8,7 - 8,9
	26,1 ± 0,7	27,1 ± 1,7	1,4 ± 0,3	7,1 ± 0,8	6,3 ± 0,7	0,7 ± 0,1	0,2 ± 0,04	8,8 ± 0,1
Kiszonki kukurydzy i słonecznika + wytlóków owocowych + obornika bydłowego	24,1 - 25,4	18,4 - 22,9	2,4 - 2,7	6,1 - 6,8	7,1 - 7,7	0,4 - 0,6	1,3 - 1,8	8,5 - 9,0
	24,7 ± 0,6	20,5 ± 2,3	2,6 ± 0,1	6,4 ± 0,3	7,4 ± 0,3	0,5 ± 0,1	1,5 ± 0,3	8,7 ± 0,2
Wytlóków z buraka + kiszonki kukurydzy + wywaru gorzelnianego	24,5 - 25,4	20,2 - 25,3	1,4 - 1,6	7,1 - 8,8	6,5 - 7,8	0,6 - 0,9	0,2 - 0,5	8,5 - 8,8
	24,9 ± 0,5	22,8 ± 2,7	1,5 ± 0,1	8,1 ± 0,9	7,2 ± 0,6	0,7 ± 0,2	0,4 ± 0,1	8,6 ± 0,2
Kiszonka kukurydzy + wysłodki z buraka	24,8 - 26,1	20,2 - 23,9	1,4 - 1,8	7,1 - 7,9	5,1 - 6,8	0,3 - 0,5	0,2 - 0,4	8,4 - 8,6
	25,4 ± 0,7	22,1 ± 1,7	1,6 ± 0,2	7,5 ± 0,4	5,9 ± 0,8	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	8,5 ± 0,1



Rys. 4.2. Porównanie właściwości fizyczno-chemicznych i zawartości makroelementów w substratach i frakcji stałej pofermentów

Zawartości wapnia i żelaza w surowcach wsadowych i frakcji stałej pofermentów były zbliżone (rys. 4.2.). Zatem można stwierdzić, że we frakcjach stałych, pierwiastki te występowały w trwałych wiązaniach chemicznych, zaś mechaniczne odwirowanie pofermentu nie miało znaczącego wpływu na mobilność metali lekkich (z frakcji stałych do odcieków). Najwyższą zawartość wapnia stwierdzono w próbkach frakcji stałej pofermentu z gnojowicy bydłowej, zaś najniższą z kiszonki kukurydzy. Zawartość Ca w suchej masie zmieniała się odpowiednio od 27,1 do 31,7 mg/g_{s.m.} (wartość średnia wynosiła: $29,7 \pm 1,6$ mg/g_{s.m.}) oraz od 3,1 do 3,9 mg/g_{s.m.} (wartość średnia wynosiła: $3,6 \pm 0,4$ mg/g_{s.m.}). Również żelaza było najwięcej w próbkach frakcji stałej pofermentu z gnojowicy bydłowej (wartość średnia wynosiła: $7,2 \pm 0,6$ mg/g_{s.m.}), zaś jego niewielkie ilości wykazano we frakcjach otrzymanych z współfermentacji kiszonki kukurydzy, wysłdków z buraka i wytlóków z jabłek (od 0,4 do 0,9 mg/g_{s.m.}).

Fracje stałe pofermentów były także bogate w inne makroelementy, m.in. magnez, potas, azot i fosfor, przy czym ich zawartość w pofermencie determinowała biomasa wsadowa. Pierwiastki te wykazywały również pewną mobilność podczas odwirowywania pofermentów. We frakcjach stałych pofermentów pozostawało średnio w trwałych wiązaniach chemicznych $75,0 \pm 8,0$ % Mg, $82,0 \pm 5,0$ % K i $75,0 \pm 6,0$ % P (w odniesieniu do ich zawartości w substratach wsadowych). Oznaczałoby to, że po odwirowaniu pofermentu pozostałe jony Mg, K i P pozostawały zarówno w formie rozpuszczonej i zawiesinowej w odciekach pofermentacyjnych. Najbardziej mobilnym pierwiastkiem okazał się N, którego udział we frakcjach stałych pofermentów wynosił średnio w $22,0 \pm 3,0$ %. Najwyższą zawartość azotu stwierdzono w próbkach frakcji stałej pofermentu z wywaru gorzelnianego. Zawartość N w suchej masie zmieniała się od 9,6 do 18,8 mg/g_{s.m.} (wartość średnia wynosiła: $14,1 \pm 4,5$ mg/g_{s.m.}), zaś wartości najniższe uzyskano w próbkach frakcji stałych otrzymanych z współfermentacji kiszonki kukurydzy, wytlóków jabłek oraz wysłdków z buraka (wartości zmieniały się od 0,1 do 0,5 mg/g_{s.m.}).

Zawartość metali ciężkich we frakcjach stałych pofermentów była bardzo niska (tabela 4.4.). Najwięcej było cynku, którego zawartość zmieniała się od 22,2 mg/kg_{s.m.} (we frakcjach stałych pofermentów dla mieszaniny substratów z przewagą zielonych odpadów włóknistych) do 286,1 mg/kg_{s.m.} (we frakcji stałej pofermentu z gnojowicy bydłowej). W najmniejszych ilościach we frakcjach stałych pofermentów występował kadm, którego udział zmieniał się od 0,2 do 0,25 mg/kg_{s.m.} Zawartość niklu, ołowiu i chromu również była niska i średnie wartości wynosiły odpowiednio: 1,75 ± 1,28 mg/kg_{s.m.}, 1,3 ± 1,03 mg/kg_{s.m.} oraz 1,9 ± 1,5 mg/kg_{s.m.}. Analizowane metale ciężkie charakteryzowały się znacznym zróżnicowaniem zawartości minimalnej i maksymalnej w odniesieniu do wartości średniej. Zawartości metali ciężkich we frakcjach stałych pofermentów determinowały substraty poddawane fermentacji. Najniższą zawartość metali ciężkich wykazano we frakcjach stałych pofermentów z współfermentacji kiszonki kukurydzy, wysłoków z buraka i wycieków z jabłek, zaś najwyższe wartości we frakcji stałej pofermentu z gnojowicy bydłowej. Niska zawartość metali ciężkich w analizowanych frakcjach stałych była charakterystyczna dla pofermentów z biogazowni rolniczych.

Tabela 4.4. Zawartość wybranych metali ciężkich we frakcjach stałych pofermentów, mg/kg_{s.m.}

Metale ciężkie	Zn	Cu	Ni	Pb	Cr	Cd
	min. - max.					
	śr. ± odch. std.					
Frakcje stałe pofermentów	22,2 - 286,1	3,2 - 39,2	<1 - 4,5	<1 - 2,8	0,2 - 4,3	0,2 - 0,25
	80,7 ± 91,4	16,7 ± 14,2	1,75 ± 1,28	1,3 ± 1,03	1,9 ± 1,5	0,21 ± 0,02

Odcieki pofermentacyjne

W tabeli 4.5. podano wartości badanych własności fizyczno-chemicznych w próbkach odcieków pofermentacyjnych. Odcieki charakteryzowały się dużą zmiennością wartości stężeń zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej, materii organicznej wyrażonej w ChZT, metali lekkich i związków biogennych. Zakresy wartości stężeń zawiesiny, materii organicznej oraz pierwiastków: Mg, Ca, K i Fe w

odciekach (w zależności od surowców poddanych fermentacji) wynosiły odpowiednio: od 8,71 do 22,7 g/L dla zawiesiny ogólnej, od 8,14 do 22,1 g/L dla zawiesiny organicznej; od 3,58 do 15,7 g O₂/L dla materii organicznej; od 0,01 do 0,22 g/L dla magnezu; od 0,01 do 0,31 g/L dla wapnia; od 0,11 do 1,33 g/L dla potasu oraz od 0,01 do 0,04 g/L dla żelaza.

Najwyższe stężenia Mg, Ca i Fe zaobserwowano w odciekach z fermentacji gnojowicy bydłowej (wartości średnie wynosiły odpowiednio: $0,15 \pm 0,02$ g/L, $0,27 \pm 0,07$ g/L i $0,03 \pm 0,01$ g/L). Natomiast odcieki otrzymane z fermentacji wywaru gorzelnianego charakteryzowały się najwyższymi wartościami stężeń potasu (wartość średnia wynosiła $1,14 \pm 0,18$ g/L). Odcieki pofermentacyjne otrzymane z fermentacji odpadów zielonych włóknistych (kiszonka kukurydzy) oraz odcieki z fermentacji odpadów z przemysłu spożywczego (wytłoki z jabłek i wysłodki z buraków) charakteryzowały się zbliżonymi wartościami stężeń Mg, Ca i Fe. Średnie wartości stężeń zmieniały się odpowiednio: od $0,02 \pm 0,01$ do $0,05 \pm 0,01$ g/L dla magnezu, od $0,04 \pm 0,01$ do $0,07 \pm 0,01$ g/L dla wapnia i $0,02 \pm 0,01$ g/L dla żelaza.

Dominującą formę azotu w odciekach pofermentacyjnych stanowił azot amonowy powstający podczas hydrolizy białek i mocznika (składników substratów wsadowych), zaś jego stężenie było związane z pierwotną zawartością azotu w surowcu. Wywar gorzelniany i gnojowica bydłowa charakteryzowały się najwyższymi zawartościami azotu. Dlatego też w odciekach pofermentacyjnych wartości stężeń jonów NH₄⁺ były również wysokie i zmieniały się od 1,73 do 2,11 g/L (tabela 4.5.). Natomiast stężenia jonów NH₄⁺ w odciekach z fermentacji zielonych odpadów włóknistych były niższe i zmieniały się od 1,06 do 1,59 g/L (ponieważ stosowane surowce charakteryzowały się stosunkowo niską zawartością azotu w porównaniu do odchodów zwierzęcych).

Tabela 4.5. Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne odciekach pofermentacyjnych w zależności od stosowanych surowców

Frakcja ciepla pofermentu dla analizowanych surowców:	Zawiesina ogólna	Zawiesina organiczna	Magnez	Wapń	Potas	Żelazo	Azot ogólny	NH ₄ ⁺	ChZT _{całk.}	ChZT _{rozp.}	pH
	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	gO ₂ /L	gO ₂ /L	gO ₂ /L
min. - max.											
śr. ± odch.											
Gnojowicy bydłowej	17,8 - 22,7	16,6 - 22,1	0,13 - 0,17	0,22 - 0,31	0,71 - 1,12	0,02 - 0,04	1,91 - 2,32	1,73 - 2,11	11,2 - 12,2	9,2 - 10,1	8,5 - 8,8
	20,1 ± 2,6	19,1 ± 2,9	0,15 ± 0,02	0,27 ± 0,07	0,93 ± 0,2	0,03 ± 0,01	2,17 ± 0,1	1,91 ± 0,2	11,4 ± 0,7	9,5 ± 0,6	8,6 ± 0,2
Wywaru gorzelnianego	14,2 - 18,6	13,8 - 17,2	0,14 - 0,22	0,13 - 0,17	0,92 - 1,33	0,03 - 0,04	2,11 - 2,22	1,87 - 2,01	14,1 - 15,7	13,3 - 14,1	8,2 - 9,3
	16,2 ± 2,3	15,6 ± 1,6	0,14 ± 0,07	0,15 ± 0,02	1,14 ± 0,18	0,03 ± 0,01	2,18 ± 0,04	1,91 ± 0,1	14,7 ± 0,9	13,8 ± 0,3	8,7 ± 0,6
Kiszonki kukurydzy	9,21 - 12,5	9,03 - 11,7	0,02 - 0,06	0,01 - 0,03	0,12 - 0,17	0,01 - 0,04	1,42 - 1,63	1,33 - 1,59	4,11 - 5,35	3,92 - 5,09	8,5 - 8,8
	10,7 ± 1,7	10,5 ± 1,1	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,02 ± 0,01	1,50 ± 0,12	1,44 ± 0,16	4,71 ± 0,62	4,53 ± 0,55	8,6 ± 0,2
Kiszonki kukurydzy + wysłodków z buraka i jabłek	8,71 - 12,6	8,14 - 11,1	0,04 - 0,07	0,06 - 0,07	0,11 - 0,25	0,02 - 0,03	1,13 - 1,42	1,06 - 1,32	3,98 - 4,21	3,56 - 3,98	8,7 - 8,9
	10,5 ± 2,1	9,60 ± 1,4	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,17 ± 0,07	0,02 ± 0,01	1,29 ± 0,12	1,18 ± 0,14	4,07 ± 0,09	3,75 ± 0,18	8,8 ± 0,1
Kiszonki kukurydzy i słonecznika + wytlóków	9,65 - 14,2	9,14 - 14,1	0,06 - 0,07	0,03 - 0,05	0,17 - 0,31	0,02 - 0,03	1,57 - 1,98	1,49 - 1,59	4,98 - 5,21	3,56 - 4,92	8,5 - 9,0
owocowych + obornika bydłowego	11,7 ± 2,3	11,5 ± 2,6	0,06 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,23 ± 0,07	0,02 ± 0,01	1,76 ± 0,22	1,57 ± 0,13	5,08 ± 0,12	4,26 ± 0,67	8,7 ± 0,2
Wytlóków z buraka + kiszonki kukurydzy + wywaru	11,5 - 16,2	11,1 - 14,8	0,02 - 0,04	0,02 - 0,06	0,27 - 0,33	0,01 - 0,02	1,34 - 1,68	1,26 - 1,54	4,17 - 4,87	3,96 - 4,12	8,5 - 8,8
	13,8 ± 2,3	12,8 ± 1,8	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,31 ± 0,03	0,01 ± 0,01	1,53 ± 0,16	1,44 ± 0,11	4,50 ± 0,36	4,02 ± 0,09	8,6 ± 0,2
Kiszonki kukurydzy + wysłodków z buraka	18,7 - 21,6	18,1 - 19,1	0,01 - 0,03	0,06 - 0,09	0,17 - 0,22	0,01 - 0,03	1,35 - 1,61	1,26 - 1,52	3,58 - 5,11	3,11 - 4,82	8,5 - 8,6
	20,1 ± 1,5	18,7 ± 0,5	0,02 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,19 ± 0,03	0,02 ± 0,01	1,47 ± 0,13	1,38 ± 0,14	4,32 ± 0,72	3,94 ± 0,88	8,5 ± 0,1

4.3. Formy fosforu w surowcach i frakcjach pofermentacyjnych

Surowce

Podczas oceny ilości fosforu, który może być uwalniany z fermentowanych substratów, istotne znaczenie ma udział biologicznie dostępnych form fosforu. Ruchliwość fosforu jest związana z jego oddziaływaniem z różnymi makro- i mikroelementami. Dlatego znajomość różnych form, w których fosfor jest obecny, jest konieczna. Analiza specjacji fosforu dostarczyła istotnych informacji o możliwości uwalniania i transformacji tego pierwiastka z surowców w procesie fermentacji.

W tabeli 4.6. podano zawartość fosforu ogólnego i poszczególnych jego form, w zależności od surowców, w których ten pierwiastek występował. W substratach stwierdzono obecność fosforu zarówno w formie nieorganicznej, jak i organicznej. Ponadto frakcjonowanie fosforu nieorganicznego (frakcja IP) dostarczyło szczegółowych informacji o potencjalnej biologicznej dostępności, w wyniku której wyodrębniono fosfor słabo rozpuszczalny i biologicznie dostępny. Z surowców wyekstrahowano nieorganiczne formy fosforu, do których zaliczono fosfor związany z tlenkami i wodorotlenkami Mg, Fe i Al (frakcja NAIP) oraz fosfor przyłączony do minerałów wapnia oraz resztkowy nieorganiczny fosfor zawarty w bardzo odpornych minerałach i strukturach kryształów niektórych krzemianów (frakcja AP).

Substraty charakteryzowały się zróżnicowanymi zawartościami form fosforu, chociaż zbliżonym rozkładem frakcyjnym (tabela 4.6.). Zawartości poszczególnych form fosforu we wszystkich surowcach ulegały obniżeniu wg następującego szeregu:

frakcja AP > frakcja NAIP > frakcja OP.

Z przedstawionego szeregu wynika, że poddane analizie surowce są źródłem mobilnych związków fosforu. Zgodnie z treścią protokołu SMT formę fosforu o największej dostępności biologicznej stanowią formy fosforu: organicznego i fosforu związanego z Mg, Fe i Al.

Tabela 4.6. Formy fosforu w surowcach poddanych fermentacji

Surowce	TP	OP	IP	NAIP	AP
	mg/g _{s.m.}	mg/g _{s.m.}	mg/g _{s.m.}	mg/g _{s.m.}	mg/g _{s.m.}
	min. - max.				
śr. ± odch.					
Gnojowica bydlęca	30,6 - 32,7	6,3 - 7,1	24,2 - 25,5	7,1 - 7,9	16,9 - 18,1
	31,7 ± 1,1	6,8 ± 0,4	24,9 ± 0,7	7,5 ± 0,4	17,4 ± 0,6
Wywar gorzelniany	18,8 - 19,9	2,0 - 2,5	16,3 - 17,1	7,5 - 7,8	8,8 - 9,4
	19,1 ± 0,9	2,3 ± 0,3	16,8 ± 0,5	7,6 ± 0,2	9,2 ± 0,5
Kiszonka kukurydzy	3,9 - 4,5	0,5 - 0,7	3,4 - 3,8	1,3 - 1,5	2,0 - 2,3
	4,2 ± 0,4	0,6 ± 0,1	3,6 ± 0,2	1,4 ± 0,1	2,2 ± 0,2
Wysłodki z buraka	1,2 - 1,4	0,19 - 0,21	1,0 - 1,1	0,29 - 0,31	0,7 - 0,9
	1,3 ± 0,1	0,2 ± 0,03	1,1 ± 0,1	0,3 ± 0,05	0,8 ± 0,1
Wytłoki z jabłek	1,4 - 1,7	0,39 - 0,41	1,0 - 1,2	0,41 - 0,42	0,69 - 0,71
	1,5 ± 0,2	0,4 ± 0,03	1,2 ± 0,1	0,4 ± 0,02	0,7 ± 0,03
Kiszonka kukurydzy + wysłodki z buraka + wytłoki z jabłek	3,5 - 4,1	0,5 - 0,7	3,1 - 3,3	1,1 - 1,3	1,9 - 2,1
	3,9 ± 0,6	0,6 ± 0,1	3,3 ± 0,2	1,2 ± 0,1	2,1 ± 0,2
Kiszonka kukurydzy i słonecznika + wytłoki owocowe + obornik bydlęcy	5,0 - 5,4	0,8 - 1,0	4,1 - 4,5	1,7 - 1,9	2,3 - 2,6
	5,2 ± 0,3	0,9 ± 0,1	4,3 ± 0,3	1,8 ± 0,2	2,5 ± 0,1
Wytłoki z buraka + kiszonka kukurydzy + wywar pogorzelniany	3,2 - 3,6	0,8 - 0,9	2,4 - 2,6	0,7 - 0,9	1,6 - 1,8
	3,4 ± 0,2	0,9 ± 0,1	2,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,7 ± 0,2
Kiszonka kukurydzy + wysłodki z buraka	2,6 - 2,9	0,38 - 0,41	2,3 - 2,5	0,59 - 0,6	1,8 - 1,9
	2,8 ± 0,2	0,4 ± 0,03	2,4 ± 0,1	0,6 ± 0,05	1,8 ± 0,1

gdzie: TP - fosfor ogólny; OP - fosfor organiczny; IP - fosfor nieorganiczny; NAIP - fosfor występujący w połączeniach z Al, Fe, Mg i Mn; AP - fosfor występujący w połączeniach z Ca

Ilość fosforu o wysokim potencjale uwalniania (frakcja NAIP + frakcja OP) zmieniała się w szerokim zakresie. Najwyższą zawartość fosforu potencjalnie mobilnego wykazano dla gnojowicy bydlęcej, wartość średnia (sumy frakcji NAIP i frakcji OP) wynosiła: $14,3 \pm 0,4$ mg/g_{s.m.}, zaś najniższą: $0,5 \pm 0,03$ mg/g_{s.m.} - w próbkach wysłodków z buraka. Jednak frakcja najmniej mobilna Ca-P (frakcja AP) stanowiła w obu surowcach ponad 50 % w odniesieniu do fosforu ogólnego. Frakcja Ca-P stanowiła dominującą formę fosforu również dla pozostałych analizowanych surowców, a jej najwyższy udział ($64,3 \pm 1,4$ %) stwierdzono w mieszaninie substratów: kiszonki kukurydzy i wysłodków z buraka.

Zawartości frakcji fosforu nieorganicznego: frakcja IP (jako suma frakcji NAIP i AP) i fosforu organicznego: frakcja OP w substratach zmieniały się odpowiednio od 1,0 do 25,5 mg/g_{s.m.} i od 0,19 do 7,1 mg/g_{s.m.}. Wśród wszystkich substratów najwyższą zawartość fosforu nieorganicznego wykazano dla próbek gnojowicy bydlęcej: wartość średnia wynosiła $24,9 \pm 0,7$ mg/g_{s.m.} (dla zmian od 24,2 do 25,5 mg/g_{s.m.}), zaś najniższą w próbkach wysłódków z buraka: wartość średnia wynosiła $1,1 \pm 0,1$ mg/g_{s.m.} (z odchyleniami od 1,0 do 1,1 mg/g_{s.m.}). Podobnie sytuacja kształtowała się w odniesieniu do fosforu organicznego. Również w próbkach gnojowicy bydlęcej zawartość tej frakcji fosforu była najwyższa (wartość średnia wynosiła $6,8 \pm 0,4$ mg/g_{s.m.}), a najniższa w wysłódkach z buraka (wartość średnia wynosiła $0,2 \pm 0,03$ mg/g_{s.m.}).

Frakcja stała pofermentu

Zawartość poszczególnych form P we frakcji stałej pofermentów podano w tabeli 4.7. Na rys. 4.3. porównano zawartości analizowanych form fosforu w surowcach wsadowych i frakcjach stałych pofermentów. Ich udział procentowy odniesiony do fosforu ogólnego przedstawiono na rys. 4.4.

Udział fosforu ogólnego we frakcji stałej w odniesieniu do jego zawartości w pofermencie zmieniał się: od 70 do 85 %, a jego zawartość w suchej masie frakcji stałej zmieniała się: od 2,3 do 28,9 mg/g_{s.m.}.

Frakcje stałe pofermentów podobnie jak surowce wsadowe charakteryzowały się zbliżonym rozkładem frakcyjnym dla fosforu. Zawartość poszczególnych form fosforu we wszystkich frakcjach stałych pofermentów uległa obniżeniu wg następującego szeregu:

frakcja AP > frakcja NAIP > frakcja OP.

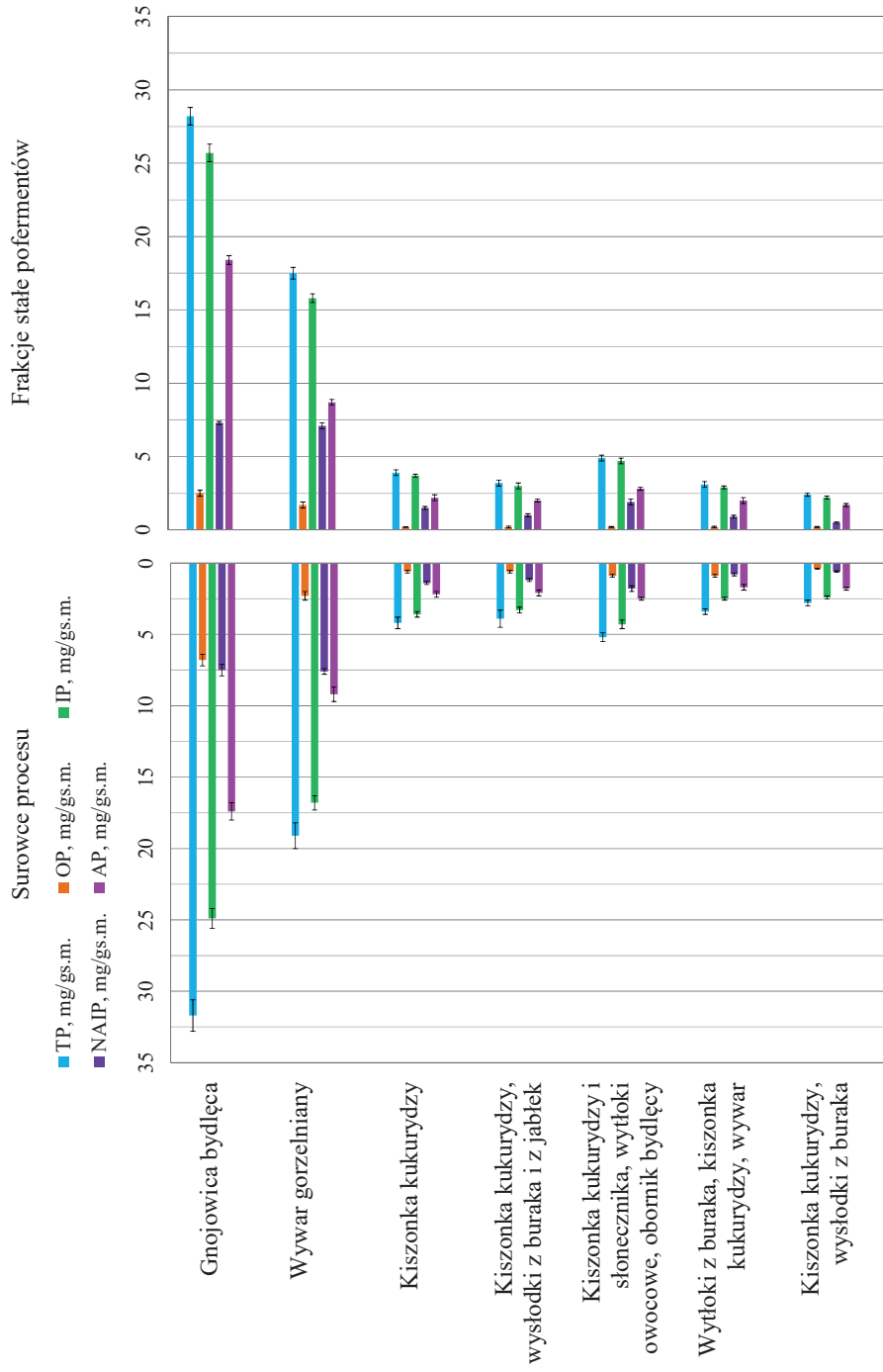
Na tej podstawie stwierdzono, że zawartość fosforu o wysokim potencjale mobilności (sumy fosforu występującego w połączeniach z Al, Fe, Mg i Mn, tj. frakcja NAIP oraz fosforu organicznego, tj. frakcja OP, w odwirowanych pofermentach była znacznie niższa w porównaniu do zawartości w stosowanych surowcach.

Tabela 4.7. Specjacja fosforu we frakcjach stałych pofermentów

Stosowane surowce:	TP	OP	IP	NAIP	AP
	mg/g _{s.m.}	mg/g _{s.m.}	mg/g _{s.m.}	mg/g _{s.m.}	mg/g _{s.m.}
	min. - max.				
śr. ± odch.					
Gnojowicy bydłowej	27,6 - 28,9	2,3 - 2,8	25,1 - 26,4	7,2 - 7,4	18,1 - 18,8
	28,2 ± 0,6	2,5 ± 0,2	25,7 ± 0,6	7,3 ± 0,1	18,4 ± 0,3
Wywaru gorzelnianego	17,1 - 18,0	1,4 - 1,9	15,5 - 16,2	7,0 - 7,3	8,4 - 8,9
	17,5 ± 0,4	1,7 ± 0,2	15,8 ± 0,3	7,1 ± 0,2	8,7 ± 0,2
Kiszonki kukurydzy	3,6 - 4,1	0,2 - 0,3	3,6 - 3,8	1,3 - 1,6	2,0 - 2,3
	3,9 ± 0,2	0,2 ± 0,02	3,7 ± 0,1	1,5 ± 0,1	2,2 ± 0,2
Kiszonki kukurydzy + wysłodków z buraka + wytłoków z jabłek	3,0 - 3,3	0,2 - 0,3	2,8 - 3,3	0,9 - 1,2	1,9 - 2,1
	3,2 ± 0,2	0,2 ± 0,06	3,0 ± 0,2	1,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1
Kiszonki kukurydzy i słonecznika + wytłoków owocowych + obornika bydłowego	4,7 - 5,1	0,1 - 0,2	4,4 - 4,8	1,7 - 2,0	2,6 - 2,9
	4,9 ± 0,2	0,2 ± 0,03	4,7 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,8 ± 0,1
Wytłoków z buraka + kiszonki kukurydzy + wywaru gorzelnianego	2,9 - 3,4	0,2 - 0,3	2,8 - 3,0	0,8 - 0,9	1,8 - 2,1
	3,1 ± 0,2	0,2 ± 0,05	2,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	2,0 ± 0,2
Kiszonki kukurydzy + wysłodków z buraka	2,3 - 2,5	0,2 - 0,3	2,1 - 2,4	0,5 - 0,6	1,6 - 1,8
	2,4 ± 0,1	0,2 ± 0,03	2,2 ± 0,1	0,5 ± 0,05	1,7 ± 0,1

gdzie: TP - fosfor ogólny; OP - fosfor organiczny; IP - fosfor nieorganiczny; NAIP - fosfor występujący w połączeniach z Al, Fe, Mg i Mn; AP - fosfor występujący w połączeniach z Ca

Najwyższą zawartość fosforu potencjalnie mobilnego zaobserwowano w próbkach frakcji stałej pofermentu uzyskanego z gnojowicy bydłowej (wartość średnia frakcji NAIP + frakcji OP wynosiła $9,8 \pm 0,2$ mg/g_{s.m.}), zaś najniższą w próbkach frakcji stałej pofermentu otrzymanego z mieszaniny substratów z przewagą udziału wysłodków z buraka, wartość średnia wynosiła: $0,7 \pm 0,03$ mg/g_{s.m.}. Natomiast udział procentowy formy najmniej mobilnej Ca-P (frakcja AP) stanowił w obu wymienionych frakcjach stałych pofermentów od 65,4 % do 70,9 %. Frakcja Ca-P była dominującą formą fosforu również w pozostałych pofermentach, a jej udział procentowy zmieniał się od 49,7 do 64,5 %.



Rys. 4.3. Porównanie zawartości analizowanych form fosforu w surowcach i frakcjach stałych pofermentów

Zawartość nieorganicznych form fosforu (frakcja IP = frakcja NAIP i frakcja AP) i fosforu organicznego (frakcja OP) zmieniały się odpowiednio: od 2,1 do 26,4 mg/g_{s.m.} i od 0,1 do 2,8 mg/g_{s.m.}. Stwierdzono, że proces fermentacji przyczynił się do nieznacznego wzrostu zawartości fosforu w połączeniach z tlenkami i wodorotlenkami magnezu, glinu i żelaza. We frakcjach stałych analizowanych pofermentów najwyższą zawartość fosforu nieorganicznego zaobserwowano w próbkach po fermentacji gnojowicy bydłowej, wartość średnia wynosiła: $25,7 \pm 0,6$ mg/g_{s.m.} (przy zmianach od 25,1 do 26,4 mg/g_{s.m.}), zaś najniższą wartość w próbkach po fermentacji mieszaniny substratów z przewagą udziału wysłoków z buraka, wartość średnia wynosiła: $2,2 \pm 0,1$ mg/g_{s.m.} (z odchyleniami od 2,1 do 2,4 mg/g_{s.m.}).

Zawartość fosforu organicznego we wszystkich frakcjach stałych pofermentów uległa zdecydowanemu obniżeniu w porównaniu do jego zawartości w surowcach. Procentowy udział fosforu organicznego w próbkach frakcji stałych pofermentów obniżył się, co może wskazywać na intensywną mineralizację materii organicznej podczas procesu fermentacji i tym samym powodować uwolnienie rozpuszczonych jonów ortofosforanowych do cieczy pofermentacyjnej.

Odcieki pofermentacyjne

W tabeli 4.8. podano wartości stężeń fosforu ogólnego i poszczególnych form, w których ten pierwiastek występował. Stężenie fosforu ogólnego (TP) w odciekach pofermentacyjnych zmieniało się od 230,9 do 649,1 mg/L. Najwyższe wartości stężeń fosforu ogólnego zaobserwowano w odciekach pofermentacyjnych dla gnojowicy bydłowej (wartość średnia wynosiła $636,3 \pm 13,1$ mg/L ze zmianami od 622,9 do 649,1 mg/L), zaś najniższe w odciekach po fermentacji kisonki kukurydzy (wartość średnia wynosiła: $238,4 \pm 8,5$ mg/L z odchyleniami od 230,9 do 248,4 mg/L).

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że fosfor dla analizowanych odcieków pofermentacyjnych charakteryzował się zbliżonym rozkładem frakcyjnym. Stężenia poszczególnych form fosforu w odciekach uległy obniżeniu wg następującego szeregu:

$$\text{frakcja SRP} > \text{frakcja PRP} > \text{frakcja SNRP} > \text{frakcja PNRP}.$$

Fosfor w odciekach pofermentacyjnych występował w formie zawieszinowej (frakcja PP = frakcja PRP + frakcja PNRP) i rozpuszczonej (frakcja SP = frakcja SRP + frakcja SNRP), a udział procentowy tych form fosforu zmieniał się odpowiednio: od $7,6 \pm 0,4$ do $15,3 \pm 0,5$ % oraz od $84,7 \pm 0,6$ do $92,4 \pm 0,5$ % w odniesieniu do fosforu ogólnego. Średnie wartości stężeń fosforu w zawieszinie oraz fosforu występującego w formie rozpuszczonej w analizowanych odciekach pofermentacyjnych zmieniały się odpowiednio od $28,1 \pm 3,7$ do $88,1 \pm 4,9$ mg/L oraz od $209,8 \pm 5,7$ do $548,3 \pm 12,3$ mg/L. Najwyższy udział procentowy w odniesieniu do fosforu ogólnego stanowiła frakcja rozpuszczonego fosforu reaktywnego (frakcja SRP). Jej udział zmieniał się od $74,8 \pm 1,8$ do $85,3 \pm 2,3$ %.

Frakcjonowanie fosforu w odciekach pofermentacyjnych umożliwiło wyodrębnienie rozpuszczonego fosforu organicznego - frakcja SNRP (jako różnicę między frakcjami SP i SRP). Najwyższe wartości stężeń frakcji SNRP stwierdzono w odciekach pochodzących z fermentacji wywaru gorzelnianego i gnojowicy bydłowej (wartości średnie wynosiły odpowiednio: $37,1 \pm 2,6$ mg/L oraz $30,8 \pm 1,4$ mg/L), przy czym jej udział procentowy w odniesieniu do fosforu ogólnego był niewielki i wynosił odpowiednio: $4,8 \pm 0,3$ % i $7,1 \pm 0,3$ %. Najniższe stężenie rozpuszczonego fosforu

organicznego stwierdzono w próbkach odcieków pochodzących ze współfermentacji odpadów zielonych włóknistych z przewagą wysłodków z buraka. Zakres średnich wartości stężeń tej frakcji zmieniał się od $19,1 \pm 2,1$ do $24,6 \pm 2,8$ mg/L, a jej udział procentowy w odniesieniu do fosforu ogólnego wynosił od 6,8 do 9,9 %.

Na podstawie uzyskanych wyników badań odcieków pofermentacyjnych stwierdzono, że udział procentowy rozpuszczonego fosforu organicznego w odniesieniu do trzech pozostałych frakcji fosforu był najniższy i nie przekraczał 10,0 % w odniesieniu do fosforu ogólnego.

Tabela 4.8. Jakość frakcji fosforu w odciekach pofermentacyjnych, w $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{L}$

Stosowane surowce	TP	PRP	PNRP	SRP	SNRP	SP
	min. - max.					
	śr. \pm odch.					
Gnojowicy bydlęcej	622,9 - 649,1	72,2 - 81,2	9,7 - 13,1	506,2 - 528,8	32,2 - 35,1	535,5 - 561,1
	636,3 \pm 13,1	76,6 \pm 4,6	11,4 \pm 1,7	517,5 \pm 11,3	30,8 \pm 1,4	548,3 \pm 12,8
Wywaru gorzelnianego	516,9 - 536,7	23,4 - 28,9	12,2 - 16,4	439,7 - 456,9	33,8 - 39,7	472,8 - 497,9
	526,7 \pm 9,8	26,1 \pm 2,7	14,3 \pm 2,1	449,2 \pm 9,5	37,1 \pm 2,6	486,3 \pm 11,3
Kiszonki kukurydzy	230,9 - 248,4	20,4 - 23,2	5,4 - 8,4	192,8 - 209,4	18,9 - 23,4	201,1 - 218,5
	238,4 \pm 8,5	21,9 \pm 1,2	6,7 \pm 1,5	188,6 \pm 6,7	21,2 \pm 2,2	209,8 \pm 8,7
Kiszonki kukurydzy + wysłodków z buraka + wyttoków z jabłek	244,2 - 267,4	30,1 - 35,3	5,6 - 8,8	186,5 - 197,4	21,6 - 27,6	209,4 - 225,3
	256,4 \pm 11,2	32,8 \pm 2,6	7,2 \pm 1,5	191,8 \pm 5,7	24,6 \pm 2,8	216,4 \pm 6,9
Kiszonki kukurydzy i ze słonecznika + wyttoków owocowych + obornika bydlęcego	343,7 - 362,3	23,2 - 30,5	10,5 - 13,2	291,9 - 300,9	24,4 - 28,5	302,4 - 324,1
	352,8 \pm 9,4	27,4 \pm 3,1	11,9 \pm 1,4	287,2 \pm 4,7	26,3 \pm 1,8	313,5 \pm 11,1
Wyttoków z buraka + kiszonki kukurydzy + wywaru gorzelnianego	305,8 - 328,9	16,7 - 19,8	8,8 - 11,1	261,6 - 274,1	18,6 - 24,9	280,4 - 279,5
	317,5 \pm 11,6	18,2 \pm 1,5	9,9 \pm 1,1	267,8 \pm 6,2	21,6 \pm 3,1	289,4 \pm 9,2
Kiszonki kukurydzy + wysłodków z buraka	250,8 - 272,1	19,0 - 23,6	9,6 - 13,8	204,1 - 214,1	16,9 - 21,3	221,3 - 235,3
	261,3 \pm 10,6	21,3 \pm 2,2	11,8 \pm 2,1	209,1 \pm 4,9	19,1 \pm 2,1	228,2 \pm 6,9

gdzie: TP - fosfor ogólny, PRP - fosfor w zawiesinie reaktywny; PNRP - fosfor w zawiesinie niereaktywny; SRP - fosfor rozpuszczony reaktywny (ortofosforany); SNRP (OP) - fosfor rozpuszczony niereaktywny (fosfor organiczny); SP = SRP + SNRP - fosfor rozpuszczony

4.4. Wytrącanie fosforu w biodostępnej formie z odcieków

Wartości ilorazów molowych Mg, NH_4^+ i form fosforu rozpuszczonego w odciekach pofermentacyjnych podano w tabeli 4.9. Na podstawie uzyskanych proporcji molowych stwierdzono, że stężenie jonów amonowych w odciekach pofermentacyjnych było znacznie wyższe, niż stężenie jonów fosforanowych. Zakres analizowanych wartości ilorazów molowych wynosił:

$$\begin{array}{l} \text{NH}_4^+ : \text{frakcja SP} \quad \text{oraz} \quad \text{NH}_4^+ : \text{frakcja SRP} \\ \text{od } 3,47 : 1 \text{ do } 6,85 : 1 \quad \text{oraz} \quad \text{od } 3,74 : 1 \text{ do } 7,57 : 1. \end{array}$$

W przypadku magnezu uzyskane wartości były znacznie niższe. Zakres wartości ilorazów molowych wynosił:

$$\begin{array}{l} \text{Mg} : \text{frakcja SP} \quad \text{oraz} \quad \text{Mg} : \text{frakcja SRP} \\ \text{od } 0,08 : 1 \text{ do } 0,28 : 1 \quad \text{oraz} \quad \text{od } 0,09 : 1 \text{ do } 0,31 : 1. \end{array}$$

Deficyt jonów magnezu był czynnikiem ograniczającym wytrącanie struwitu z odcieków. Zatem, aby uzyskać maksymalną skuteczność wytrącania fosforu i azotu z odcieków w postaci związku: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ konieczne było zewnętrzne dozowanie soli magnezu tak, aby osiągnąć bardziej korzystne do kontrolowania warunki wytrącania struwitu. Odpowiednie dawki soli magnezu zostały tak dobrane, aby jednocześnie wartości ilorazów molowych magnezu do fosforu rozpuszczonego (frakcja SP) zmieniały się od 1,15 : 1 do 1,2 : 1 oraz wartość ilorazu molowego Ca : Mg wynosiła poniżej 1. Ilość wytrąconego struwitu oszacowano na podstawie efektywności usuwania fosforu, azotu i magnezu z odcieków pofermentacyjnych.

Tabela 4.9. Proporcje molowe Mg, Ca, NH_4^+ , K i frakcji fosforu rozpuszczonego (frakcja SP i frakcja SRP) w analizowanych odciekach pofermentacyjnych

Stosowane surowce	Mg : fr. SP	Mg : fr. SRP	NH_4^+ : fr. SP	NH_4^+ : fr. SRP	Ca : Mg
Gnojowicy bydłowej	0,27 : 1	0,29 : 1	3,47 : 1	3,74 : 1	1,42 : 1
Wywaru gorzelnianego	0,28 : 1	0,31 : 1	3,89 : 1	4,24 : 1	1,12 : 1
Kiszonki kukurydzy	0,19 : 1	0,21 : 1	6,85 : 1	7,57 : 1	0,52 : 1
Kiszonki kukurydzy + wysłodków z buraka + wytlóków z jabłek	0,24 : 1	0,26 : 1	5,61 : 1	6,21 : 1	1,24 : 1
Kiszonki kukurydzy i ze słonecznika + wytlóków owocowych + obornika bydłowego + Wytłoków z buraka +	0,19 : 1	0,21 : 1	5,06 : 1	5,41 : 1	0,61 : 1
kiszonki kukurydzy + wywaru gorzelnianego	0,11 : 1	0,12 : 1	4,96 : 1	5,33 : 1	1,24 : 1
Kiszonki kukurydzy + wysłodków z buraka	0,08 : 1	0,09 : 1	5,98 : 1	6,57 : 1	1,51 : 1

W tabelach 4.10. - 4.12. podano wartości analizowanych własności fizyczno-chemicznych w próbkach odcieków pofermentacyjnych, w których wytrącano struwit przy zastosowaniu soli $MgCl_2$, MgO i $MgSO_4$ (stanowiących trzy różne zewnętrzne źródła magnezu). Na rys. 4.5 - 4.11. przedstawiono szczegółowy graficzny rozkład analizowanych własności dla „oczyszczonych” (po wytrąceniu struwitu) odcieków pofermentacyjnych oraz efektywność usuwania wybranych makroelementów z odcieków po dodaniu odpowiednich związków magnezu.

Tabela 4.10. Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne i stężenia makroelementów w odciekach makrofermentacyjnych po wytrąceniu struwitu z zastosowaniem $MgCl_2$

Stosowane surowce	Zawiesina og.	Magnez	Wapń	Potas	Zelazo	NH_4^+	pH
	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	
				min. - max.			
				śr. ± odch.			
Zewnętrzne źródło magnezu - $MgCl_2$							
Gnojowica bydłęca	13,6 - 19,2	0,02 - 0,05	0,22 - 0,26	0,59 - 0,87	0,02 - 0,03	1,47 - 1,73	8,1 - 8,3
	15,1 ± 2,13	0,02 ± 0,02	0,24 ± 0,02	0,73 ± 0,08	0,03 ± 0,01	1,61 ± 0,09	8,2 ± 0,1
Wywar gorzelniany	11,3 - 15,1	0,03 - 0,04	0,11 - 0,14	0,87 - 1,13	0,03 - 0,04	1,47 - 1,81	8,2 - 8,5
	12,2 ± 2,22	0,03 ± 0,01	0,12 ± 0,02	1,04 ± 0,08	0,03 ± 0,01	1,57 ± 0,22	8,4 ± 0,1
Kiszonka kukurydzy	8,11 - 9,93	0,02 - 0,04	0,01 - 0,02	0,11 - 0,15	0,01 - 0,03	1,13 - 1,42	7,9 - 8,3
	8,14 ± 1,13	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,12 ± 0,04	0,02 ± 0,01	1,19 ± 0,12	8,2 ± 0,1
Kiszonka kukurydzy + wysłodkiw z buraka + wytłoki z jabłek	6,75 - 9,91	0,01 - 0,03	0,05 - 0,07	0,13 - 0,16	0,02 - 0,03	0,98 - 1,12	7,9 - 8,5
	8,28 ± 1,22	0,02 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,14 ± 0,03	0,02 ± 0,01	1,05 ± 0,09	8,3 ± 0,2
Kiszonka kukurydzy i słonecznika + wytłoki owocowe + obornik bydłęcy	8,37 - 11,2	0,02 - 0,04	0,03 - 0,04	0,15 - 0,29	0,02 - 0,03	1,26 - 1,39	8,0 - 8,2
	9,22 ± 1,11	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,19 ± 0,08	0,02 ± 0,01	1,31 ± 0,12	8,1 ± 0,1
Wytłoki z buraka + kiszonka kukurydzy + wywar gorzelniany	8,92 - 13,4	0,01 - 0,03	0,02 - 0,05	0,22 - 0,28	0,01 - 0,02	1,16 - 1,28	8,4 - 8,5
	10,8 ± 2,43	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,25 ± 0,03	0,01 ± 0,01	1,24 ± 0,04	8,4 ± 0,1
Kiszonka kukurydzy + wysłodki z buraka	14,1 - 18,7	0,01 - 0,02	0,06 - 0,08	0,16 - 0,21	0,01 - 0,03	0,96 - 1,22	7,9 - 8,4
	15,3 ± 2,9	0,02 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,17 ± 0,03	0,02 ± 0,01	1,11 ± 0,14	8,3 ± 0,1

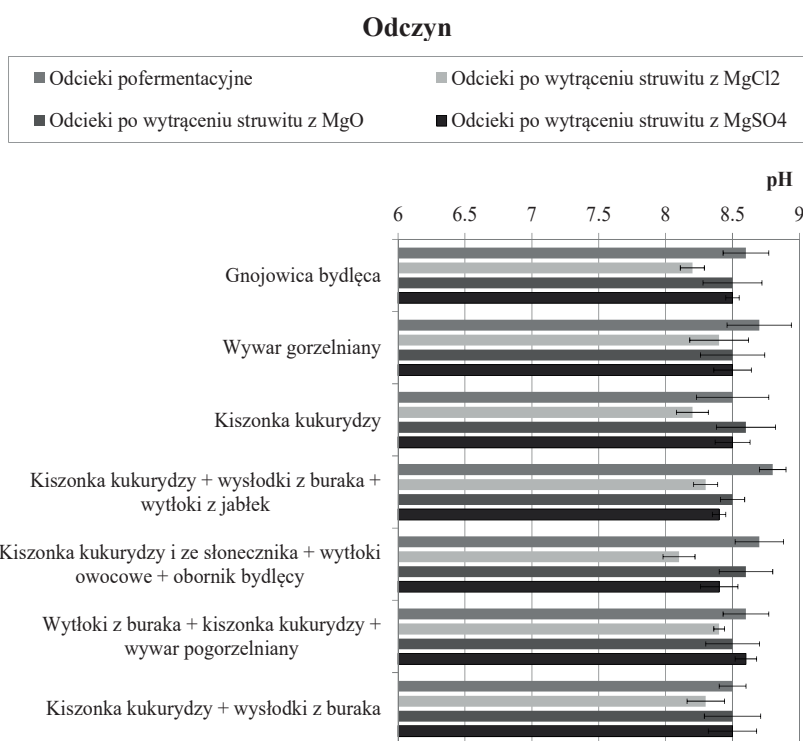
Tabela 4.11. Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne i stężenia makroelementów w odciekach pofermentacyjnych po wytrąceniu struwitu z zastosowaniem MgO

Stosowane surowce	Zawiesina og.	Magnez	Wapń	Potas	Żelazo	NH ₄ ⁺	pH
	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	
				min. - max.			
				sr. ± odch.			
Gnojowica bydłęca	14,9 - 18,7	0,02 - 0,03	0,22 - 0,29	0,87 - 1,02	0,02 - 0,04	1,43 - 1,79	8,4 - 8,5
	16,1 ± 3,31	0,03 ± 0,01	0,26 ± 0,04	0,93 ± 0,23	0,03 ± 0,01	1,61 ± 0,31	8,5 ± 0,1
Wywar gorzelniany	11,5 - 15,9	0,01 - 0,03	0,11 - 0,16	0,92 - 1,07	0,03 - 0,04	1,47 - 1,65	8,5 - 8,6
	13,1 ± 2,52	0,02 ± 0,01	0,12 ± 0,02	0,98 ± 0,08	0,03 ± 0,01	1,59 ± 0,34	8,5 ± 0,1
Kiszonka kukurydzy	6,91 - 8,89	0,03 - 0,04	0,01 - 0,03	0,92 - 0,13	0,01 - 0,04	1,13 - 1,31	8,4 - 8,8
	8,76 ± 1,71	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,11 ± 0,03	0,02 ± 0,01	1,17 ± 0,25	8,6 ± 0,2
Kiszonka kukurydzy + wysłodki z buraka + wytloki z jabłek	8,71 - 12,6	0,02 - 0,03	0,05 - 0,06	0,14 - 0,18	0,02 - 0,03	0,86 - 1,12	8,4 - 8,9
	9,53 ± 2,24	0,02 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,15 ± 0,05	0,02 ± 0,01	0,97 ± 0,09	8,5 ± 0,2
Kiszonka kukurydzy i słonecznika + wytloki owocowe + obornik bydłocy	7,89 - 11,8	0,02 - 0,03	0,03 - 0,04	0,15 - 0,25	0,02 - 0,03	1,21 - 1,43	8,3 - 8,6
	9,82 ± 1,91	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,19 ± 0,05	0,02 ± 0,01	1,31 ± 0,22	8,6 ± 0,2
Wytloki z buraka + kiszonka kukurydzy + wywar gorzelniany	9,94 - 13,9	0,02 - 0,04	0,02 - 0,04	0,27 - 0,29	0,01 - 0,02	1,11 - 1,37	8,4 - 8,6
	11,8 ± 2,95	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,28 ± 0,03	0,01 ± 0,01	1,17 ± 0,31	8,5 ± 0,1
Kiszonka kukurydzy + wysłodki z buraka	15,9 - 17,8	0,01 - 0,03	0,05 - 0,06	0,17 - 0,18	0,01 - 0,03	1,09 - 1,32	8,4 - 8,7
	17,8 ± 2,02	0,02 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,17 ± 0,03	0,02 ± 0,01	1,18 ± 0,29	8,5 ± 0,1

Tabela 4.12. Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne i stężenia makroelementów w odciekach makrofermentacyjnych po wytrąceniu struwitu z zastosowaniem $MgSO_4$

Stosowane surowce	Zawiesina og.	Magnez	Wapń	Potas	Żelazo	NH_4^+	pH
	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	
min. - max.							
śr. ± odch.							
Zewnętrzne źródło magnezu - $MgSO_4$							
Gnojowica bydłęca	14,6 - 18,9	0,02 - 0,04	0,21 - 0,25	0,62 - 0,86	0,02 - 0,03	1,43 - 1,67	8,4 - 8,6
	15,4 ± 2,8	0,02 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,77 ± 0,05	0,03 ± 0,01	1,58 ± 0,05	8,5 ± 0,1
Wywar gorzelniany	10,9 - 15,5	0,03 - 0,04	0,10 - 0,12	0,94 - 1,23	0,03 - 0,04	1,16 - 1,52	8,4 - 8,6
	12,4 ± 2,7	0,03 ± 0,01	0,11 ± 0,06	1,11 ± 0,06	0,03 ± 0,01	1,36 ± 0,14	8,5 ± 0,1
Kiszzonka kukurydzy	7,75 - 10,9	0,02 - 0,03	0,01 - 0,02	0,10 - 0,15	0,01 - 0,03	1,13 - 1,47	8,4 - 8,6
	8,11 ± 2,3	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,12 ± 0,03	0,02 ± 0,01	1,24 ± 0,17	8,5 ± 0,1
Kiszzonka kukurydzy + wystłoki z buraka + wytłoki z jabłek	6,77 - 9,29	0,01 - 0,03	0,05 - 0,07	0,13 - 0,15	0,02 - 0,03	1,02 - 1,22	8,3 - 8,7
	7,88 ± 1,93	0,02 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,02 ± 0,01	1,16 ± 0,05	8,4 ± 0,2
Kiszzonka kukurydzy i słonecznika + wytłoki owocowe z jabłek i buraków + obornik bydłęcy	7,62 - 11,5	0,02 - 0,03	0,03 - 0,04	0,17 - 0,21	0,02 - 0,03	1,08 - 1,33	8,4 - 8,5
	8,71 ± 1,6	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,19 ± 0,06	0,02 ± 0,01	1,21 ± 0,14	8,4 ± 0,1
Wytłoki z buraka + kiszzonka kukurydzy + wywar gorzelniany	9,12 - 12,7	0,02 - 0,03	0,04 - 0,05	0,24 - 0,29	0,01 - 0,02	1,09 - 1,27	8,4 - 8,8
	10,9 ± 1,1	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,27 ± 0,02	0,01 ± 0,01	1,19 ± 0,08	8,6 ± 0,1
Kiszzonka kukurydzy + wystłoki z buraka	15,8 - 18,2	0,01 - 0,02	0,06 - 0,08	0,18 - 0,20	0,01 - 0,03	0,91 - 1,24	8,4 - 8,5
	16,7 ± 2,4	0,02 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,02 ± 0,01	1,07 ± 0,18	8,5 ± 0,1

Odczyn odcieków pofermentacyjnych zmienił się w zakresie optymalnym dla krystalizacji struwitu: od 8,2 do 9,3 (wartość średnia wynosiła $8,7 \pm 0,5$) (tabela 4.5.). Zatem nie było konieczności podwyższania wartości odczynu odcieków z wykorzystaniem wodorotlenku sodu przed przystąpieniem do eksperymentów z wytrącaniem struwitu. Po zastosowaniu chlorku magnezu, pH „oczyszczonych” (po wytrąceniu struwitu) odcieków pofermentacyjnych uległo obniżeniu. „Oczyszczone” odcieki pofermentacyjne charakteryzowały się wartościami pH od 8,1 do 8,4 (tabela 4.10., rys. 4.5.).



Rys. 4.5. Odczyn odcieków pofermentacyjnych przed i po wytrąceniu struwitu z zastosowaniem różnych zewnętrznych źródeł magnezu

Stężenie żelaza w „oczyszczonych” odciekach pofermentacyjnych było na poziomie zbliżonym do wartości początkowych odcieków i uległo obniżeniu maksymalnie do 6 % w odniesieniu do stężeń w próbkach początkowych (rys. 4.6.).

Podobną sytuację zaobserwowano w odniesieniu do stężeń jonów wapnia w „oczyszczonych” odciekach pofermentacyjnych. Ma to szczególne znaczenie, ponieważ jony fosforanowe mogły ulegać wytrącaniu w formie struwitu zamiast hydroksyapatytu (rys. 4.7.).

Również stężenia potasu uległy nieznacznemu obniżeniu w „oczyszczonych” odciekach (maksymalnie do 12 % w odniesieniu do stężenia w próbkach początkowych). Można zatem przyjąć, iż istniała niska zdolność do wytrącania soli z odcieków, np. jako $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (rys. 4.8.).

Stężenia zawiesiny ogólnej w „oczyszczonych” odciekach (po wytrąceniu struwitu) uległy obniżeniu, lecz nadal wykazywały dużą zmienność: od 7,9 do 20,1 g/L. Stężenie zawiesiny ogólnej w „oczyszczonych” odciekach, do których dodano $MgCl_2$, zmieniła się od $8,14 \pm 1,13$ g/L (w odciekach pochodzących z fermentacji kiszonki kukurydzy) do $15,1 \pm 1,2$ g/L (w odciekach z fermentacji gnojowicy bydłowej). Obecność chlorku magnezu w odciekach przyczyniła się do usunięcia zawiesiny średnio o $23,2 \pm 1,7$ % (z odchyleniami od 22,2 do 25,1 %). Zbliżoną efektywność usuwania zawiesiny zaobserwowano w odciekach z dodatkiem siarczanu magnezu (wartość średnia wynosiła $22,4 \pm 1,5$ % ze zmianami od 20,5 do 24,0 %). Najniższą wartość uzyskano przy użyciu tlenku magnezu (wartość średnia wynosiła $17,1 \pm 3,1$ % z odchyleniami od 14,5 do 20,2 %) (rys. 4.9).

W tabeli 4.13. zestawiono parametry rozkładu wielkości cząstek zawiesiny w odciekach pofermentacyjnych przed i po wytrąceniu struwitu. Badania wykazały, że substrat poddany fermentacji determinował jakość odcieków w odniesieniu do rozmiaru cząstek zawiesin. Na podstawie analizy granulometrycznej odcieków pochodzących z fermentacji kiszonki kukurydzy wykazano, że zawiesina o rozmiarach cząstek powyżej $293,5 \pm 4,3$ μm stanowiła połowę wszystkich cząstek w objętości badanej próbki. Natomiast dla pozostałych odcieków wartości $d_{(0,5)}$ były niższe i występowały od $240,0 \pm 4,6$ μm (odcieki z fermentacji wywaru gorzelnianego) do $277,5 \pm 8,6$ μm (odcieki z współfermentacji kiszonki kukurydzy i wysłodków z buraka).

Jednak w przypadku gdy biomasa lignocelulozowa stanowiła jeden z komponentów wsadowych, wartość $d_{(0,5)}$ wyraźnie wzrosła w porównaniu do pozostałych odcieków pofermentacyjnych (bez udziału kiszonek w składzie komponentów wsadowych). Wielkości średnic cząstek zawiesiny, od których wielkości mniejsze miało 10 % cząstek, kształtowały się od $72,9 \pm 3,8 \mu\text{m}$ (dla odcieków z fermentacji gnojowicy bydłowej) do $84,6 \pm 3,1 \mu\text{m}$ (dla odcieków z fermentacji wywaru gorzelnianego). Wielkości średnic cząstek zawiesin, od których wielkości mniejsze miało 90% cząstek wynosiły od $556,4 \pm 11,9 \mu\text{m}$ (dla odcieków z fermentacji gnojowicy bydłowej) do $642,2 \pm 10,8 \mu\text{m}$ (dla odcieków z fermentacji kiszonki kukurydzy).

Po dodaniu do odcieków zewnętrznego źródła magnezu zostały rozpoznane różnice w rozmiarze cząstek zawiesiny, tzn. analiza pomiarowa wykazała istotny trend krzywych $F(d_i)$ w kierunku mniejszych rozmiarów cząstek zawiesiny. Przyczyną tego zjawiska była sedymentacja większych cząstek zawiesiny podczas wytrącania struwitu i wbudowanie mniejszych cząstek zawiesiny w strukturę struwitu podczas procesu krystalizacji. Źródło magnezu powodowało wzrost intensywności zachodzących procesów. Bardziej intensywny trend związany ze zmniejszeniem średnicy cząstek zawiesiny zaobserwowano po zastosowaniu siarczanu magnezu i chlorku magnezu. Podczas, gdy dozowanie tlenu magnezu nie powodowało tak znaczących zmian (tabela 4.13.). Po procesie wytrącenia struwitu w obecności siarczanu magnezu, w „oczyszczonych” odciekach pochodzących z fermentacji wywaru gorzelnianego oraz z fermentacji kiszonki kukurydzy wartości $d_{(0,9)}$ uległy znacznemu obniżeniu i wynosiły odpowiednio $394,0 \pm 2,6 \mu\text{m}$ (najniższa wartość dla wszystkich analizowanych „oczyszczonych” odcieków) i $499,1 \pm 6,4 \mu\text{m}$ (wartość najwyższa). Podczas, gdy po zastosowaniu tlenu magnezu wielkość średnicy cząstki $d_{(0,9)}$ w odciekach pochodzących z fermentacji wywaru gorzelnianego i odcieków z fermentacji kiszonki kukurydzy były wyższe i wynosiły odpowiednio: $543,5 \pm 1,6 \mu\text{m}$ oraz $561,6 \pm 7,4 \mu\text{m}$.

Tabela 4.13. Rozkład wielkości cząstek zawiesiny w odciekach przed i po wytrąceniu struwitu

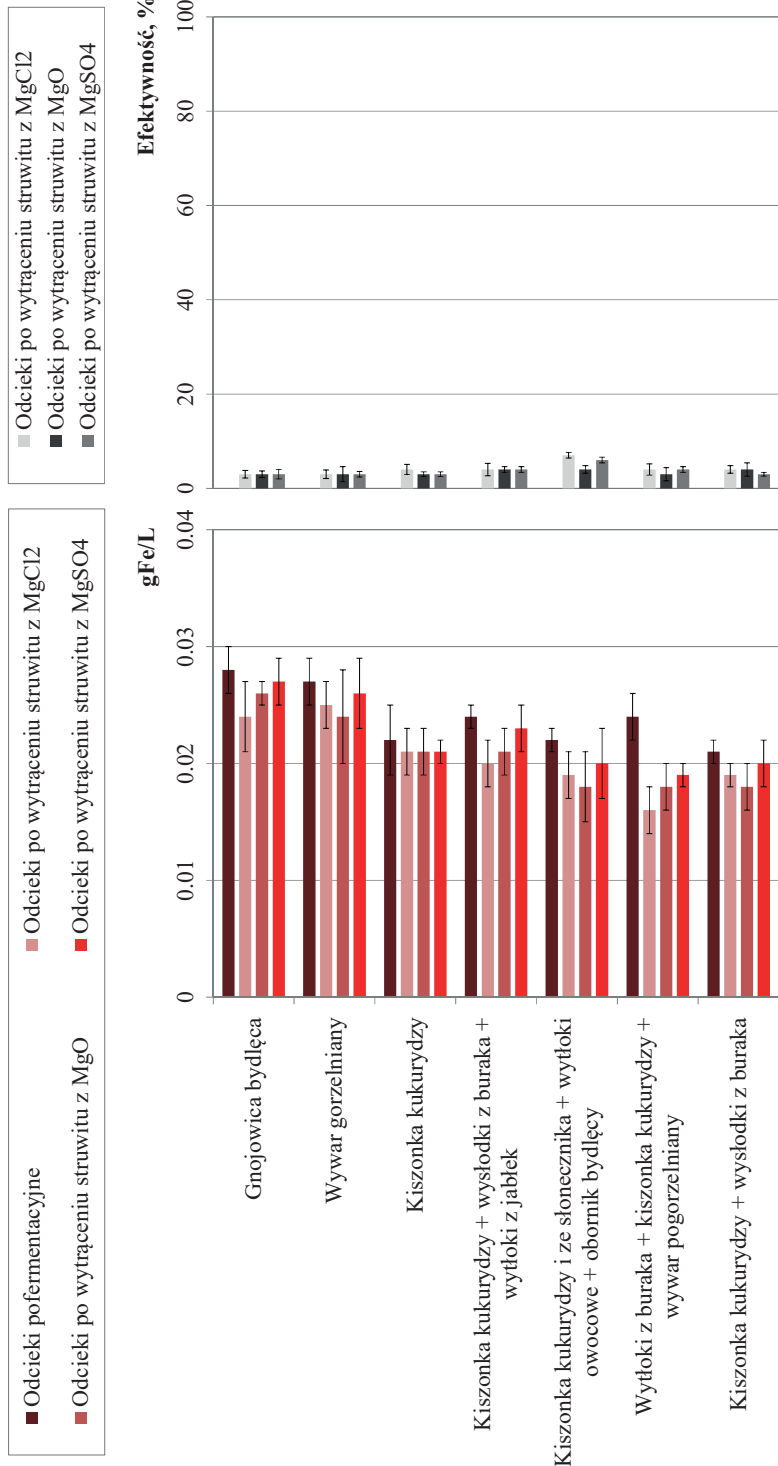
Ocieki pofermentacyjne ze stosowanych substratów:	Źródło magnezu	Rozkład wielkości cząstek zawiesiny, μm			
		$D_{[4,3]}$	$d_{(0,1)}$	$d_{(0,5)}$	$d_{(0,9)}$
Gnojowicy bydłowej	-	287,7 \pm 2,8	72,9 \pm 3,8	246,7 \pm 10,5	556,4 \pm 11,9
	MgO	258,9 \pm 1,7	57,6 \pm 0,9	222,9 \pm 3,1	514,2 \pm 4,2
	MgCl ₂	215,9 \pm 1,3	40,1 \pm 2,1	184,3 \pm 2,7	438,8 \pm 2,1
	MgSO ₄	211,1 \pm 1,9	39,1 \pm 1,3	181,3 \pm 1,2	427,3 \pm 3,3
Wywaru gorzelnianego	-	291,7 \pm 7,3	84,6 \pm 3,1	240,0 \pm 4,6	619,8 \pm 5,9
	MgO	241,7 \pm 2,6	73,5 \pm 4,5	226,3 \pm 8,9	543,5 \pm 1,6
	MgCl ₂	195,4 \pm 3,2	33,3 \pm 1,5	166,2 \pm 1,3	402,7 \pm 6,7
	MgSO ₄	189,7 \pm 8,3	31,1 \pm 4,9	159,8 \pm 1,2	394,0 \pm 2,6
Kiszonki kukurydzy	-	292,6 \pm 1,8	73,4 \pm 1,1	293,5 \pm 4,3	642,2 \pm 10,8
	MgO	287,7 \pm 3,3	72,2 \pm 9,2	245,9 \pm 7,4	561,6 \pm 7,4
	MgCl ₂	243,3 \pm 8,3	48,2 \pm 8,7	205,4 \pm 4,3	491,1 \pm 9,4
	MgSO ₄	256,1 \pm 6,0	49,1 \pm 5,7	214,7 \pm 5,9	499,1 \pm 6,4
Kiszonki kukurydzy + wysłdków z buraka + wytlków z jabłek	-	302,8 \pm 9,1	83,9 \pm 3,5	259,7 \pm 3,4	571,9 \pm 9,8
	MgO	293,8 \pm 4,3	72,3 \pm 5,4	248,5 \pm 2,4	579,8 \pm 8,1
	MgCl ₂	246,0 \pm 2,5	57,1 \pm 3,6	207,9 \pm 3,8	489,1 \pm 7,4
	MgSO ₄	246,1 \pm 6,2	59,1 \pm 5,1	224,7 \pm 4,1	482,4 \pm 2,4
Kiszonki kukurydzy i słonecznika + wytlków owocowych + obornika	-	292,6 \pm 8,8	83,4 \pm 9,1	253,5 \pm 4,3	610,2 \pm 6,8
	MgO	286,8 \pm 7,4	71,4 \pm 5,2	246,3 \pm 6,8	559,2 \pm 5,9
	MgCl ₂	250,0 \pm 6,8	57,2 \pm 7,9	217,6 \pm 9,7	490,2 \pm 6,4
	MgSO ₄	259,7 \pm 8,3	61,1 \pm 4,9	209,8 \pm 1,2	494,0 \pm 2,6
Wytłoków z buraka + kiszonki kukurydzy + wywaru gorzelnianego	-	284,9 \pm 5,8	73,9 \pm 5,3	250,7 \pm 2,9	572,9 \pm 6,3
	MgO	206,0 \pm 4,1	55,3 \pm 3,2	173,4 \pm 8,1	422,4 \pm 1,1
	MgCl ₂	189,1 \pm 8,4	40,1 \pm 6,3	149,8 \pm 2,9	414,0 \pm 2,6
	MgSO ₄	199,7 \pm 5,7	37,1 \pm 4,9	159,1 \pm 4,2	404,9 \pm 4,4
Kiszonka kukurydzy + wysłdki z buraka	-	299,8 \pm 1,8	77,4 \pm 2,1	277,5 \pm 8,6	602,8 \pm 8,8
	MgO	290,1 \pm 3,7	72,2 \pm 4,8	265,4 \pm 7,1	549,6 \pm 9,9
	MgCl ₂	277,9 \pm 5,3	51,2 \pm 6,6	233,9 \pm 4,9	483,5 \pm 6,6
	MgSO ₄	283,1 \pm 6,7	50,1 \pm 8,9	239,1 \pm 8,9	490,1 \pm 5,2

gdzie: $D_{[4,3]}$ - średnia średnica równoważna pod względem objętości; $d_{(0,5)}$ - średnica od której 50% średnic cząstek zawartych w próbce jest mniejsza i 50% jest większa (mediana średnicy uśrednionej po masie); $d_{(0,1)}$ - wielkość średnicy cząstki, od której wielkości mniejsze ma 10% cząstek próbki; $d_{(0,9)}$ - wielkość średnicy cząstki, od której wielkości mniejsze ma 90% cząstek próbki.

Stężenia jonów amonowych w „oczyszczonych” odciekach pofermentacyjnych uległy obniżeniu, lecz nadal wykazywały dużą zmienność: od 0,97 do 1,61 g/L, przy czym skuteczność usuwania jonów amonowych dla wszystkich analizowanych odcieków była zbliżona a wartość średnia wynosiła $19,2 \pm 3,5$ %. Nie stwierdzono aby rodzaj dozowanego źródła magnezu miał wpływ na wzrost lub obniżenie efektywności usuwania jonów amonowych z odcieków pofermentacyjnych (rys. 4.10.).

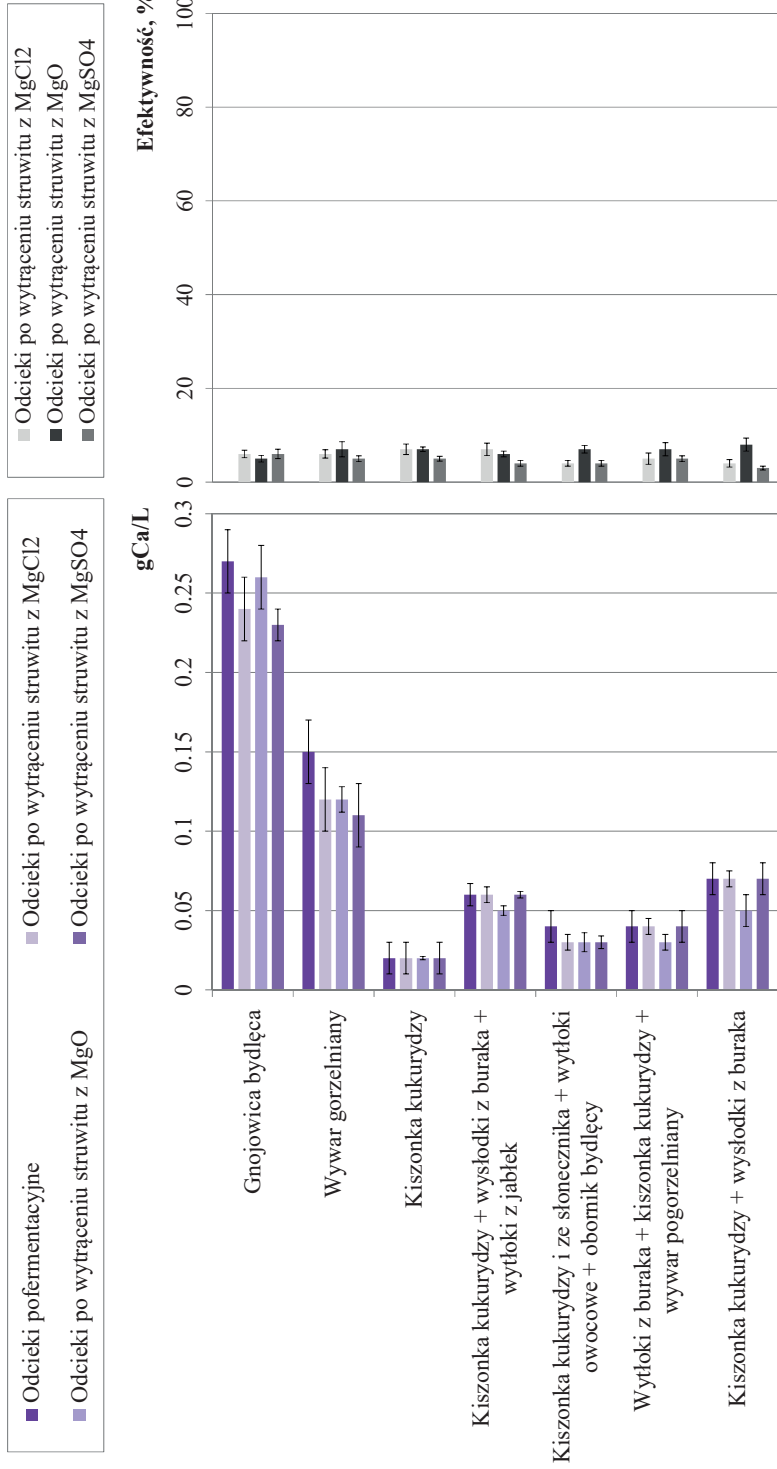
Efektywność wytrącania jonów magnezu z odcieków wynosiła od 84,6 do 89,2 % (rys. 4.11.). Pomimo zewnętrznego dozowania związków magnezu, stężenia jonów magnezu w „oczyszczonych” odciekach zmieniły się od 0,11 do 1,14 g/L i były niższe od stężeń w próbkach początkowych. Można zatem przypuszczać, że przy zachowanym ilorazie molowym $Mg : \text{frakcja } SP = 1,1 : 1$ nastąpiło wytrącanie struwitu z odcieków.

Żelazo



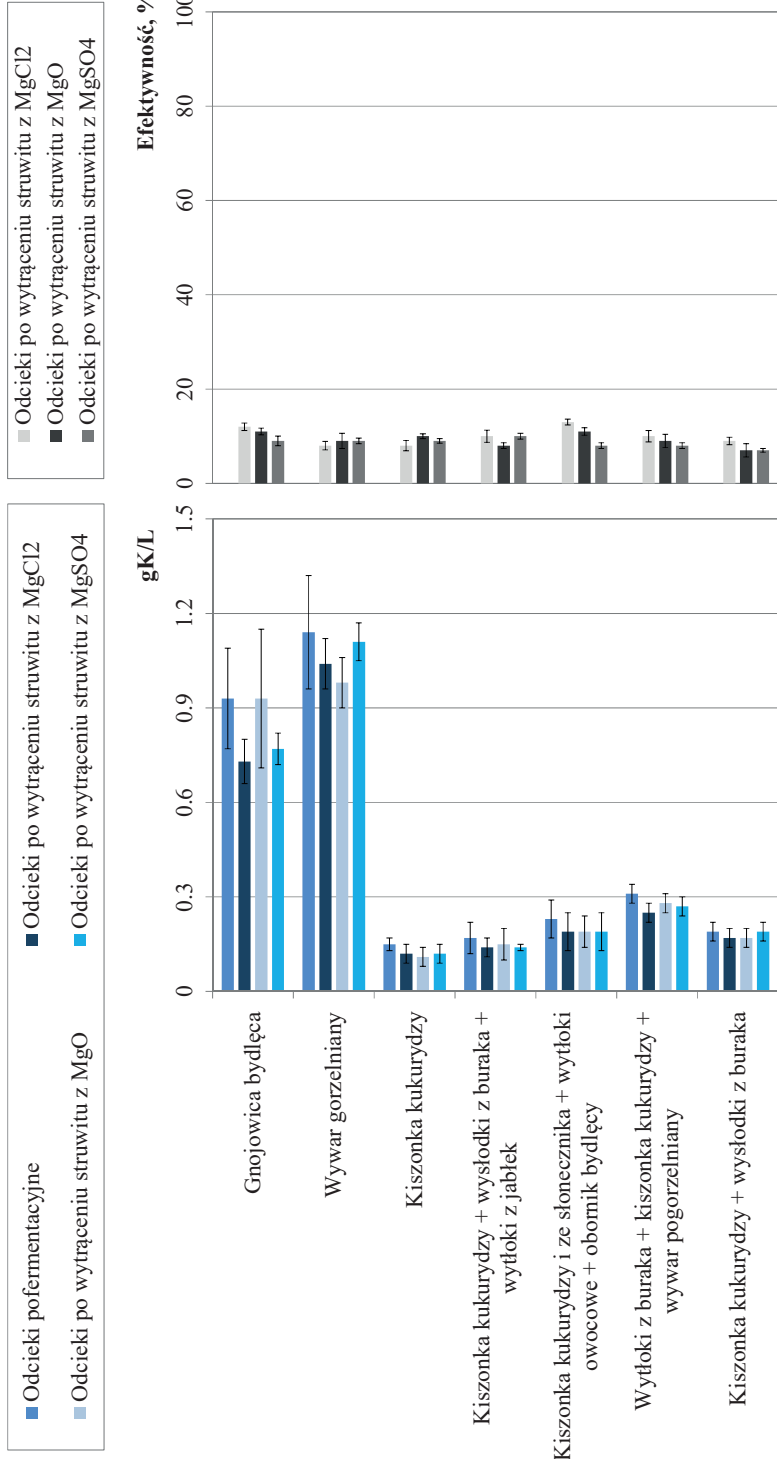
Rys. 4.6. Zmiany stężeń i efektywność usuwania żelaza z odcieków pofermentacyjnych podczas wytrącania struwitu z zastosowaniem różnych soli magnezu

Wapń



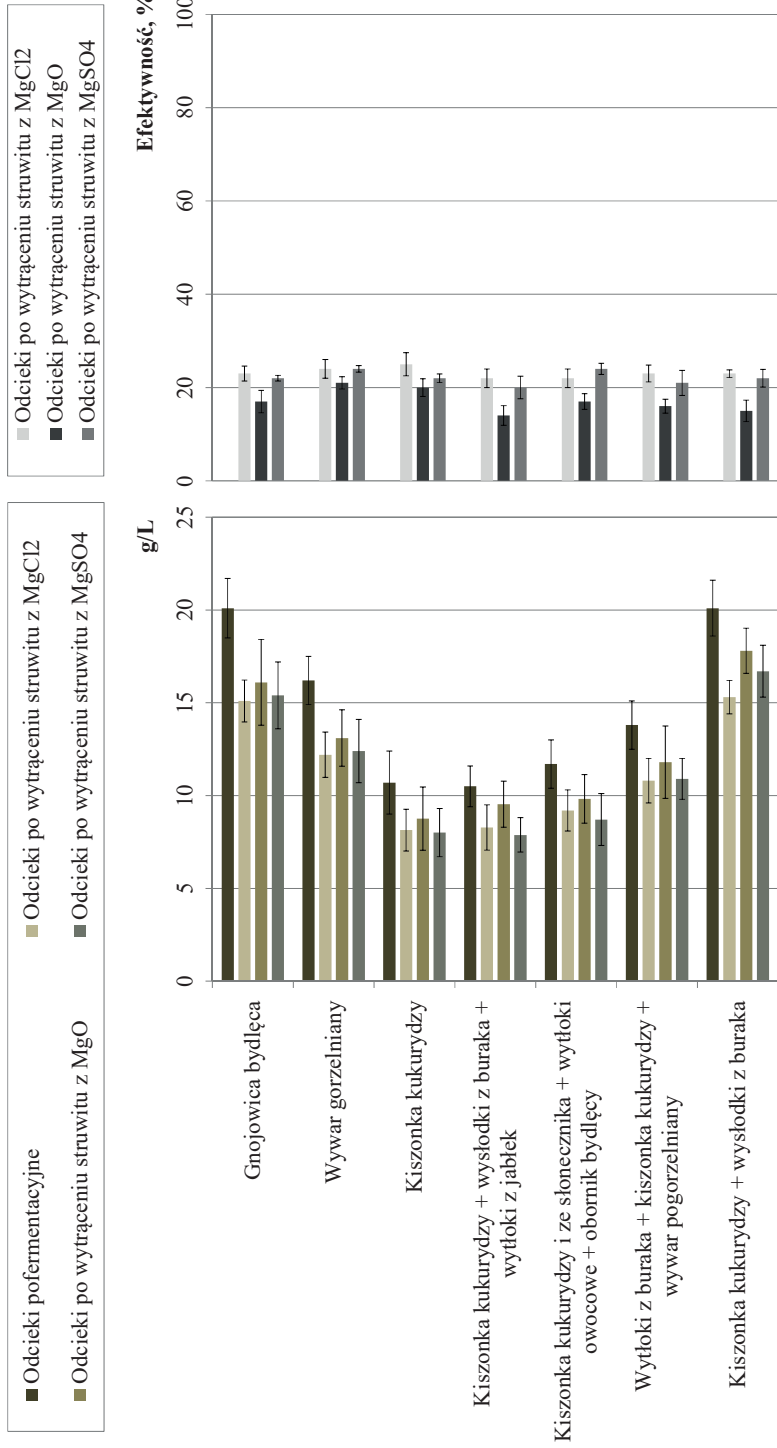
Rys. 4.7. Zmiany stężenia i efektywności usuwania wapnia z odcieków pofermentacyjnych podczas wytrącania struwitu z zastosowaniem różnych soli magnezu

Potas



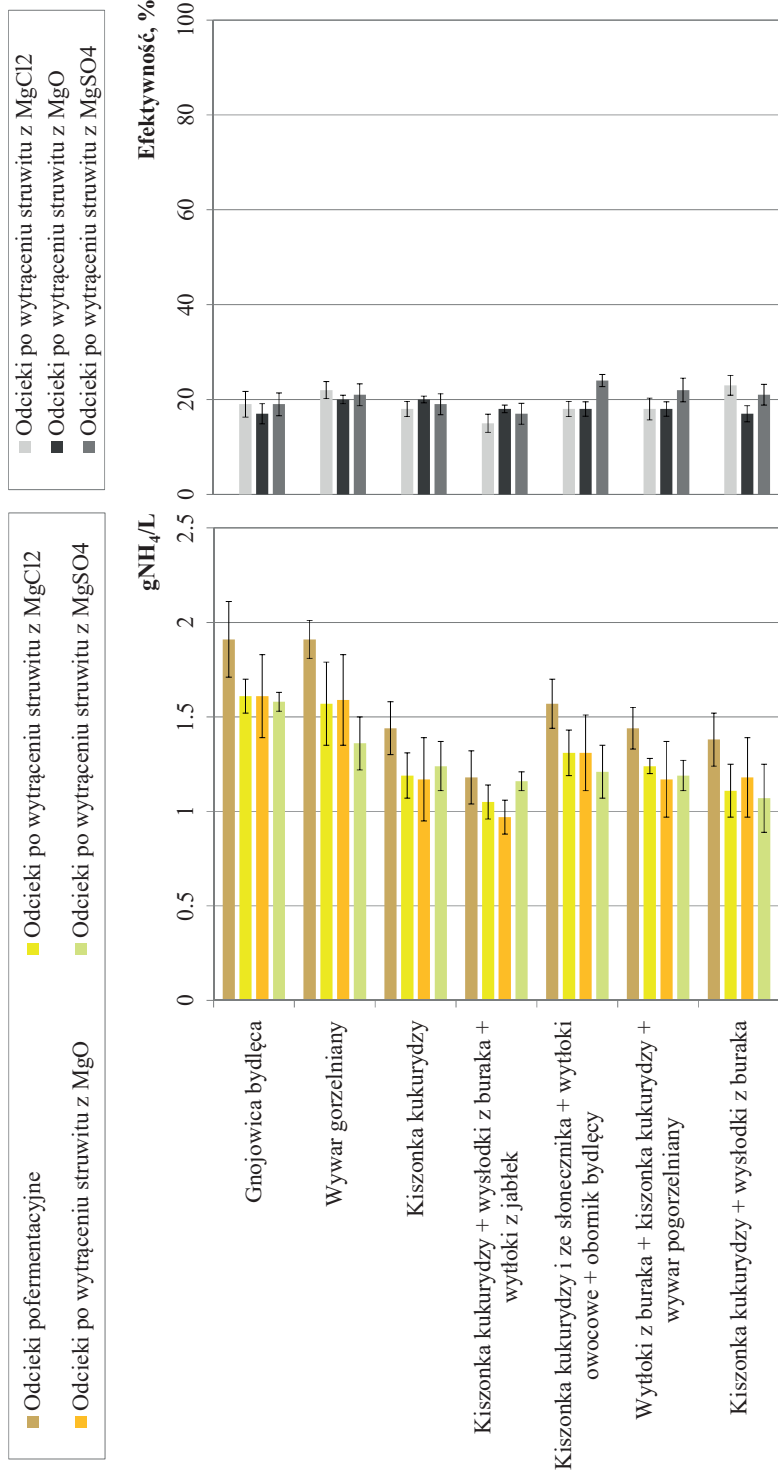
Rys. 4.8. Zmiany stężeń i efektywność usuwania potasu z odcieków pofermentacyjnych podczas wytrącania struwitu z zastosowaniem różnych soli magnezu

Zawiesina ogólna



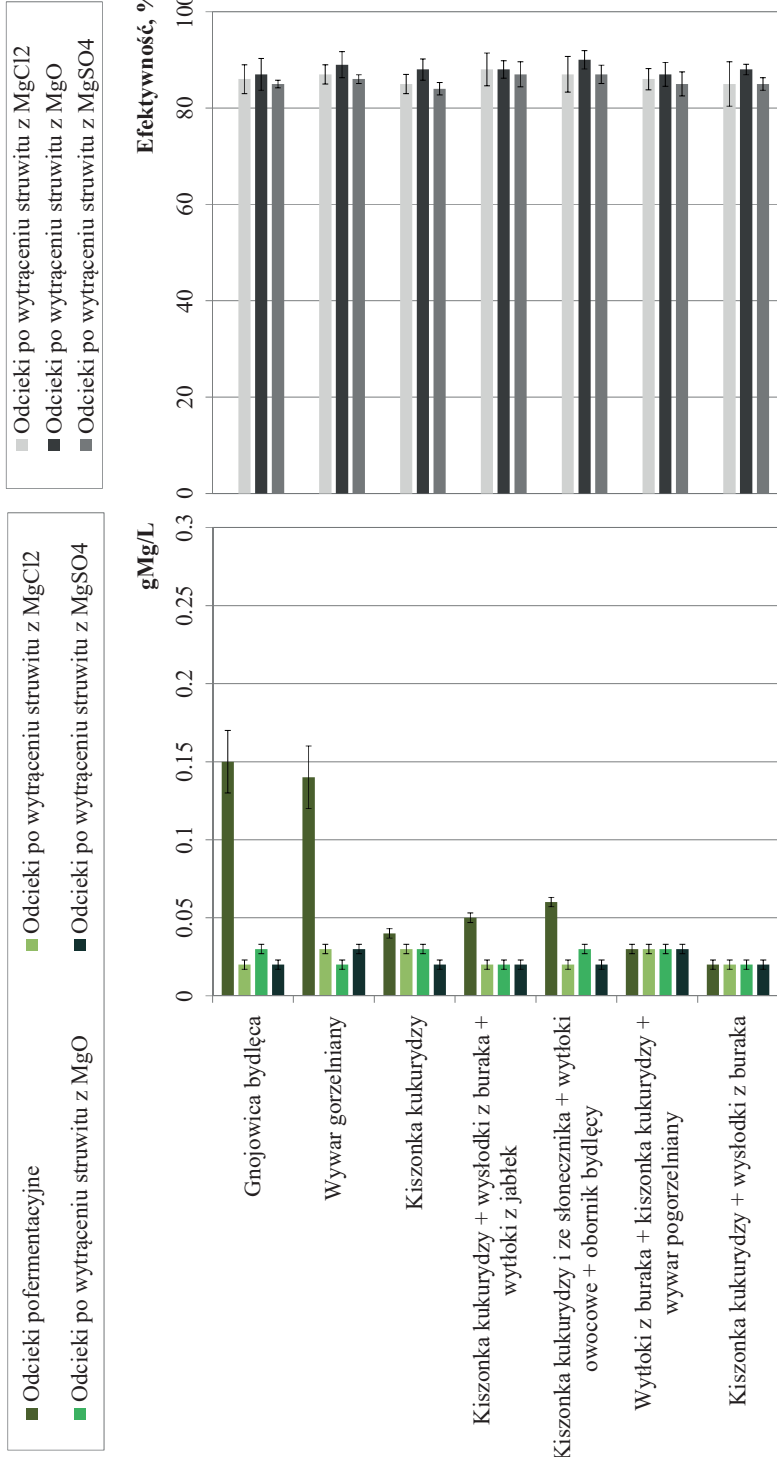
Rys. 4.9. Zmiany stężeń i efektywność usuwania zawiesiny ogólnej z odcieków pofermentacyjnych podczas wytrącania struwitu z zastosowaniem różnych soli magnezu

Jony amonowe



Rys. 4.10. Zmiany stężeń i efektywność usuwania jonów amonowych z odcieków pofermentacyjnych podczas wytrącania struwitu z zastosowaniem różnych soli magnezu

Magnez



Rys. 4.11. Zmiany stężeń i efektywność usuwania magnezu z odcieków pofermentacyjnych podczas wytrącania struwitu z zastosowaniem różnych soli magnezu

W tabelach 4.14. - 4.16. podano stężenia frakcji fosforu w próbkach „oczyszczonych” odcieków (po wytrąceniu struwitu z zastosowaniem odpowiednio $MgCl_2$, MgO i $MgSO_4$). Na rys. 4.12. - 4.16. przedstawiono graficzny rozkład frakcji fosforu dla „oczyszczonych” odcieków i ich efektywność usuwania z odcieków po dodaniu różnych związków magnezu.

Stężenia frakcji fosforu w zawiesinie (frakcja PRP i frakcja PNRP) w „oczyszczonych” odciekach uległy obniżeniu, lecz nadal wykazywały dużą zmienność, wynoszącą odpowiednio: od 13,4 do 66,5 mg/L dla frakcji PRP i od 5,7 do 14,3 mg/L dla frakcji PNRP. Stężenia frakcji PRP i PNRP w odciekach, do których uprzednio dodano $MgCl_2$, wynosiły odpowiednio: od $15,9 \pm 2,2$ mg/L (w odciekach pochodzących z współfermentacji włóknistych odpadów zielonych) i $5,7 \pm 0,8$ mg/L (w odciekach z odpadów z przemysłu spożywczego) do $66,5 \pm 3,8$ mg/L i $11,2 \pm 0,7$ mg/L (w odciekach z fermentacji odchodów zwierzęcych).

Obecność chlorku magnezu w odciekach przyczyniła się do usunięcia frakcji fosforu w zawiesinie (suma frakcja PRP i frakcja PNRP) średnio o $21,7 \pm 2,8$ %. Zbliżoną efektywność usuwania fosforu w zawiesinie zaobserwowano w odciekach po uprzednim dodaniu siarczanu magnezu (wartość średnia wynosiła $20,8 \pm 1,9$ %), zaś najniższą przy użyciu tlenku magnezu (wartość średnia wynosiła $16,1 \pm 3,1$ %).

Stężenia frakcji fosforu rozpuszczonego nieorganicznego (frakcja SRP) w „oczyszczonych” odciekach były bardzo niskie i kształtowały się od $4,1 \pm 0,9$ mg/L do $9,4 \pm 1,5$ mg/L. Niezależnie od charakteru pochodzenia odcieków pofermentacyjnych i rodzaju stosowanych zewnętrznych związków magnezu zaobserwowano wysoką efektywność usuwania ortofosforanów. Skuteczność wytrącania jonów fosforanowych w obecności związków magnezu zmieniała się od 95,1 do 98,7 %. Natomiast analizując frakcję fosforu rozpuszczonego organicznego zaobserwowano sytuację odwrotną. Efektywność usuwania frakcji SNRP w odciekach po dodaniu zewnętrznego źródła magnezu była znikoma i zmieniała się od 4,9 do 6,6 %. Stężenia tej frakcji w próbkach odcieków przed i po dozowaniu związków magnezu utrzymywały się na zbliżonym poziomie. Oznacza to, że podczas wytrącania struwitu z odcieków, analizowana frakcja nie była z nich usuwana.

Stężenia fosforu ogólnego w odciekach (po wytrąceniu struwitu) zmieniały się od 50,1 do 115,4 mg/L. Wytrącanie struwitu przyczyniło się do usunięcia fosforu ogólnego od 75,4 do 87,4 %. Najwyższą efektywność wytrącania fosforu zaobserwowano podczas dozowania $MgSO_4$ (wartość średnia wynosiła: $83,6 \pm 3,8$ %, ze zmianami od 79,9 do 87,4 %), zaś najniższą z zastosowaniem MgO (wartość średnia wynosiła: $76,9 \pm 1,3$ %, ze zmianami od 75,4 do 78,5 %) (rys. 4.16.).

W odciekach (po wytrąceniu struwitu) dominowała frakcja fosforu w zawieszynie (frakcja PP = frakcja PRP + frakcja PNRP) i fosforu organicznego rozpuszczonego (frakcja SNRP), których udział procentowy w odniesieniu do fosforu ogólnego zmieniał się odpowiednio od $49,4 \pm 0,5$ do $70,9 \pm 0,6$ % oraz od $29,1 \pm 0,4$ do $50,6 \pm 0,3$ % (rys. 4.17.).

Tabela 4.14. Stężenia frakcji fosforu w odciekach pofermentacyjnych po wytrąceniu struwitu z zastosowaniem $MgCl_2$

Odcieki z fermentacji:	TP	PRP	PNRP	SRP	SNRP	SP
	mg PO_4/L	mg PO_4/L	mg PO_4/L	mg PO_4/L	mg PO_4/L	mg PO_4/L
	min. - max.					
	śr. ± odch.					
Wytrącanie struwitu z zastosowaniem $MgCl_2$						
Gnojowicy bydlęcej	107,2 - 116,1	62,2 - 69,2	9,2 - 11,1	4,2 - 6,8	28,2 - 31,5	31,7 - 36,8
	111,2 ± 5,1	66,5 ± 3,8	10,2 ± 0,7	5,1 ± 1,1	28,9 ± 1,8	34,5 ± 2,7
Wywaru gorzelnianego	74,9 - 82,7	20,4 - 24,9	11,1 - 14,9	7,7 - 9,7	33,3 - 36,4	40,8 - 45,9
	78,7 ± 3,9	22,7 ± 2,8	12,9 ± 2,1	8,2 ± 1,5	34,9 ± 1,3	43,1 ± 2,7
Kiszonki kukurydzy	45,9 - 55,3	15,4 - 19,2	4,4 - 6,4	5,8 - 7,4	17,6 - 21,6	24,1 - 28,5
	50,1 ± 5,1	17,9 ± 2,1	5,7 ± 0,8	6,6 ± 0,7	19,9 ± 2,2	26,5 ± 1,9
Kiszonki kukurydzy + wystłoków z buraka + wystłoków z jabłek	60,2 - 67,1	25,1 - 31,0	5,8 - 7,2	6,5 - 7,4	20,6 - 25,9	20,4 - 31,8
	63,3 ± 3,7	27,9 ± 3,1	6,5 ± 0,5	5,8 ± 0,7	23,1 ± 3,2	28,9 ± 2,4
Kiszonki kukurydzy i słonecznika + wytłoków owocowych + obornika bydlęcego	63,1 - 70,7	20,2 - 25,5	9,5 - 12,2	6,9 - 7,9	22,4 - 26,5	30,7 - 36,1
	66,4 ± 4,2	23,4 ± 2,6	10,9 ± 1,1	7,4 ± 0,5	24,7 ± 2,2	32,1 ± 3,8
Wytłoków z buraka + kiszonki kukurydzy + wywaru gorzelnianego	47,8 - 57,1	14,7 - 17,8	8,2 - 9,7	6,6 - 8,1	18,9 - 22,7	25,2 - 29,5
	52,6 ± 4,8	15,9 ± 2,2	8,9 ± 0,8	7,2 ± 0,5	20,6 ± 2,1	27,8 ± 1,6
Kiszonka kukurydzy + wystłoki z buraka	50,8 - 58,1	16,0 - 20,6	9,2 - 12,4	6,1 - 7,9	15,9 - 19,3	22,5 - 28,1
	54,4 ± 3,7	18,3 ± 2,2	10,9 ± 1,5	7,1 ± 1,0	18,1 ± 3,3	25,2 ± 2,9

gdzie: TP - fosfor ogólny, PRP - fosfor w zawiesinie reaktywny; PNRP - fosfor w zawiesinie niereaktywny; SRP - fosfor rozpuszczony reaktywny (ortofosforany); SNRP (OP) - fosfor rozpuszczony niereaktywny (fosfor organiczny); SP = SRP + SNRP - fosfor rozpuszczony

Tabela 4.15. Stężenia frakcji fosforu w odciekach pofermentacyjnych po wytrąceniu struwitu z zastosowaniem MgO

Odcieki z fermentacji:	TP	PRP	PNRP	SRP	SNRP	SP
	mgPO ₄ /L	mgPO ₄ /L	mgPO ₄ /L	mgPO ₄ /L	mgPO ₄ /L	mgPO ₄ /L
	min. - max.					
	śr. ± odch.					
Wytrącanie struwitu z zastosowaniem MgO						
Gnojowicy bydłowej	110,2 - 121,4	67,2 - 64,2	10,2 - 12,1	3,2 - 5,9	27,2 - 30,9	32,7 - 35,2
	115,4 ± 5,1	70,7 ± 3,3	11,2 ± 0,9	4,0 ± 1,1	29,2 ± 1,5	33,5 ± 1,7
Wywaru gorzelnianego	79,9 - 88,5	26,4 - 29,9	13,1 - 15,9	7,7 - 9,9	33,6 - 35,9	40,6 - 43,3
	84,8 ± 3,9	28,7 ± 1,8	13,3 ± 1,7	8,7 ± 0,9	34,1 ± 0,7	42,8 ± 1,5
Kiszonki kukurydzy	50,9 - 60,9	19,7 - 22,2	6,9 - 8,4	4,8 - 7,1	18,6 - 23,6	24,3 - 28,7
	55,7 ± 5,1	21,5 ± 1,1	7,7 ± 0,9	5,9 ± 1,2	20,6 ± 2,8	26,5 ± 2,2
Kiszonki kukurydzy + wysłodków z buraka + wytłoków z jabłek	62,2 - 68,9	29,1 - 37,0	5,5 - 7,0	6,4 - 7,2	17,6 - 24,1	24,4 - 28,8
	65,2 ± 3,3	32,9 ± 4,1	6,2 ± 0,7	5,6 ± 0,9	20,4 ± 3,6	26,1 ± 1,9
Kiszonki kukurydzy i słonecznika + wytłoków owocowych + obornika bydłowego	70,1 - 77,1	25,2 - 32,5	11,5 - 16,2	6,9 - 8,2	24,0 - 26,5	29,8 - 35,1
	73,5 ± 3,6	27,4 ± 2,2	13,7 ± 2,1	7,3 ± 0,8	25,1 ± 1,2	32,4 ± 2,6
Wytłoków z buraka + kiszonki kukurydzy + wywaru gorzelnianego	53,5 - 60,9	15,7 - 20,1	10,2 - 13,7	6,6 - 7,5	18,2 - 22,1	26,5 - 29,5
	57,2 ± 3,7	17,3 ± 2,6	11,9 ± 1,3	7,1 ± 0,4	20,9 ± 1,7	28,0 ± 1,3
Kiszonka kukurydzy + wysłodki z buraka	58,3 - 66,1	19,5 - 25,4	12,2 - 15,4	6,2 - 9,3	16,9 - 21,3	24,5 - 28,8
	62,8 ± 3,4	22,3 ± 2,9	13,9 ± 1,8	7,8 ± 1,5	18,8 ± 2,7	26,6 ± 2,2

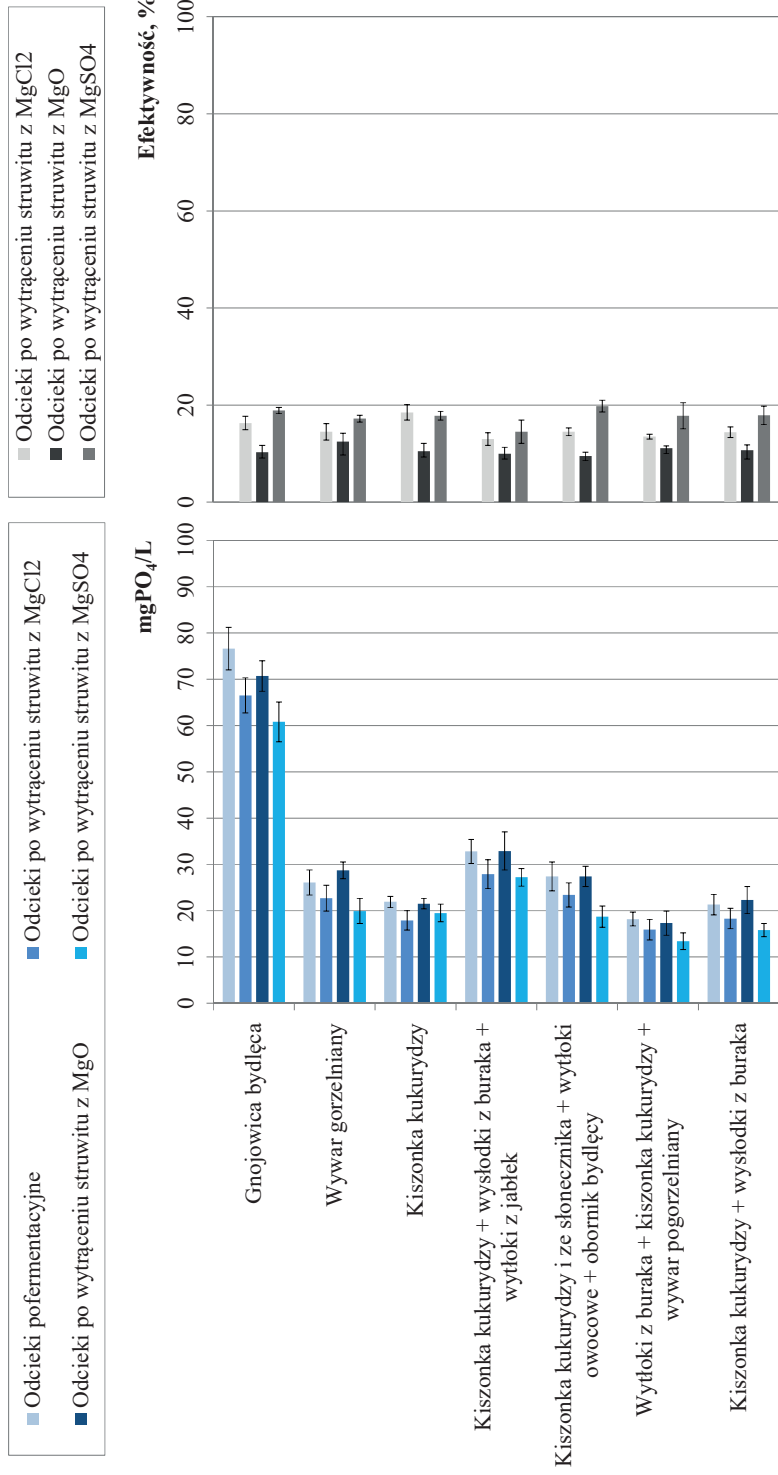
gdzie: TP - fosfor ogólny, PRP - fosfor w zawiesinie reaktywny; PNRP - fosfor w zawiesinie niereaktywny; SRP - fosfor rozpuszczony reaktywny (ortofosforany); SNRP (OP) - fosfor rozpuszczony niereaktywny (fosfor organiczny); SP = SRP + SNRP - fosfor rozpuszczony

Tabela 4.16. Stężenia frakcji fosforu w odciekach pofermentacyjnych po wytrąceniu struwitu z zastosowaniem $MgSO_4$

Odcieki z fermentacji:	TP	PRP	PNRP	SRP	SNRP	SP
	mgPO ₄ /L	mgPO ₄ /L	mgPO ₄ /L	mgPO ₄ /L	mgPO ₄ /L	mgPO ₄ /L
	min. - max.					
	śr. ± odch.					
Wytrącanie struwitu z zastosowaniem MgSO₄						
Gnojowicy bydłowej	106,8 - 115,1	55,2 - 65,2	11,3 - 13,0	5,1 - 8,8	27,2 - 32,9	33,1 - 41,2
	110,1 ± 4,7	60,8 ± 4,3	12,2 ± 0,5	6,9 ± 1,4	30,1 ± 2,4	37,1 ± 3,6
Wywaru gorzelnianego	72,3 - 79,7	17,5 - 23,2	11,6 - 16,9	6,5 - 11,1	30,3 - 35,9	38,8 - 45,7
	75,5 ± 2,8	19,9 ± 2,7	14,1 ± 2,5	8,8 ± 1,8	32,7 ± 1,6	41,5 ± 2,5
Kiszonki kukurydzy	53,5 - 62,3	17,8 - 22,2	6,4 - 8,8	6,8 - 9,6	20,2 - 24,2	27,1 - 33,9
	57,3 ± 3,6	19,5 ± 1,9	7,7 ± 0,9	8,2 ± 1,2	21,9 ± 1,7	30,1 ± 2,5
Kiszonki kukurydzy + wysłoków z buraka + wytłoków z jabłek	54,2 - 60,1	25,1 - 30,4	5,1 - 7,4	7,5 - 11,1	18,7 - 24,9	27,9 - 34,8
	57,7 ± 2,6	27,2 ± 1,9	6,4 ± 0,9	9,4 ± 1,5	21,7 ± 2,6	31,1 ± 2,8
Kiszonki kukurydzy i słonecznika + wytłoków owocowych + obornika bydłowego	58,5 - 66,7	15,9 - 21,1	9,1 - 14,1	5,1 - 6,7	24,4 - 26,9	27,1 - 36,1
	62,1 ± 3,6	18,7 ± 2,3	11,7 ± 2,2	5,9 ± 0,6	25,7 ± 1,2	31,6 ± 2,9
Wytłoków z buraka + kiszonki kukurydzy + wywaru gorzelnianego	50,2 - 57,6	11,9 - 15,5	9,5 - 13,3	5,6 - 7,3	18,5 - 25,2	27,2 - 30,9
	53,5 ± 3,7	13,4 ± 1,8	11,2 ± 1,9	6,6 ± 0,9	22,3 ± 2,6	28,9 ± 1,6
Kiszonka kukurydzy + wysłodki z buraka	47,8 - 54,1	13,0 - 17,2	8,7 - 14,1	5,1 - 7,5	14,9 - 19,1	20,5 - 25,8
	50,3 ± 3,3	15,8 ± 1,4	11,7 ± 2,2	6,2 ± 1,1	16,6 ± 2,1	22,8 ± 2,7

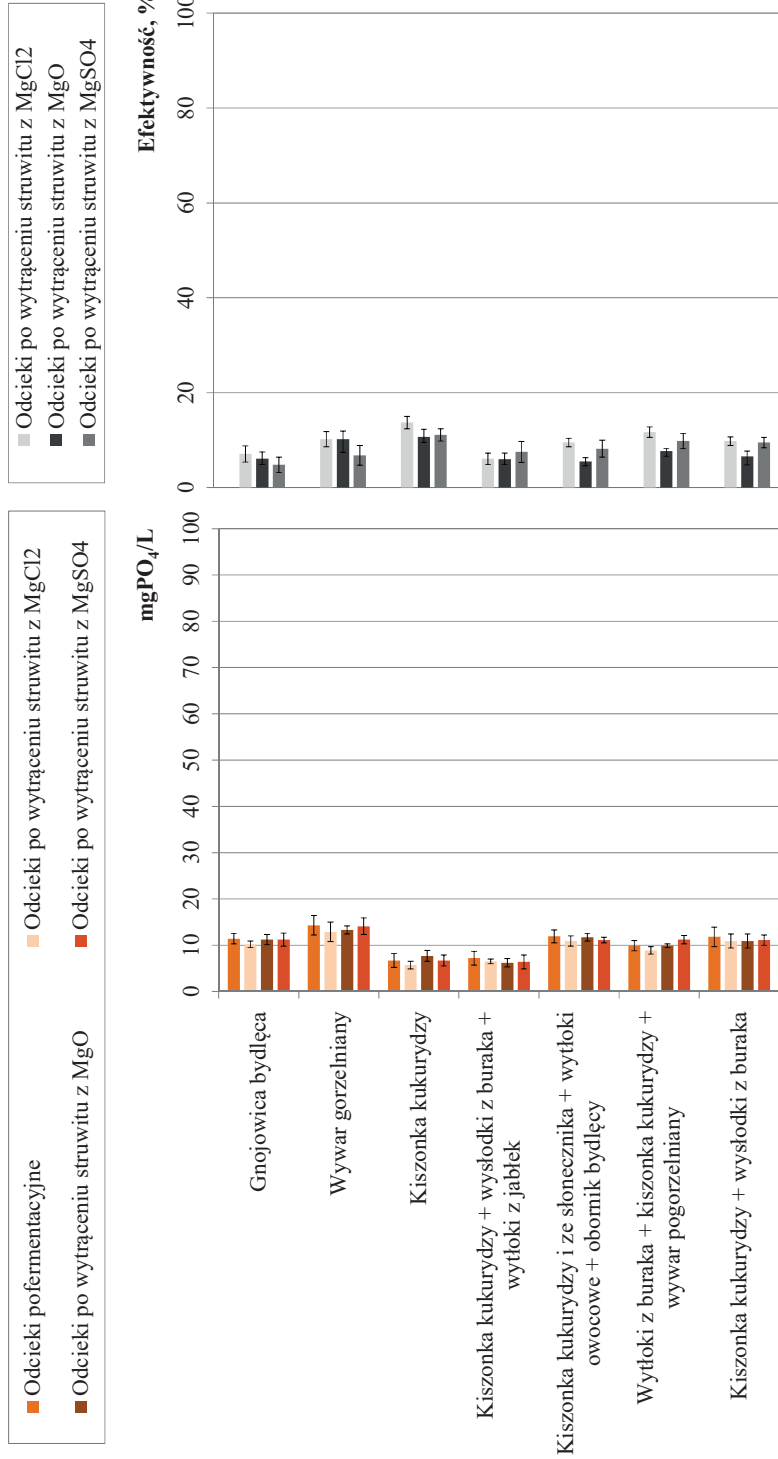
gdzie: TP - fosfor ogólny, PRP - fosfor w zawiesinie reaktywny; PNRP - fosfor w zawiesinie niereaktywny; SRP - fosfor rozpuszczony reaktywny (ortofosforany); SNRP (OP) - fosfor rozpuszczony niereaktywny (fosfor organiczny); SP = SRP + SNRP - fosfor rozpuszczony

Frakcja PRP



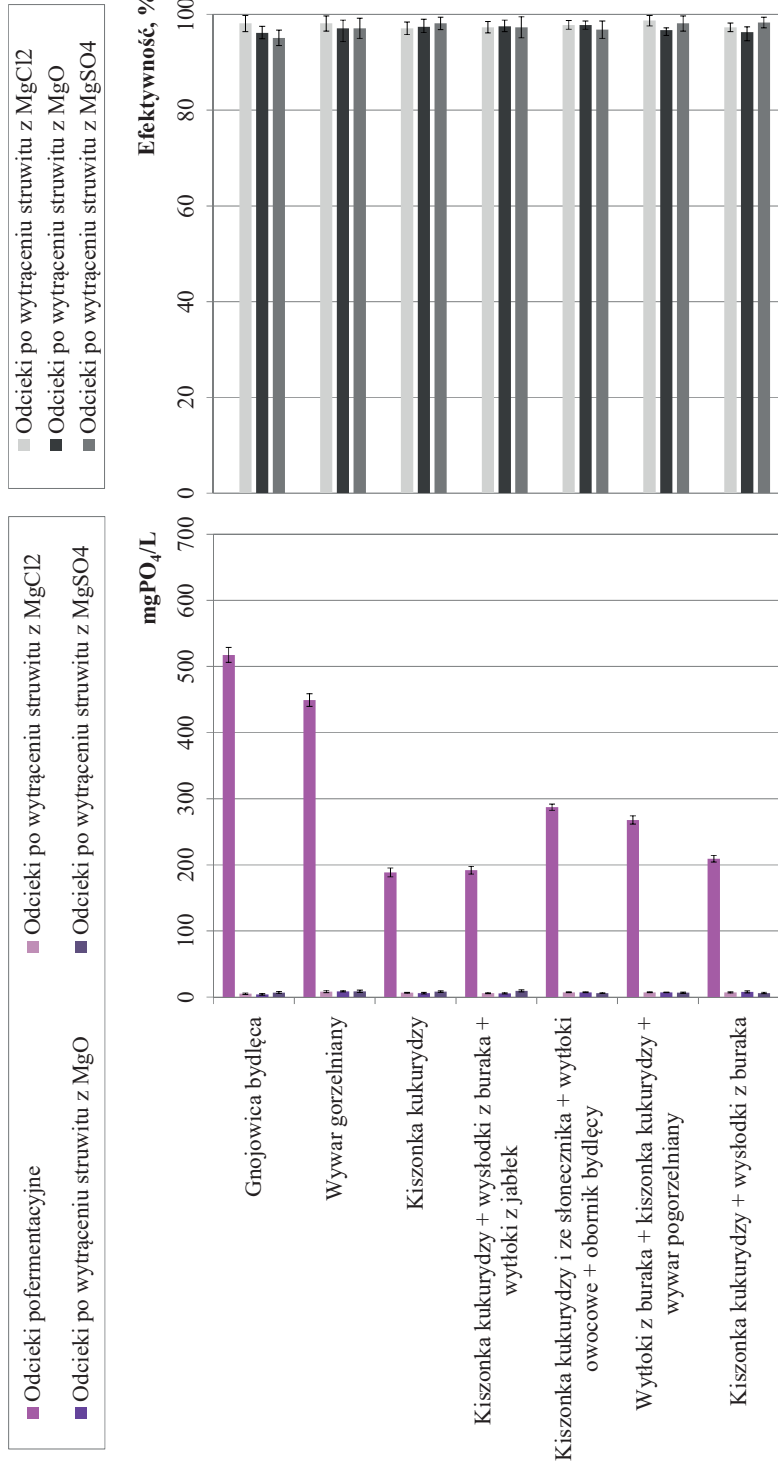
Rys. 4.12. Zmiany stężeń i efektywność usuwania reaktywnego fosforu w zawiesinie z odcieków pofermentacyjnych podczas wytrącania struwitu z zastosowaniem różnych soli magnezu

Frakcja PNRP



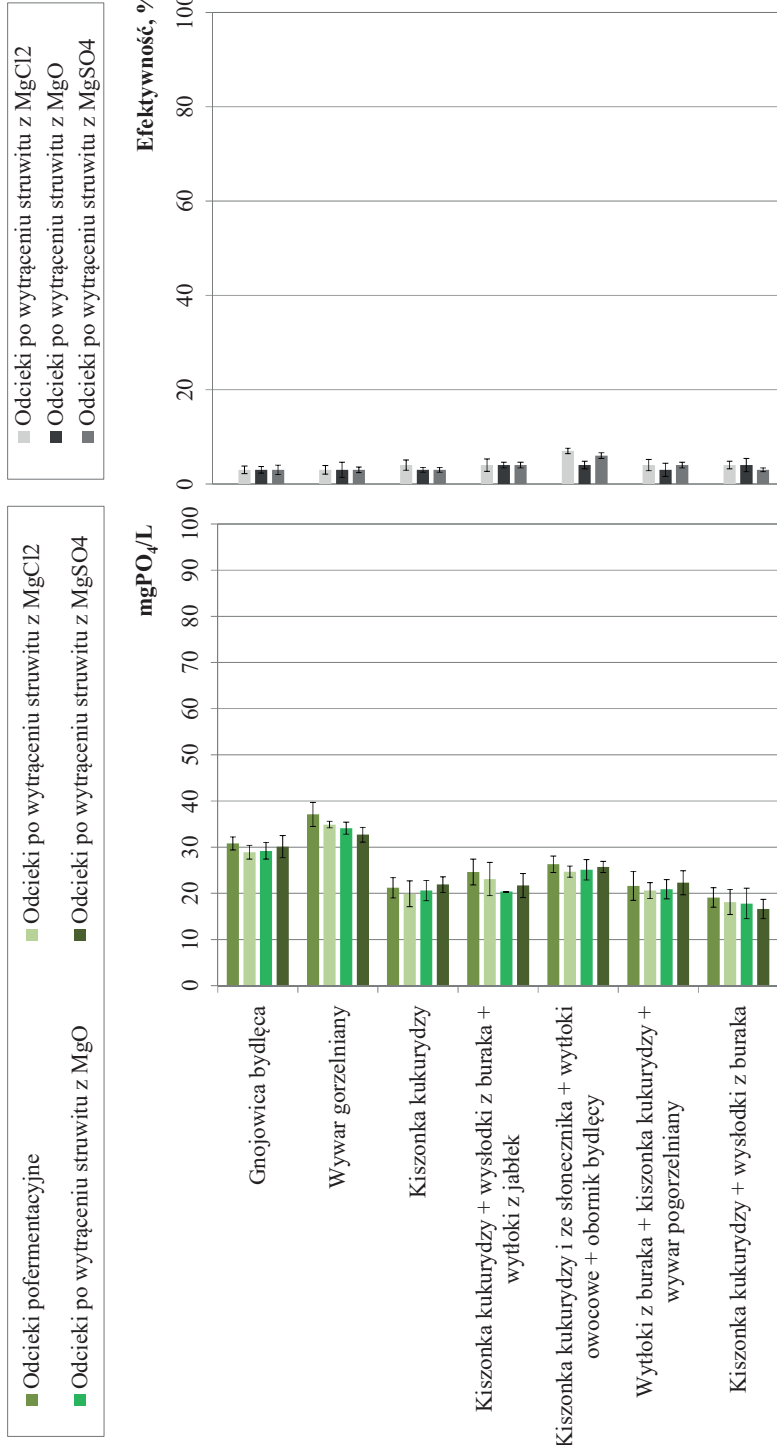
Rys. 4.13. Zmiany stężeń i efektywność usuwania niereduktywnego fosforu w zawiesinie z odcieków pofermentacyjnych podczas wytrącania struwitu z zastosowaniem różnych soli magnezu

Frakcja SRP



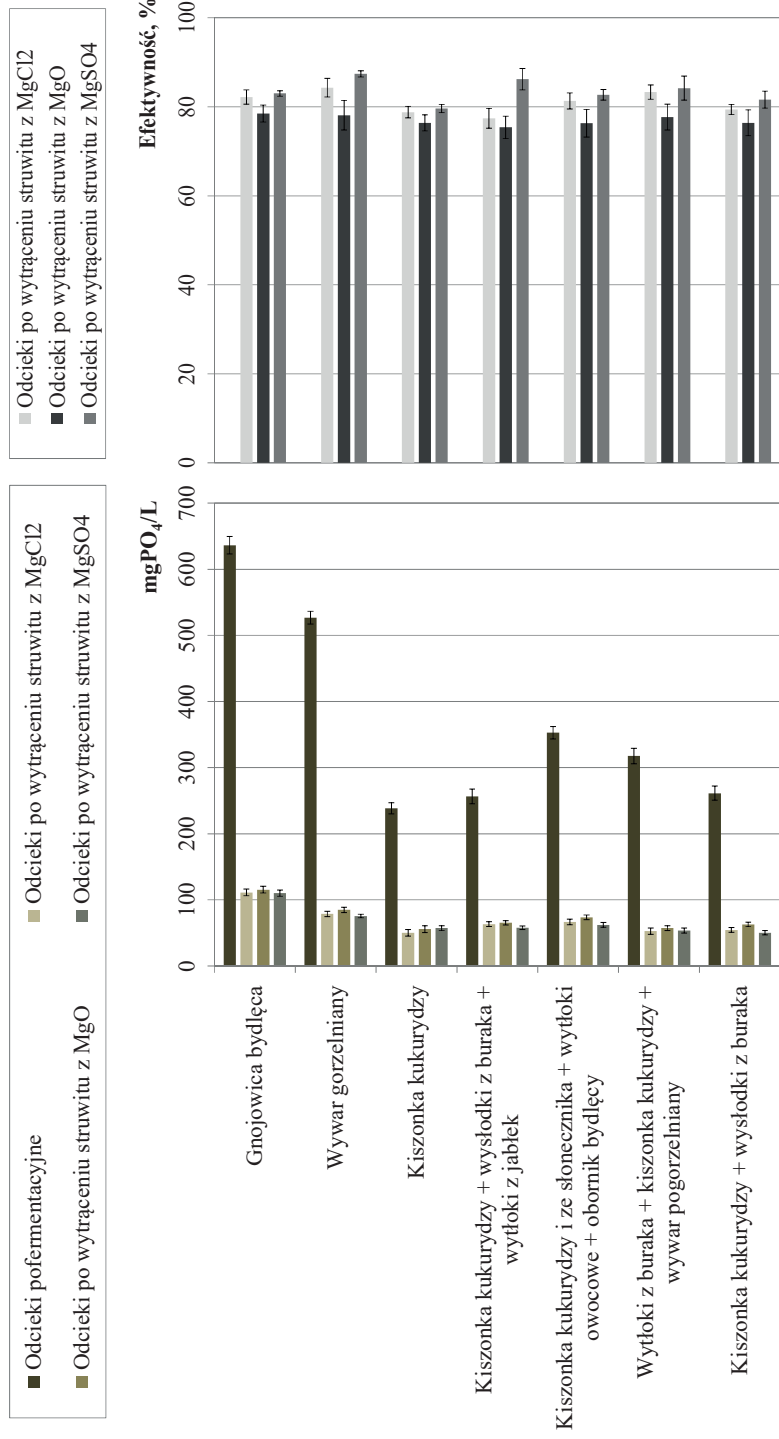
Rys. 4.14. Zmiany stężeń i efektywność usuwania fosforu rozpuszczonego nieorganicznego z odcieków pofermentacyjnych podczas wytrącania struwitu z zastosowaniem różnych soli magnezu

Frakcja SNRP



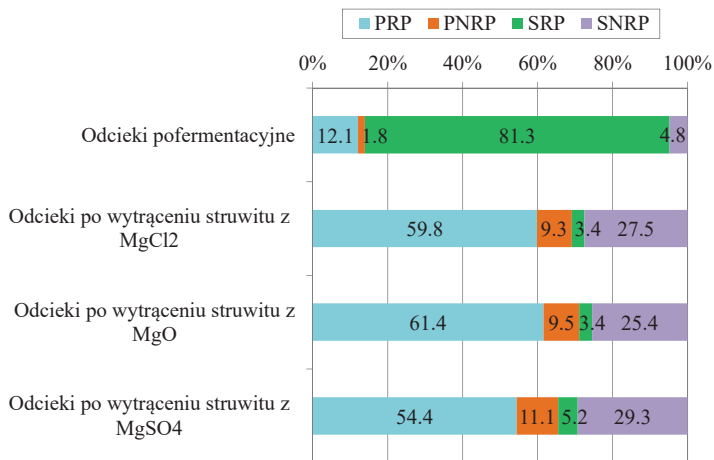
Rys. 4.15. Zmiany stężeń i efektywność usuwania frakcji fosforu rozpuszczonego organicznego z odcieków pofermentacyjnych podczas wytrącania struwitu z zastosowaniem różnych soli magnezu

Fosfor ogólny

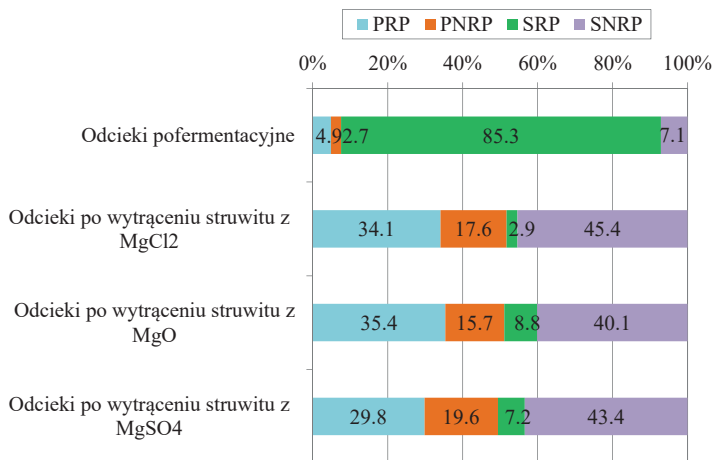


Rys. 4.16. Zmiany stężeń i efektywność usuwania fosforu ogólnego z odcieków pofermentacyjnych podczas wytrącania struwitu z zastosowaniem różnych soli magnezu

Odcieki z fermentacji gnojowicy bydłowej

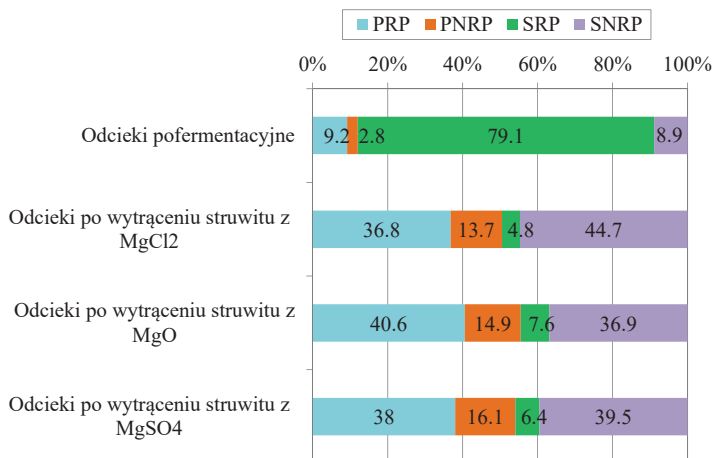


Odcieki z fermentacji wywaru gorzelnianego

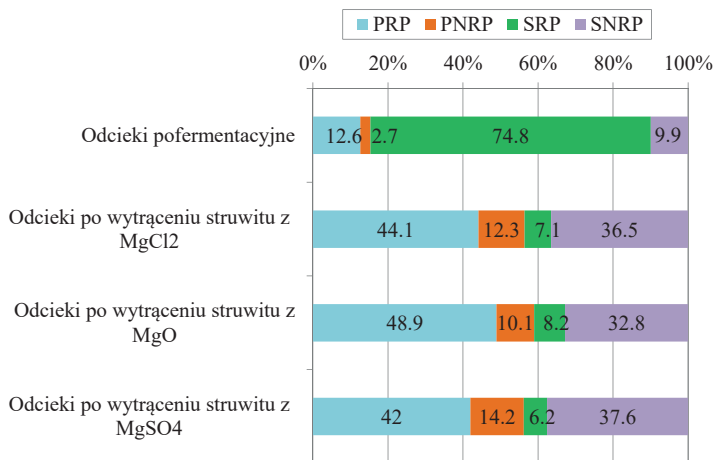


Rys. 4.17. Udział poszczególnych frakcji fosforu w odciekach pofermentacyjnych przed i po wytrąceniu struwitu

Odcieki z fermentacji kiszonki kukurydzy

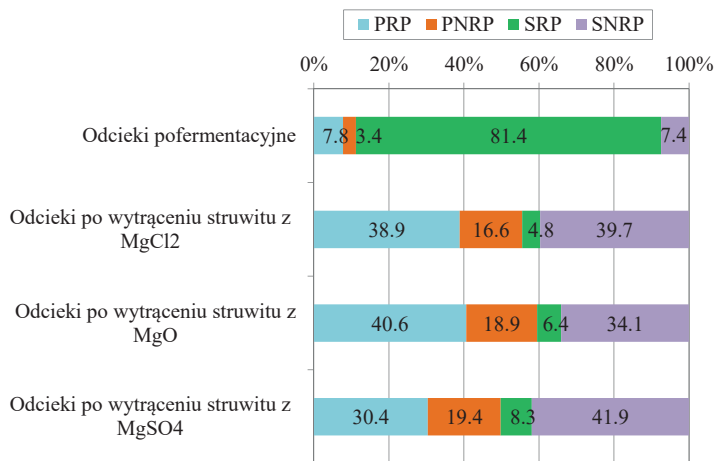


Odcieki z współfermentacji kiszonki kukurydzy, wysłoków z buraka i wycieków z jabłek

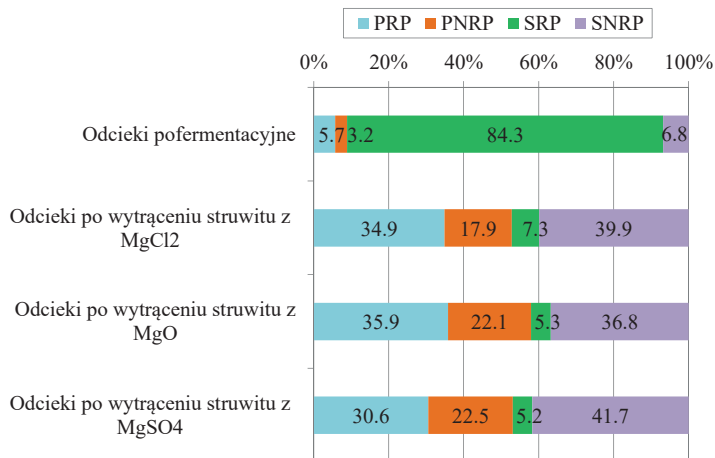


Rys. 4.17. c.d.

Odcieki z współfermentacji kiszonki kukurydzy i słonecznika, wytlóków owocowych i obornika bydlęcego

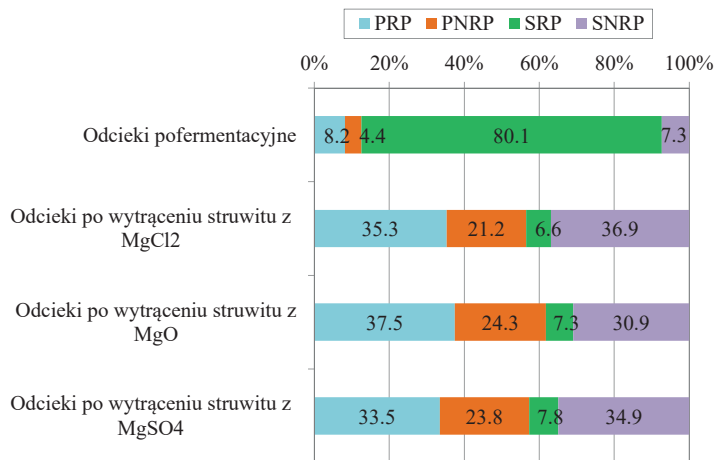


Odcieki z współfermentacji wytlóków z buraka, kiszonki kukurydzy i wywaru gorzelnianego



Rys. 4.17. c.d.

Odcieki z współfermentacji kiszonki kukurydzy i wyśłodków z buraka



Rys. 4.17. c.d.

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW

5.1. Wpływ komponentów wsadowych na jakość produktów ubocznych fermentacji

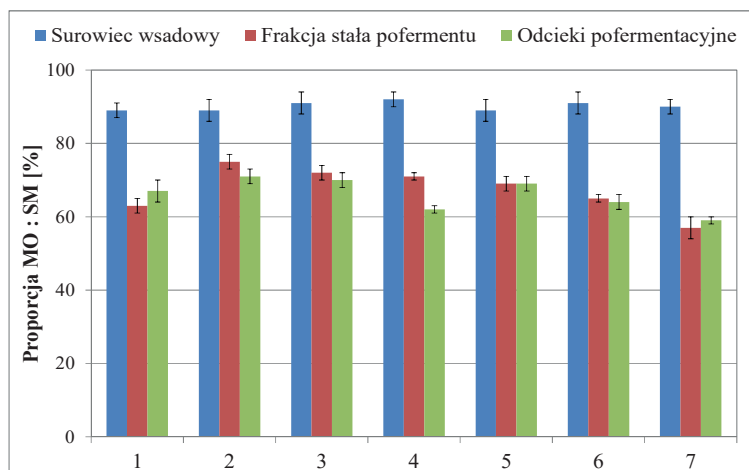
Sucha masa i materia organiczna

Zawartość suchej masy (SM) i materii organicznej (MO) w analizowanych frakcjach pofermentacyjnych (stałej i ciekłej) zmieniały się w szerokim zakresie, a ich ilość była uzależniona od surowców wsadowych.

W odniesieniu do frakcji stałej otrzymanej z fermentacji odchodów zwierzęcych, udział materii organicznej w suchej masie wynosił $63,4 \pm 5,2$ %. Natomiast dla frakcji stałej z fermentacji odpadów rolniczych udział procentowy MO : SM był wyższy i wynosił $74,4 \pm 6,1$ %. Podczas gdy we frakcjach stałych z odpadów spożywczych udział materii organicznej była najniższy i wartość MO : SM wynosiła $59,2 \pm 4,9$ % (rys. 5.1.). Najniższe wartości ilorazu MO : SM odpowiadały frakcjom stałym z surowców wykazujących wysoką biodegradowalność (owoce i warzywa) (zakres zmian wynosił 56,3 - 64,7 %) (rys. 5.1.). Uzyskane w tych badaniach wartości ilorazu MO : SM były wyższe od wartości, które Akhbar i in. (2017) otrzymali dla frakcji stałej pofermentów z odpadów owocowych (MO : SM = 37 %). Uzyskany w badaniach własnych wyższy udział MO : SM był spowodowany wsadem surowcowym, ponieważ wraz z odpadami owocowo-warzywnymi (które stanowiły główny surowiec wsadowy) współfermentowano również kiszonkę z kukurydzy, odchody zwierzęce i wywar gorzelniany, których obecność przyczyniła się do wzrostu ilorazu.

Zawartości suchej masy i materii organicznej w analizowanych komponentach wsadowych i ich produktach ubocznych mieściły się również w zakresach wartości podawanych przez innych autorów, którzy prowadzili badania z pofermentami z biogazowni rolniczych (współfermentujących rośliny energetyczne i odchody zwierzęce) (Monlau i in., 2015 a, b; Tampio i in., 2016; Bauer i in., 2009; Möller i in.; 2010; Bachmann i in., 2016). Według Bauera i in. (2009) zawartość suchej masy i materii organicznej we frakcji ciekłej pofermentów zmieniła się odpowiednio: od 4,0

do 8,0 % i od 15,0 do 52,0 %, zaś we frakcji stałej od 19,0 do 23,0 % i od 18,0 do 39,0 %. Bachmann i in. (2016) zaobserwowali również, że w pofermentach otrzymanych z mieszaniny kosubstratów, w których obecne były odchody zwierzęce, zawartość suchej masy i materii organicznej była zawsze wyższa, w porównaniu z produktami ubocznymi z fermentacji roślin energetycznych i zielonych odpadów rolniczych. Według autorów dodatek odchodów zwierzęcych jako kosubstratu przyczynił się do wzrostu zawartości materii organicznej w produkcie ubocznym fermentacji. Uzyskane w niniejszych badaniach wartości ilorazu materii organicznej do suchej masy we frakcji stałej z odpadów rolniczych i z odpadów z przetwórstwa spożywczego były zbliżone do wartości podawanych w literaturze: od 62,0 do 77,0 % dla frakcji stałych z fermentacji odpadów rolniczych (Monlau i in., 2015 a, b) i od 59,0 do 81,0 % z fermentacji odpadów spożywczych (Tampio i in., 2016).



gdzie: 1 - gnojowica bydłęca; 2 - wywar gorzelniany; 3 - kiszonka kukurydzy; 4 - kiszonka kukurydzy + wysłódki z buraka + wytlóki z jabłek; 5 - kiszonka z kukurydzy i słonecznika + wytlóki owocowe z jabłek i buraków + obornik bydłency; 6 - wytlóki z buraka + kiszonka kukurydzy + wywar gorzelniany; 7 - kiszonka kukurydzy + wysłódki z buraka

Rys. 5.1. Udział materii organicznej w suchej masie (MO : SM) w komponentach wsadowych i frakcjach pofermentacyjnych

Podczas biologicznych procesów beztlenowych (hydrolizy, zakwaszania, acetogenezy i metanogenezy) łatwo rozkładalne związki organiczne uległy rozkładowi

do postaci gazowej, co skutkowało obniżeniem zawartości materii organicznej w pofermencie (w porównaniu z komponentami wsadowymi). W pofermencie pozostały (jako główne składniki materii organicznej) trudno rozkładalne lub nie podatne na beztlenowy rozkład biologiczny ligniny oraz celuloza (hemiceluloza). Również wg Möllera (2015) najefektywniej ulegały fermentacji odpady o niskiej zawartości związków lignocelulozowych.

Powszechnie uważa się, że frakcja stała pofermentu zawiera wysokie stężenia materii organicznej (Tambone i in., 2015), zaś odcieki pofermentacyjne stanowią bogate źródło związków azotu i innych składników pokarmowych (Riva i in., 2016; Tambone i Adani, 2017). Niemniej jednak uzyskane wyniki badań wykazały, że odcieki pofermentacyjne również zawierały wysokie stężenia materii organicznej i zawiesiny. Zawartość suchej masy we frakcji ciekłej pofermentów zmieniała się od 4,0 do 12,0 %, podczas gdy zawartość materii organicznej od 21,0 do 43,0 %, a wartości proporcji MO : SM od 59,0 do 71,0 % (rys. 5.1.). Najwyższą zawartość suchej masy i materii organicznej stwierdzono w odciekach pochodzących z fermentacji kiszonki kukurydzy i wywaru gorzelnianego, zaś najniższe wartości zaobserwowano dla odcieków z współfermentacji odpadów z dominacją wysłodków z buraka i jabłek. Zawartość suchej masy i materii organicznej w analizowanych odciekach pofermentacyjnych mieściła się w zakresie wartości stwierdzonych przez innych badaczy. Według Akhiara i in. (2017) zawartość suchej masy i materii organicznej w odciekach pofermentacyjnych zmieniała się odpowiednio od 2,3 do 8,3 % i od 4,7 do 52,3 %, a wartości ilorazu MO : SM odpowiednio od 35,0 do 75,0 %.

Stężenie materii organicznej wyrażonej w ChZT w odciekach pofermentacyjnych zmieniała się od 3,58 do 15,7 gO₂/L (rozdział 4., tabela 4.5.). Zbliżone zakresy stężeń materii organicznej w odciekach spotkano w literaturze przedmiotu (tabela 5.1.).

Tabela 5.1. Charakterystyka odcieków pofermentacyjnych w zależności od stosowanych komponentów wsadowych w biogazowniach

pH	Sucha masa %	Materia organiczna %	ChZT gO ₂ /L	Azot ogólny gN/L	Fosfor ogólny gN/L	Azot amonowy gN/L	Fosforany gP/L	Magnez gMg/L	Potas gK/L
Odcieki pofermentacyjne z fermentacji gnojowicy świnięcej/obornika świńskiego (monosubtrat lub przeważający kosubtrat) (Obaja i in., 2003 i 2005; Chirumnti i in., 2013; Li X. i in., 2016; Franchino i in., 2016)									
7,5 - 7,9	1,9 - 3,4	0,4 - 2,3	5,6 - 17,6	2,4 - 4,6	0,05 - 0,12	1,3 - 3,3	0,05 - 0,3	0,01 - 0,08	0,1 - 1,2
Odcieki pofermentacyjne z fermentacji gnojowicy bydłowej/obornika bydłowego (monosubtrat lub przeważający kosubtrat) (Gioelli i in., 2011; Perazzolo i in., 2015; Ledda i in., 2016; Limoli i in., 2016; Riva i in., 2016; Cavalli i in., 2016)									
7,9 - 9,0	4,2 - 6,7	2,7 - 4,7	4,6 - 12,1	2,0 - 3,5	0,2 - 0,8	1,3 - 4,3	0,1 - 0,7	0,01 - 0,03	0,4 - 0,7
Odcieki pofermentacyjne z fermentacji słomy kukurydzianej/kiszonki kukurydzianej (przeważający kosubtrat) (Hu i in., 2015; Wei Y. i in., 2015)									
7,5 - 8,0	1,5 - 3,1	0,7 - 1,9	8,0 - 16,0	0,6 - 3,5	0,1 - 0,5	0,6 - 2,7	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	2,1
Odcieki pofermentacyjne z fermentacji odpadów żywnościowych (monosubtrat lub przeważający kosubtrat) (Serna-Maza i in., 2014; Sigurnjak i in., 2016; Stoknes i in., 2016)									
7,9 - 9,4	6,4 - 8,6	0,8 - 7,9	-	2,1 - 8,7	0,06 - 0,16	1,2 - 5,1	0,06 - 0,14	0,01 - 0,03	0,1 - 0,4
Odcieki pofermentacyjne z fermentacji odpadów zielonych (monosubtrat lub przeważający kosubtrat) (Malayil i in., 2016)									
7,7 - 8,2	2,1 - 8,9	1,3 - 3,4	-	0,06 - 0,1	0,07 - 0,2	1,5 - 2,1	0,07 - 0,16	0,1 - 0,6	1,5 - 2,5

Fracjonowanie materii organicznej wykazało, że w analizowanych odciekach dominowała forma rozpuszczona (od 68,0 do 96,0 %), odpowiednio: od 3,11 do 14,1 gO₂/L (rozdział 4., tabela 4.5.). Natomiast Akhir i in. (2017) wykazali, że frakcja rozpuszczona wyrażona w ChZT wskazywała niewielki wpływ na całkowite stężenie materii organicznej w odciekach. Według autorów frakcja ta stanowiła od 2,0 do 18,0 % w odniesieniu do całkowitej zawartości materii organicznej obecnej w odciekach.

Uzyskane w badaniach własnych wartości stężeń ChZT były związane z pochodzeniem pofermentu. Po odwirowaniu pofermentów stwierdzono, że pewna grupa odcieków pofermentacyjnych charakteryzowała się niskimi wartościami stężeń ChZT, podczas gdy pozostała grupa charakteryzowała się kilkukrotnie wyższymi wartościami stężeń ChZT. Najwyższe wartości stężeń ChZT zaobserwowano w odciekach z fermentacji wywaru gorzelnianego lub odchodów zwierzęcych (wartości zmieniały się odpowiednio od 14,1 do 15,7 gO₂/L oraz od 11,2 do 12,2 gO₂/L), zaś najniższe w odciekach z fermentacji odpadów owocowo-warzywnych (wysłodki z buraka i wytloki z jabłek) i lignocelulozowych odpadów rolniczych (kiszonka z kukurydzy) (wartości stężeń ChZT zmieniały się od 3,58 do 5,35 gO₂/L) (rozdział 4., tabela 4.5.). Stwierdzono również, że współfermentowanie odchodów zwierzęcych z odpadami rolno-spożywczymi przyczyniła się do wzrostu wartości stężeń ChZT w odciekach, w porównaniu z odciekami, które pochodziły z fermentacji jedynie odpadów owocowo-warzywnych. Ledda i in. (2016), Limoli i in. (2016) oraz Cavalli i in. (2016) również zauważyli, że odcieki pofermentacyjne z fermentacji odchodów zwierzęcych (które stanowiły monosubstrat lub kosubstrat wsadowy) zawierały kilkukrotnie więcej materii organicznej, niż odcieki pochodzące z fermentacji owoców i warzyw.

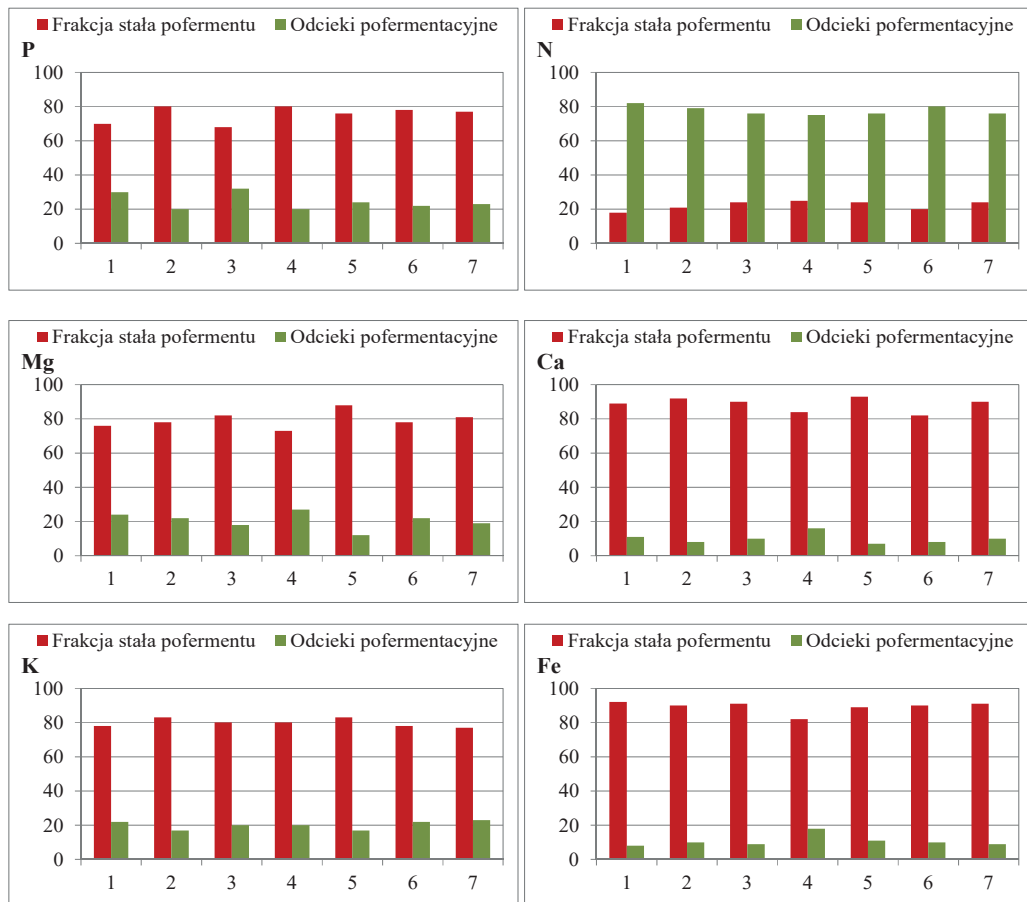
Wartość proporcji $SM_{FCP} : SM_P$ (otrzymana jako iloraz zawartości suchej masy we frakcji ciekłej pofermentu (SM_{FCP}) do zawartości suchej masy w pofermencie (SM_P)), pozwoliła określić sprawność separacji mechanicznej pofermentów na frakcję ciekłą i stałą. Niskie wartości ilorazu sugerowały wysoką efektywność separacji frakcji. Wyższa wartość ilorazu wskazywała, że skuteczność zatrzymywania substancji stałych we frakcji stałej pofermentu była mniej efektywna. Zaobserwowano, że mimo

zachowania identycznych parametrów mechanicznej separacji (wirowanie przy liczbie obrotów 4000 rpm./min. i czasie wirowania, $t = 30$ min.) przyjętych do oddzielenia frakcji stałej od frakcji ciekłej pofermentów, wartość wskaźnika separacji zmieniała się w zakresie 0,19 - 0,28. Oznaczało to, że nie tylko sposób separacji (odwirowanie), ale również pochodzenie pofermentu miały wpływ na sprawność procesu. Również Møller i in. (2002) byli podobnego zdania. Według autorów separacja mechaniczna przy zastosowaniu wirówki dekantacyjnej jest szeroko stosowana w praktyce, ponieważ zapewnia wysoką wydajność separacji a jednocześnie jest prostota w obsłudze. Autorzy jednak podkreślili, że efektywność procesu rozdzielania pofermentu na dwie frakcje zależała nie tylko od sposobu wyboru urządzenia separującego, ale również od właściwości fizyczno-chemicznych pofermentu (w szczególności zawartości w nim suchej masy i zawiesiny).

Niskie wartości ilorazu $SM_{FCP} : SM_P (\geq 0,25)$ (wskazujące na skuteczne rozdzielenie frakcji pofermentu), zaobserwowano dla pofermentów z fermentacji gnojowicy bydłowej. Natomiast najwyższą wartość ilorazu 0,29 stwierdzono dla próbek pofermentów z fermentacji kiszonki kukurydzy (co sugerowałoby na obniżoną skuteczność separacji). Uzyskane wartości ilorazów $SM_{FCP} : SM_P$ były zbliżone do podanych przez Akhiara i in. (2017). W opisanych badaniach pofermenty poddane odwirowaniu charakteryzowały się wartościami ilorazu $SM_{FCP} : SM_P$ nieco wyższymi (od 0,2 do 0,4), przy czym autorzy nie analizowali wpływu pochodzenia pofermentów na skuteczność jego separacji na frakcje.

Makroelementy

Udział poszczególnych makroelementów we frakcji stałej i ciekłej pofermentów podano na rys. 5.2. Udział P, Mg, Ca, K i Fe był od ok. 3 do 9 - krotnie wyższy we frakcji stałej pofermentów w porównaniu z odciekami pofermentacyjnymi. Podczas, gdy najbardziej mobilnym pierwiastkiem okazał się N, którego udział we frakcji stałej pofermentów wynosił średnio 22,0 %. Porównywalne udziały P, Mg i Ca we frakcjach stałej i ciekłej pofermentów zostały zgłoszone przez innych autorów (Fangueiro i in., 2012; Jørgensen i Stoumann-Jensen, 2009; Bachmann i in., 2016).



gdzie: 1 - gnojowica bydlęca; 2 - wywar gorzelniany; 3 - kiszonka kukurydzy; 4 - kiszonka kukurydzy + wysłodki z buraka + wylłoki z jabłek; 5 - kiszonka z kukurydzy i słonecznika + wylłoki owocowe z jabłek i buraków + obornik bydlęcy; 6 - wylłoki z buraka + kiszonka kukurydzy + wywar gorzelniany; 7 - kiszonka kukurydzy + wysłodki z buraka

Rys. 5.2. Udział procentowy wybranych makroelementów w analizowanych frakcjach pofermentacyjnych (w odniesieniu do ich zawartości w pofermencie)

Uzyskane wyniki badań były wyższe od zaprezentowanych przez Bauera i in. (2009). Autorzy donieśli, że 52,0 % fosforu znajdowało się we frakcji stałej pofermentów (uzyskanych z roślin energetycznych). Bachmann i in. (2016) wykazali, że fosfor, który pozostał we frakcji stałej występował przede wszystkim w wiązaniach z jonami Ca i Mg (w formach krystalicznych - hydroksyapatytu i struwitu), a jego udział stanowił od 40,0 do 60,0 % (w odniesieniu do zawartości fosforu w

pofermencie wyjściowym pochodzącym z fermentacji odpadów rolniczych). Podczas, gdy Möller (2016), który poddał analizie poferment z przeróbki odpadów gastronomicznych, stwierdził, że zawartość fosforu w odniesieniu do suchej masy we frakcji ciekłej pofermentu była znacznie wyższa, niż we frakcji stałej pofermentu. Według Möllera (2016) wysoka zawartość fosforu w pofermentach z fermentacji odpadów gastronomicznych była spowodowana wysokim stężeniem związków fosforu w tych odpadach i wysokim stopniem biodegradacji odpadów. Autor wykazał także, że we frakcjach pofermentu, znaczna część fosforu (> 55,0 %) występowała w formach nieorganicznych trudno labilnych. Podobne spostrzeżenia opisali w swoich pracach Kuo i in. (1999) oraz Möller i Müller (2012). Według autorów fermentacja przyczyniła się do obniżenia zawartości łatwo rozpuszczalnych form fosforu (w odniesieniu do fosforu ogólnego) w produktach ubocznych tych procesów w porównaniu z komponentami wsadowymi. W badaniach przeprowadzonych przez wyżej wymienionych autorów w pofermentach z odpadów gastronomicznych fosfor dominował w formie nierozpuszczalnych soli wapnia ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), zaś w pofermentach z odpadów zwierzęcych przeważały formy fosforu nieorganicznego występującego w połączeniach z żelazem i glinem.

Określenie zawartości azotu ogólnego i jonów amonowych w analizowanych frakcjach pofermentów było istotne z punktu widzenia przestrzegania maksymalnych dawek azotu podczas nawożenia nimi gruntów rolnych (150 - 250 kgN/ha·rok, Dyrektywa Azotanowa). Najwyższą zawartość azotu stwierdzono w próbkach frakcji stałej pofermentu z wywaru gorzelnianego. Zawartość N w suchej masie zmieniała się od 9,6 do 18,8 mg/g_{s.m.}, zaś wartości najniższe uzyskano w próbkach frakcji stałych otrzymanych z współfermentacji kiszonki kukurydzy, wyłoków jabłek i wysłodków z buraka (wartości zmieniały się od 0,1 do 0,5 mg/g_{s.m.}) (rozdział 4., tabela 4.3.).

Dominującą formą azotu w analizowanych odciekach pofermentacyjnych stanowił azot amonowy powstający podczas hydrolizy białek i mocznika (składników substratów wsadowych) podczas procesu fermentacji. Po odwirowaniu pofermentu wyróżniono grupę odcieków pofermentacyjnych, które charakteryzowały się niskimi wartościami stężeń jonów amonowych, podczas gdy pozostałe odcieki zawierały prawie dwukrotnie więcej jonów NH_4^+ . Szeroki zakres wartości stężeń jonów NH_4^+ w

ciekłej frakcji analizowanych pofermentów był związany z pochodzeniem surowców poddawanych fermentacji. Surowce wsadowe takie jak wywar gorzelniany i gnojowica bydłęca charakteryzowały się najwyższymi zawartościami azotu spośród wszystkich poddanych analizie surowców. Dlatego też najwyższe wartości stężeń jonów NH_4^+ zaobserwowano w odciekach z fermentacji tych odpadów (wartości stężeń jonów NH_4^+ zmieniały się odpowiednio od 1,73 do 2,11 g/L) (rozdział 4., tabela 4.5.). Najniższe wartości stężeń jonów amonowych uzyskano w odciekach z fermentacji odpadów owocowo-warzywnych i lignocelulozowych odpadów rolniczych (wartości stężeń zmieniały się od 1,06 do 1,59 g/L). Zaobserwowano również, że współfermentowanie odchodów zwierzęcych lub wywaru gorzelnianego z odpadami rolno-spożywczymi przyczyniło się do wzrostu wartości stężeń jonów amonowych, w odciekach. Uzyskane wartości stężeń związków azotu mieściły się w zakresie wartości wcześniej stwierdzonych przez innych autorów (tabela 5.1.). Również zbliżone zakresy zawartości azotu w odpadach zwierzęcych i rolno-spożywczych spotkano w literaturze przedmiotu (tabela 5.2.).

Według Bachmann i in. (2016) sole NH_4^+ i K^+ są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie, dlatego też autorzy w ten sposób wyjaśnili 80,0 % udział jonów NH_4^+ i K^+ w odciekach (po separacji pofermentu). Również Erhart i in. (2010) wykazali, że w pofermentach potas występuje w formie wysoko labilnej ze względu na wysoką rozpuszczalność K^+ w wodzie.

Tabela 5.2. Charakterystyka komponentów wsadowych w aspekcie zawartości materii organicznej i związków biogenych

Substrat	Sucha masa %	Materia organiczna %	Węgiel ogólny % w s.m.	Azot ogólny %	Fosfor ogólny %	Iloraz C : N	Literatura
Odczody zwierzęce							
Gnojowica świńska	47,5	36,5	39	3,9 - 5,5	0,1 - 1,5	10	Li K. i in., 2015;
Gnojowica bydłęca	10 - 37	17 - 31	14,6	2,4 - 4,4	0,8 - 2,4	22 - 42	Buendia i in., 2009; Hadin i Eriksson, 2016; Krawczyk i in., 2017
Odczody kurze	42 - 50	35 - 45	18,1 - 43	2,2 - 9	1,5 - 2,8	3,8 - 8,9	Li K. i in., 2015; Liu i in., 2015; Sun i in., 2016
Odczody owcze	53,6	48,7	30,3	1,4	0,6 - 2,3	22,5	Liu i in., 2015
Odpady rolno-spożywcze							
Odpady żywnościowe	16 - 34	15 - 28	45 - 57,4	1,9 - 3,5	0,05 - 0,1	9,8 - 24,5	Yong i in., 2015; Chen i in., 2015; Capson-Tojo i in., 2016; Fitamo i in., 2016; J. Kim i in., 2016
Odpady owocowo-warzywne	2,3 - 21,8	2,8 - 15,6	29,6	1,6	0,08 - 0,1	18,9	Shen i in., 2013; Ganesh i in., 2014; Scano i in., 2014; Akhbar i in., 2017
Odpady poubojowe	11,1 - 53,2	10,23 - 52,6	-	0,8 - 6,9	0,7 - 6,5	-	Wu i in., 2009; Ortner i in., 2015
Biomasa lignocelulozowa							
Słoma kukurydziana	87 - 93	76 - 85	39 - 44	1 - 1,1	0,2 - 0,6	29 - 63	Monlau Y. i in., 2013; Sawatdeenarunati i in., 2014; Wei i in., 2015; Li Y. i in., 2016; Ge i in., 2016

Kiszonka kukurydziana	29	27	48	2,7	0,1 - 0,3	18	Frigon i Guiot, 2010; Monlau i in., 2013; Sun i in., 2016
Odpady zielone z parków i ogrodów	37	25	35	1,6	0,1 - 0,5	22	Fitamo i in., 2016
Słoma ryżowa	94	89	36 - 41,8	0,8	0,2 - 0,4	47 - 47,5	Chandra i in., 2012; Monlau i in., 2013; Li D. - in., 2015a; Sawatdeenarunat i in., 2014;
Słoma pszenna	89,1 - 90,1	86,3 - 88,2	39,4 - 48,5	0,4 - 0,9	0,2 - 0,5	55 - 109	Monlau i in., 2013; Chandra i in., 2012; Sawatdeenarunat i in., 2014; Peng i in., 2016;
Miazga buraczana	24,2	22,6	43	1,8	0,1 - 0,4	23,8	Suhartini i in., 2014

W badaniach własnych uzyskano zbliżone wartości separacji jonów amonowych - od 7,0 do 20,0 % NH_4^+ obecnych w pofermencie pozostało we frakcji stałej. Pozostałość znajdowała się w odciekach pofermentacyjnych. Natomiast w odniesieniu do jonów K^+ zaobserwowano sytuację odwrotną. Stwierdzono, że potas w około 70,0 % był zakumulowany ze frakcji stałej pofermentu, a w odciekach pozostało tylko około 30,0 %. Prawdopodobnie warunki, które panowały w komorze fermentacyjnej sprzyjały wytrącaniu tego pierwiastka w krystalicznej formie, np. struwitu potasowego ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Harris i in., 2008). Co ciekawe, zarówno Ca, Mg i K i Fe wykazywały takie same tendencje podziału pomiędzy frakcją stałą i ciekłą, jak P, co wskazuje, że P mógł być związany z tymi metalami np. w formie fosforanów wapnia i magnezu lub struwitu czy hydroksyapatytu (Dou i in., 2000).

Określenie stężeń pozostałych makroelementów (m.in. potasu, magnezu, wapnia i żelaza) w odciekach pofermentacyjnych (które miałyby być stosowane do nawożenia upraw zielonych) jest również istotne z punktu widzenia nie przeżyźnienia tymi pierwiastkami gruntów rolnych (np. wartości zalecane dla potasu to 100 kg/ha·rok; Rollett i in., 2015).

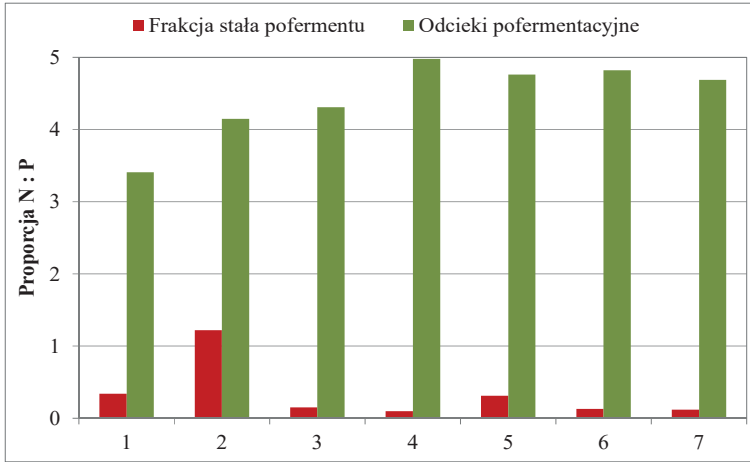
W analizowanych odciekach pofermentacyjnych najwyższymi wartościami stężeń charakteryzował się potas. Otrzymane wartości stężeń tego pierwiastka były zbliżone do wartości zaprezentowanych w pracach Bachmann i in. (2016) i Malayil i in., (2016). Akhilar i in. (2017) również zauważyli, że w odciekach pofermentacyjnych najwięcej było jonów potasu, przy czym podane przez autorów wartości stężeń były dużo wyższe (od 1,05 do 5,48 g/L) od uzyskanych w niniejszych badaniach.

Najwyższe stężenia Mg, Ca i Fe zaobserwowano w odciekach z fermentacji gnojowicy bydłowej (wartości średnie wynosiły odpowiednio: $0,15 \pm 0,02$ g/L, $0,27 \pm 0,07$ g/L, $0,03 \pm 0,01$ g/L). Wartości stężeń Mg, Ca i Fe zarówno w odciekach z fermentacji odpadów zielonych włóknistych (kiszonka kukurydzy) jak i w odciekach z fermentacji odpadów z przemysłu spożywczego (wytłoki z jabłek i wysłodki z buraków) były kilkukrotnie niższe w porównaniu do odcieków z fermentacji odchodów zwierzęcych (rozdział 4., tabela 4.5.). Podobne zakresy stężeń dla magnezu i wapnia w odciekach pofermentacyjnych uzyskali Akhilar i in. (2017). W przeprowadzonych badaniach wartości stężeń zmieniały się odpowiednio: od 0,01 do

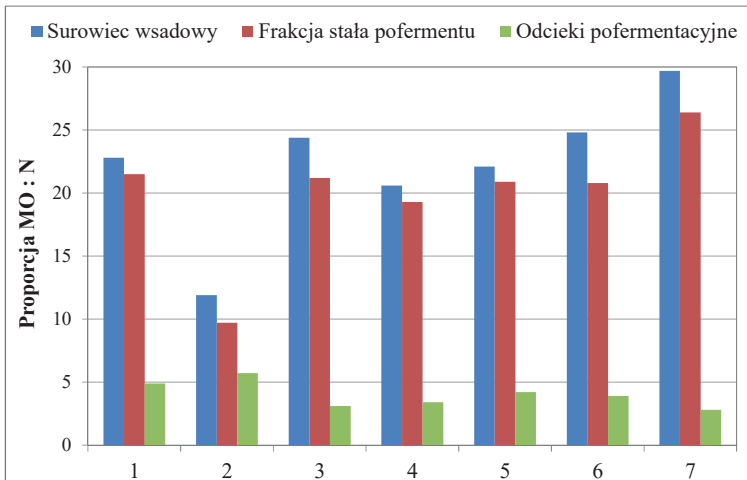
0,26 g/L dla Mg i od 0,03 do 0,44 g/L dla Ca, przy czym podobnie jak w niniejszej badaniach, najwyższymi wartościami stężeń Mg i Ca charakteryzowały się odcieki pochodzące z fermentacji odpadów z domieszką odchodów zwierzęcych.

Określenie wartości relacji azotu do fosforu (N : P) we frakcji stałej i ciekłej pofermentów (które miałyby być stosowane do nawożenia upraw zielonych) było również istotne z punktu widzenia ograniczenia przeżyźnienia gruntów rolnych związkami fosforu (np. wartości zalecane dla fosforu to 60 kg/ha·rok; Rollett i in., 2015). Obliczone wartości proporcji N : P były znacznie niższe we frakcji stałej pofermentów (wartości zmieniały się od 0,1 do 1,2) w porównaniu z odciekami pofermentacyjnymi (od 2,7 do 5,7) (rys. 5.3). Uzyskane wartości N : P w odciekach były zbliżone do wartości uzyskanych przez Möllera i in. (2010) (N : P = 3,4), ale niższe od zaprezentowanych przez Bachmann i in. (2016) ($7 < N : P < 8$). W opisanych badaniach wykazano również, że wartości proporcji N : P w odciekach były wyższe w porównaniu z frakcją stałą pofermentów.

Frakcje pofermentacyjne charakteryzowały się niższymi wartościami ilorazu materii organicznej do azotu (MO : N) w porównaniu z ilorazami dla surowców wsadowych (rys. 5.4.). Surowce wsadowe charakteryzowały się wartościami wskaźników MO : N od 11,9 do 29,7. Wartości MO : N we frakcji stałej i ciekłej pofermentów zmieniały się odpowiednio: od 9,7 do 26,4 oraz od 2,8 do 5,7 (rys. 5.4.). Otrzymane wartości MO : N były zbliżone do prezentowanych w literaturze (Fitamo i in., 2016; Akhlar i in., 2017; Tambone i in., 2017). Potwierdza to, że w procesie fermentacji znaczna część materii organicznej w surowcach ulegała biodegradacji przy jednoczesnym wzroście stężenia jonów amonów w masie fermentacyjnej (Makádi i in., 2012; Monlau i in., 2015 a, b; Tambone i in., 2017). Uzyskane w niniejszej pracy wyniki badań są zgodne z powszechnym stanowiskiem, że frakcja stała pofermentu zawiera wysokie stężenia materii organicznej (Tambone i in., 2015), zaś odcieki pofermentacyjne stanowią bogate źródło związków azotu (Riva i in., 2016; Tambone i Adani, 2017).



Rys. 5.3. Ilorazy $N : P$ w analizowanych frakcjach pofermentacyjnych



gdzie: 1 - gnojowica bydłęca; 2 - wywar gorzelniany; 3 - kiszonka kukurydzy; 4 - kiszonka kukurydzy + wysłodki z buraka + wyciąki z jabłek; 5 - kiszonka z kukurydzy i słonecznika + wyciąki owocowe z jabłek i buraków + obornik bydłowy; 6 - wyciąki z buraka + kiszonka kukurydzy + wywar gorzelniany; 7 - kiszonka kukurydzy + wysłodki z buraka

Rys. 5.4. Ilorazy $MO : N$ w analizowanych frakcjach pofermentacyjnych

Mikroelementy

Według Lukeehursta i in. (2010) w scenariuszu, w którym separacja pofermentu umożliwia uzyskanie dwóch frakcji o różnych właściwościach agronomicznych z przeznaczeniem do ich zastosowania w rolnictwie (jako substytut nawozów mineralnych), kwestia ochrony środowiska przyrodniczego jest również bardzo istotna. Dlatego ze względu na pochodzenie surowców wsadowych w niniejszych badaniach rozważano również zawartość metali ciężkich w produktach ubocznych fermentacji. Makádi i in. (2012) podali, że metale ciężkie w surowcu wsadowym zwykle pochodzą ze źródeł antropogenicznych, a ich zawartość w pofermencie determinuje biomasa wsadowa. Według autorów główne źródła metali ciężkich w biomase wsadowej stanowiły dodatki paszowe dla zwierząt, środki ochrony roślin, środki przeciwgrzybiczne, przemysł spożywczy i odpady tłuszczowe. Jednocześnie autorzy zaobserwowali, że po separacji pofermentu, metale ciężkie były zakumulowane we frakcji stałej, podczas gdy we frakcji ciekłej stwierdzili śladowe ich stężenia. Według Pfundtnera (2002) przy nawożeniu gleby pofermentem (pochodzącym z biogazowni rolniczych) przy rocznej dawce 150 kgN/ha obciążenie Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn było niższe w porównaniu z nawożeniem gleby kompostem lub osadami ściekowymi, ale wyższe w przypadku Cu, Ni, Pb i Zn w porównaniu z nawozami mineralnymi.

Odnosząc się do polskich i europejskich zaleceń dotyczących granicznych wartości stężeń metali ciężkich w produktach ubocznych fermentacji (które miałyby mieć zastosowanie w rolnictwie) stwierdzono, że żadna z badanych próbek frakcji stałej pofermentów nie przekroczyła wartości stężeń maksymalnych (tabela 5.3.). Dane literaturowe potwierdzają, że produkty uboczne pochodzące z biogazowni rolniczych zawierają niskie stężenia metali ciężkich (tabela 5.3.). Govasmark i in. (2011) oraz Tambone i in. (2017) stwierdzili, że zawartość metali ciężkich w pofermentach otrzymanych z fermentacji odpadów kierowanych do biogazowni rolniczych była zbliżona do wartości występujących w oborniku drobiowym, niższa w porównaniu z kompostem i znacznie niższa w porównaniu z osadami ściekowymi.

Tabela 5.3. Porównanie wyników badań zawartości wybranych metali ciężkich we frakcjach stałych pofermentów z danymi literaturowymi, w mg/kg_{s.m.}

Metale ciężkie	Zn	Cu	Ni	Pb	Cr	Cd	Literatura
	min. - max.						
Frakcje stałe pofermentów	22,2 - 286,1	3,2 - 39,2	0,2 - 4,5	0,6 - 2,8	0,2 - 4,3	0,2 - 0,3	Badania własne
Gnojowica świńska	249,5 ± 107,3	61,9 ± 30,2	4,4 ± 1,4	1,7 ± 1,1	8,4 ± 4,6	0,2 ± 0,1	Möller i Müller, 2012; Tambone i in., 2017; Arroyo i in., 2014
Frakcje stałe pofermentów	59,1 - 434,7	34,1 - 156,5	3,2 - 8,3	0,7 - 1,8	4,4 - 19,2	0,1 - 0,3	Tambone i in., 2017
Osady ściekowe	2212 ± 1221	888,6 ± 178,5	354,5 ± 221,4	220,3 ± 89,1	781,2 ± 369,6	7,1 ± 3,4	Tambone i in., 2010; Latosińska, 2014; Tuszyńska i Kofecka, 2012 b
Kompost	251,5 ± 202,9	129,3 ± 89,7	28,7 ± 14,5	94,9 ± 92,6	27,5 ± 17,5	2,7 ± 1,2	Genevini i in., 1997
UE regulacje	≤ 2500	≤ 1000	≤ 300	≤ 750	≤ 1000	≤ 20	Source EU, 2000
UE rekomendacje, (wprowadzenie od 2025 r.)	≤ 1500	≤ 600	≤ 100	≤ 300	≤ 600	≤ 2	Al Seadi i Lukehurst, 2012
Dopuszczalna zawartość metali ciężkich przy wykorzystaniu rolniczym w Polsce	≤ 2500	≤ 1000	≤ 300	≤ 750	≤ 500	≤ 20	Rozporządzenie MŚ z 2015 r. (Dz. U 2015, poz. 257)

5.2. Analiza sekwencyjna związków fosforu w surowcach i produktach ubocznych procesu fermentacji

Formy specjacyjne fosforu

Wskaźnik, który pozwala ocenić rolę pofermentu, jako wtórnego źródła składników odżywczych, jest zawartość biologicznie dostępnego fosforu. Z przeglądu literatury wynika, że frakcje pofermentacyjne (frakcja stała pofermentu i odcieki pofermentacyjne) pochodzące z biogazowni rolniczych stanowią bogaty w fosfor nawóz. Niestety wyniki badań ograniczają się zwykle do podawania ogólnej zawartości fosforu w produktach ubocznych fermentacji, zaś jest bardzo mało danych odnośnie udziału związków fosforu w formie labilnej i biodostępnej dla roślin w poszczególnych frakcjach pofermentacyjnych.

Zawartość fosforu w poszczególnych jego formach specjacyjnych w trzech analizowanych grupach odpadów (odchody zwierzęce, odpady rolnicze i odpady spożywcze) oraz w produktach ubocznych ich fermentacji zestawiono w tabeli 5.4. W grupie odpadów spożywczych wydzielono odpady owocowo-warzywne oraz wywar gorzelniany ze względu na wysoką różnicę zawartości fosforu w tych produktach oraz fakt, że wywar gorzelniany w praktyce często stanowi monosubstrat fermentacji.

Wyniki badań dowiodły, że odchody zwierzęce i wywar gorzelniany stanowiły źródło najwyższej zawartości fosforu ogólnego (suma frakcji OP, NAIP i AP) w porównaniu z pozostałymi analizowanymi surowcami (rozdział 4., tabela 4.6.). W odpadach tych zawartość fosforu była ponad 10-krotnie wyższa w porównaniu z odpadami lignocelulozowymi (które są zaliczane do odpadów rolniczych) i z odpadami owocowo-warzywnymi. Zbliżone zawartości fosforu w odchodach zwierzęcych (gnojowicy bydłowej, świńskiej i odchodach drobiowych), wywarze gorzelnianym (melasowym, zbożowym, ziemniaczanym) i odpadach owocowo-warzywnych można było spotkać w literaturze, gdzie zakresy zawartości fosforu kształtowały się odpowiednio: od 1,5 do 28,1 mg/g_{s.m.} (Buendia i in., 2009; Hadin i Eriksson, 2016; Krawczyk i in., 2017) od 6,9 do 18,4 mg/g_{s.m.} (Kalembasa i

Chromiński, 2002) i od 0,5 do 3,0 mg/g_{s.m.} (Shen i in., 2013; Ganesh i in., 2014; Scano i in., 2014; Wu i in., 2016; Akhilar i in., 2017).

W surowcach wsadowych stwierdzono obecność fosforu zarówno w formie organicznej jak i nieorganicznej. We wszystkich analizowanych grupach odpadów zaobserwowano największą zawartość fosforu we frakcji IP, zaś najmniejszą we frakcji OP (tabela 5.4.). Odchody zwierzęce charakteryzowały się najwyższą zawartością fosforu nieorganicznego: 24,9 mg/g_{s.m.}, zaś najniższą zaobserwowano w odpadach owocowo-warzywnych: 1,8 mg/g_{s.m.} (tabela 5.4.). Bachmann i in. (2016), Turner i Leytem (2004) oraz Ajiboye i Akirinremi (2007) w odchodach zwierzęcych stwierdzili podobną zawartość fosforu nieorganicznego. Według autorów zawartość hydroksyapatytu, struwitu i soli kwasu fitynowego w gnojowicy bydlęcej i świńskiej kształtowała się w zakresie 18,5 - 28,3 mg/g_{s.m.}. Güngör i Karthikeyan (2008) również stwierdzili, że fosfor obecny w gnojowicy bydlęcej występuje przede wszystkim w minerałach fosforanowych (struwit i CaHPO₄). Według Pagliari (2014) i Pagliari i Laborski (2012) struwit i hydroksyapatyt są powszechnie obecne również w odchodach trzody chlewnej i drobiu.

Również fosfor we frakcjach pofermentacyjnych występował głównie jako fosfor nieorganiczny a jego zawartość determinowała biomasa wsadowa. Jednak zawartość fosforu o wysokim potencjale mobilności (suma frakcji NAIP i OP) w odwirowanych pofermentach była znacznie niższa w porównaniu ze stosowanymi surowcami, o czym świadczyły wartości proporcji fosforu biodostępnego do fosforu ogólnego ($P_{\text{biod}} : \text{TP}$) (tabela 5.4.). Podczas, gdy udział formy fosforu najmniej mobilnej: Ca-P (frakcja AP) w odwirowanym pofermencie wzrósł średnio o $4,2 \pm 0,8$ % i stanowił dominującą formę fosforu.

Uzyskane wyniki analizy specjacyjnej fosforu we frakcjach pofermentacyjnych znacznie różniły się od zawartości fosforu w innych suplementach nawozowych. Dla porównania w osadach ściekowych fosfor zwykle występował we frakcji organicznej i frakcji NAIP (udział tych biodostępnych form fosforu wynosił około 80,0 % w odniesieniu do całkowitej zawartości fosforu) (Xie i in., 2011b).

We wszystkich analizowanych odciekach pofermentacyjnych dominowała forma fosforu rozpuszczonego reaktywnego. W konsekwencji wartości ilorazu $P_{\text{biod}} :$

TP były znacznie wyższe w porównaniu z frakcją stałą pofermentów (tabela 5.4.). Udział frakcji SRP w odniesieniu do TP w surowcu zmieniał się od 10,0 do 20,0 %. Wysokie stężenia ortofosforanów w odciekach wynikały przede wszystkim z uwolnienia jonów fosforanowych z frakcji OP z powodu hydrolizy materii organicznej podczas procesu fermentacji (He i in., 2016) i metabolizmu mikroorganizmów (Xie i in., 2011a, 2011b).

Tabela 5.4. Formy fosforu w trzech analizowanych grupach odpadów (odchody zwierzęce, odpady rolnicze i odpady spożywcze) i produktach ubocznych ich fermentacji, w mg/g_{s.m.}

Grupy odpadów	Materiał badań	Frakcje fosforu						Udział fosforu biodostępnego P _{biod.} : TP	
		OP	NAIP	AP	PRP	PNRP	SRP		SNRP
Ochody zwierzęce - gnojowica bydłęca jako monosubstrat lub dominujący kosubstrat wsadowy	Surowiec	6,8	7,5	17,4				0,45	
	Frakcja stała poferm.	2,1	7,0	17,7				0,34	
	Frakcja ciekła poferm.				0,5	0,1	3,3	0,3	0,91
Odpady rolnicze - kiszonki roślinne jako monosubstrat lub dominujący kosubstrat wsadowy	Surowiec	0,8	1,5	2,4				0,48	
	Frakcja stała poferm.	0,1	1,2	1,8				0,41	
	Frakcja ciekła poferm.				0,2	0,03	0,9	0,1	0,89
Odpady spożywcze - wywar gorzelniany ^a , wytłoki z jabłek oraz wysłodki z buraków ^b jako monosubstrat lub dominujący kosubstrat wsadowy	Surowiec	2,3 ^a	7,6 ^a	9,2 ^a				0,52	
	Frakcja stała poferm.	0,5 ^a	6,0 ^a	9,5 ^a				0,38	
	Frakcja ciekła poferm.				0,14 ^a	0,09 ^a	2,36 ^a	0,22 ^a	0,86
	Surowiec	0,4 ^b	0,8 ^b	1,4 ^b					0,46
	Frakcja stała poferm.	0,1 ^b	0,6 ^b	1,2 ^b					0,36
	Frakcja ciekła poferm.				0,05 ^b	0,04 ^b	0,55 ^b	0,06 ^b	0,85

Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała istotne wzajemne zależności pomiędzy wieloma pierwiastkami (tabele 5.5 - 5.7). Współczynnik korelacji Pearsona pomiędzy pierwiastkami potwierdził łączenie się pierwiastków N, Mg, Ca, K z fosforem tworząc określone frakcje fosforu.

Tabela 5.5. Wartości współczynników korelacji między zawartością składników w surowcach

Parametr	Materia org.	N	P	K	Mg	Ca	Fe
Materia org.	1						
N	0,94*	1					
P	0,88*	0,67*	1				
K	0,78*	-0,42	0,79*	1			
Mg	0,88*	-0,72*	0,89*	0,67*	1		
Ca	0,62*	0,88*	0,67*	0,68*	0,59*	1	
Fe	0,58*	0,22	0,43	0,21	0,17	0,31	1

*wartości istotne, $p < 0,05$

Tabela 5.6. Wartości współczynników korelacji między zawartością składników we frakcji stałej pofermentów

Parametr	Materia org.	N	P	K	Mg	Ca	Fe
Materia org.	1						
N	0,97*	1					
P	0,92*	0,77*	1				
K	0,64*	0,67*	0,77*	1			
Mg	0,57*	0,84*	0,91*	0,27	1		
Ca	0,44	-0,37	0,85*	-0,14	0,75*	1	
Fe	0,16	-0,19	0,61*	-0,34	0,29	0,67*	1

*wartości istotne, $p < 0,05$

Tabela 5.7. Wartości współczynników korelacji między stężeniem składników w odciekach pofermentacyjnych

Parametr	Zawiesina org.	N	P	K	Mg	Ca	Fe
Zawiesina org.	1						
N	-0,90*	1					
P	0,92*	0,89*	1				
K	0,82*	0,66*	0,81*	1			
Mg	0,86*	0,87*	0,94*	0,76*	1		
Ca	0,92*	0,75*	0,93*	0,82*	0,83*	1	
Fe	-0,35	-0,38	-0,30	-0,17	-0,34	-0,18	1

*wartości istotne, $p < 0,05$

Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono również silną korelację liniową pomiędzy materią organiczną oraz zawiesiną organiczną a poszczególnymi pierwiastkami. W prawie wszystkich przypadkach korelacja była dodatnia, co oznacza, że analizowane pierwiastki występowały w połączeniach z materią organiczną lub zawiesiną. Natomiast w przypadku ciekłej frakcji pofermentów stwierdzono silną ujemną korelację pomiędzy azotem a zawiesiną organiczną, co oznacza, że spadek stężenia zawiesiny organicznej powodował wzrost związków azotu w odwirowanych pofermentach.

Biodostępne formy fosforu we frakcjach pofermentacyjnych

Na rys. 5.5. przedstawiono bilans masy fosforu podczas fermentacji trzech różnych grup odpadów, określony w oparciu o zawartość fosforu w surowcach wsadowych i produktach ubocznych fermentacji (tabele 4.6., 4.7., 4.8 i 5.4.). Na podstawie przeprowadzonego bilansu określono procentową zawartość i udział form fosforu we frakcjach pofermentacyjnych (w odniesieniu do jego zawartości w surowcach).

Zawartość fosforu we frakcji stałej pofermentów (która zmieniała się od 1,8 do 26,8 mg/g_{s.m.}) była od 2,5 do prawie 6-krotnie wyższa w porównaniu z frakcją ciekłą pofermentów (tabela 5.4.). Najniższy udział fosforu we frakcji stałej pofermentów (69,0 % w odniesieniu do fosforu w surowcu wsadowym) zaobserwowano po fermentacji odpadów rolniczych i odpadów spożywczych (owocowo-warzywnych) (rys. 5.5.). Podczas gdy udział fosforu we frakcji stałej pofermentów z fermentacji wywaru gorzelnianego i odchodów zwierzęcych wynosił odpowiednio 82,0 % i 85,0 % (w odniesieniu do fosforu w surowcu wsadowym) (rys. 5.5.). Zbliżone udziały fosforu we frakcjach pofermentacyjnych zaobserwowali Bachmann i in. (2016). Autorzy wykazali, że zawartość fosforu we frakcji stałej pofermentu była ponad pięciokrotnie wyższa w porównaniu z frakcją ciekłą uzyskaną z separacji pofermentów pochodzących z fermentacji odchodów zwierzęcych i z odpadów z przetwórstwa mlecznego. Zbliżone zawartości fosforu we frakcjach pofermentacyjnych zgłaszali również m.in. Fanguero i in. (2012) oraz Jørgensen i Stoumann-Jensen (2009).

Również Möller i in. (2010) na podstawie przeprowadzonych badań wykazali, że fosfor po separacji pofermentu jest w większości zakumulowany we frakcji stałej.

W przypadku analizy wpływu fermentacji na biodostępność fosforu, zdania są bardzo podzielone. Niektórzy autorzy twierdzą, że w pofermencie występuje większa zawartość fosforu biodostępnego dla roślin w porównaniu z substratem wsadowym (Massé i in., 2007; Möller i Müller, 2012). Podczas gdy inni autorzy są przeciwnego zdania (Christensen i in., 2009; Hjorth i in., 2010; Burton i Turner, 2003; Burton, 2010).

W niniejszej pracy, podobnie jak w badaniach przeprowadzonych m.in. przez Burtona i Turnera (2003), Harrisa i in. (2008), Hjortha i in. (2010), Khalid i in. (2011), udział fosforu biodostępnego, tj. o wysokim potencjale mobilności (suma frakcji NAIP i OP) w produktach ubocznych fermentacji uległ znacznemu obniżeniu w porównaniu z zastosowanymi surowcami, a jego zawartość w poszczególnych frakcjach pofermentacyjnych determinowała biomasa wsadowa. Zawartość form fosforu o wysokim potencjale mobilności we frakcji stałej pofermentów uległa obniżeniu średnio o $14,3 \pm 5,1$ % (wartości zmieniały się od 8,0 do 20,0 %) w porównaniu z surowcami wsadowymi.

Najwyższą zawartość fosforu biodostępnego zaobserwowano w próbkach frakcji stałej pofermentu z gnojowicy bydłowej i wywaru gorzelnianego (odpowiednio 9,1 i 6,5 mg/g_{s.m.}) a jego udziały w tych frakcjach wynosiły odpowiednio: 29,0 i 39,0 % w odniesieniu do fosforu ogólnego. Podczas gdy zawartość i udział fosforu biodostępnego w tych surowcach wynosiły odpowiednio: 14,3 i 9,9 mg/g_{s.m.} oraz 44,0 i 42,0 % (tabela 5.4., rys. 5.5.). Najniższą zawartość fosforu biodostępnego zaobserwowano w próbkach frakcji stałej pofermentów z odpadów spożywczych (owocowo-warzywnych) (0,7 mg/g_{s.m.}) (tabela 5.4.), a ich udział w odniesieniu do surowców wsadowych obniżył się o 8,0 % (rys. 5.5.).

Niższy udział procentowy fosforu biodostępnego we frakcji stałej analizowanych pofermentów wynikał m.in. w intensywnym rozkładzie materii organicznej w surowcach wsadowych podczas procesu fermentacji i tym samym powodował uwolnienie z frakcji OP rozpuszczonych jonów fosforanowych do cieczy pofermentacyjnej (skutkując jednocześnie wzrostem zawartości frakcji SRP w

odciekach pofermentacyjnych). W niniejszych badaniach frakcja OP w odwirowanych pofermentach stanowiła mniej niż 10,0 % (wartości kształtowały się od 2,0 do 7,0 %) (rys. 5.5.). Uzyskane wyniki są porównywalne z wynikami wcześniejszych badań. Bachmann i in. (2016) w badaniach pofermentów z fermentacji odpadów z przemysłu mlecznego i z współfermentacji odpadów zielonych (kiszzonek) wykazali, że we frakcjach stałych (otrzymanych po separacji pofermentów) dominował fosfor w formie mineralnej. Fosfor w formie organicznej stanowił tylko od 5,0 do 7,0 % w odniesieniu do fosforu ogólnego. Zbliżoną zawartość fosforu organicznego we frakcji stałej pofermentu z odpadów mleczarskich uzyskali Dou i in. (2000).

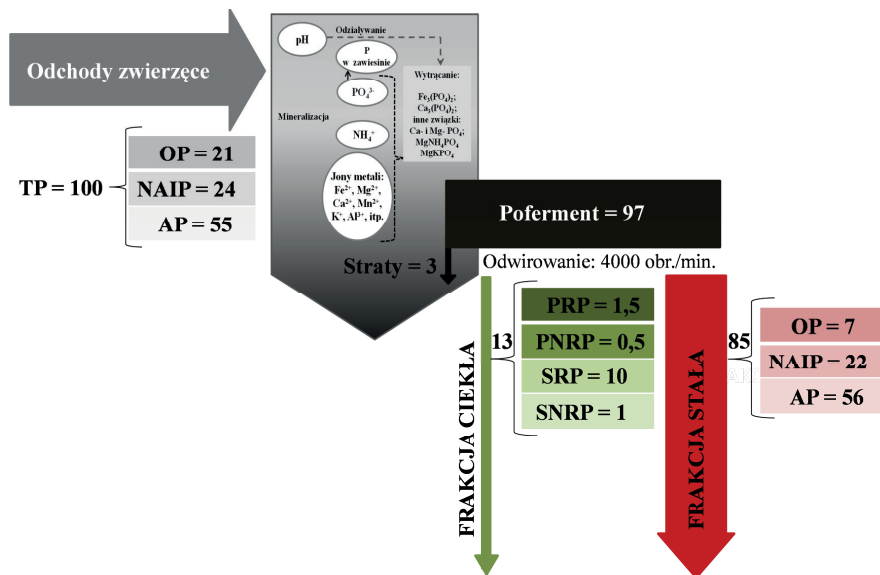
Zawartości fosforu organicznego w odciekach pofermentacyjnych (frakcje PNRP i SNRP) były również niskie (wartości zmieniały się od 0,1 do 0,4 mg/g_{s.m.}) a ich udział (w odniesieniu do bilansu masy fosforu) był zbliżony do udziału w odwirowanych pofermentach i kształtował się od 1,5 do 4,0 %. Podczas, gdy Bachmann i in. (2016) po separacji na frakcję stałą i ciekłą pofermentów stwierdzili istotnie wyższą zawartość fosforu organicznego we frakcji ciekłej (od 13,0 do 14,0 % w fosforze ogólnym) w porównaniu z frakcją stałą pofermentu, gdzie jego udział był ponad 2,5 niższy. Uzyskane wyniki autorzy tłumaczyli bardzo małym rozmiarem cząstek związków organicznych, które podczas separacji pofermentu mogły pozostać we frakcji ciekłej.

Wyniki badań wykazały pewną zależność między skutecznością separacji pofermentów ($SM_{FCP} : SM_P$), rozmiarem cząstek zawiesiny a zawartością fosforu organicznego i nieorganicznego (w zawieszynie) w odciekach pofermentacyjnych. Skuteczne rozdzielanie na frakcje pofermentu z fermentacji gnojowicy bydłowej lub wywaru gorzelnianego (odpowiednio $SM_{FCP} : SM_P = 0,23$ i $0,24$) skutkowało niższym udziałem frakcji PRP i PNRP (fosforu w zawieszynie) w odciekach pofermentacyjnych, w porównaniu z odciekami z fermentacji lignocelulozowych odpadów roślinnych (gdzie wartość ilorazu $SM_{FCP} : SM_P$ wynosiła 0,29). Z bilansu masy fosforu wynikało, że w odciekach pofermentacyjnych pochodzących z wywaru gorzelnianego lub z fermentacji gnojowicy bydłowej udział fosforu w zawieszynie stanowił odpowiednio 1,5 i 2,0 %, podczas gdy w odciekach z fermentacji kosubstratów z przewagą kiszzonek, sumaryczny udział frakcji PRP i PNRP był ponad dwukrotnie wyższy (rys. 5.5.).

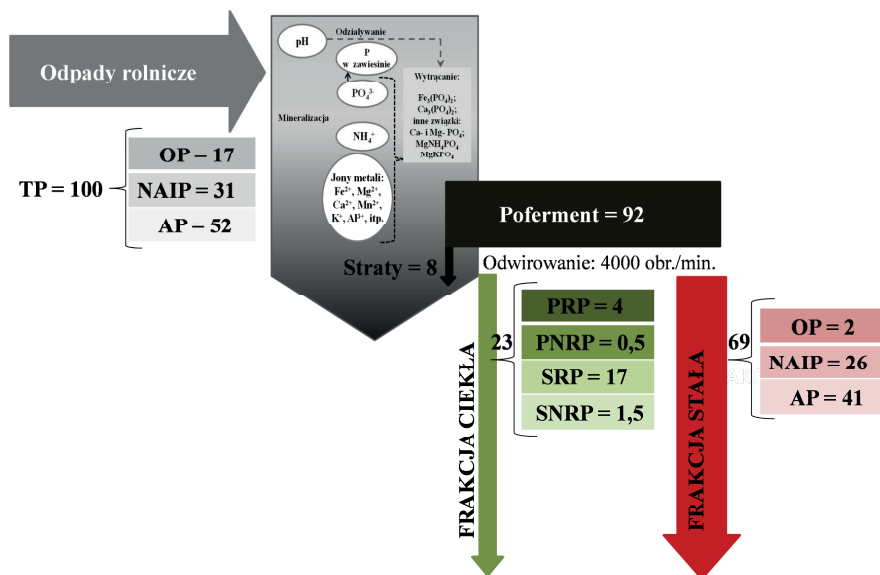
Wykonana analiza granulometryczna zanieczyszczeń w odciekach potwierdziła przypuszczenia, że skuteczność separacji pofermentu miała wpływ na zawartość frakcji PRP i PNRP w odciekach. Ocieki pochodzące z fermentacji kiszonki kukurydzy charakteryzowały się najwyższą wartością parametru $d_{(0,5)} = 293,5 \pm 4,3$ μm . Natomiast dla pozostałych odcieków wartości $d_{(0,5)}$ były niższe. Dla odcieków pochodzących z fermentacji wywaru gorzelnianego wartość parametru $d_{(0,5)}$ wynosiła $240,0 \pm 4,6$ μm zaś dla odcieków z fermentacji gnojowicy bydłowej $d_{(0,5)}$ był równy $246,7 \pm 10,5$ μm .

Najczęściej dane literaturowe donoszą, że straty fosforu w procesie fermentacji są niewielkie ($< 10,0$ %) (Teglia i in., 2011). Na podstawie uzyskanych wyników badań i przeprowadzonego bilansu masy fosforu stwierdzono zbliżone straty fosforu. Wynosiły one od 3,0 do 8,0 % (rys. 5.5.). Najczęściej, przyczyną strat fosforu w jego bilansie masy jest jego wytrącanie w postaci różnych soli i osadzanie jako osad w elementach instalacji (Teglia i in., 2011).

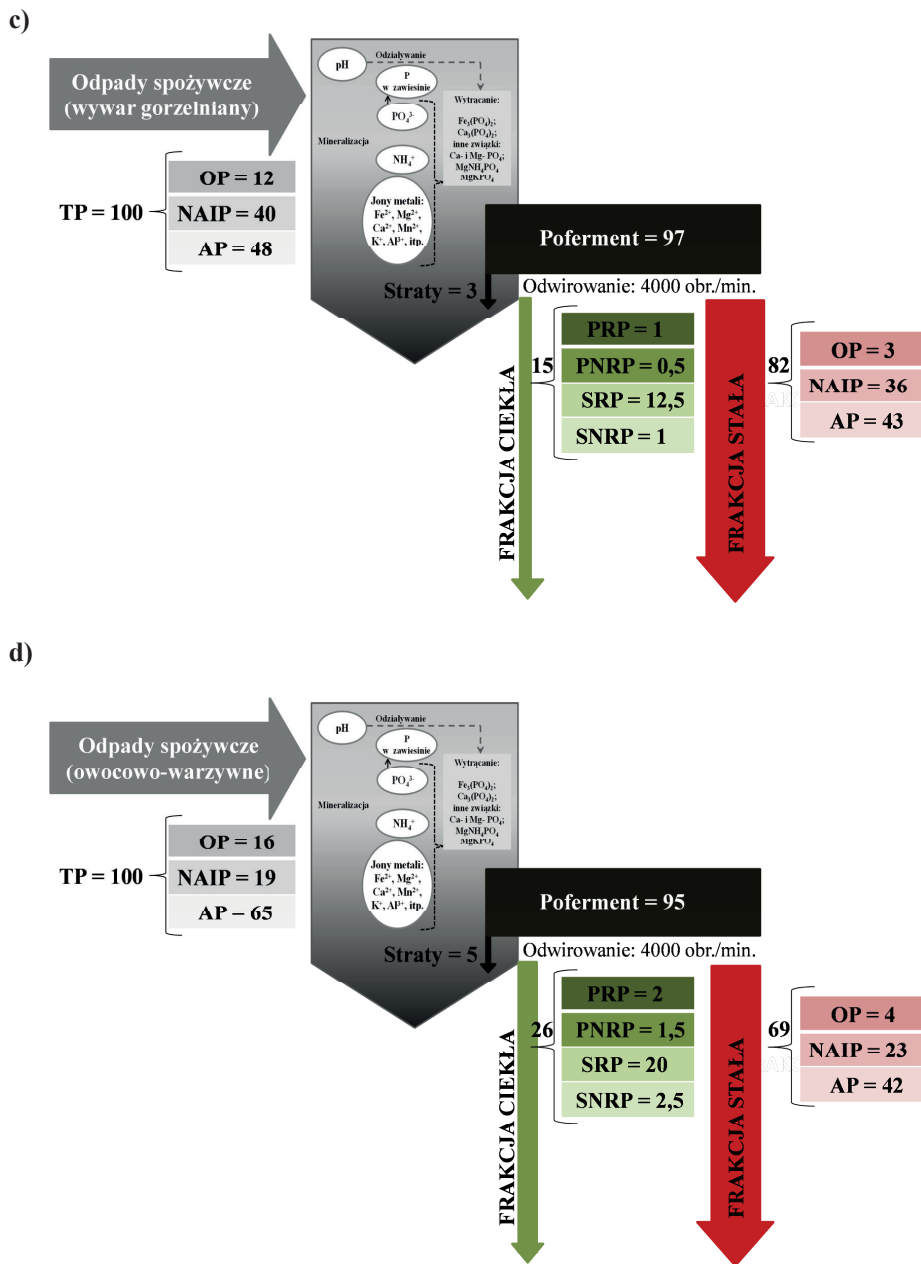
a)



b)



Rys. 5.5. Bilans fosforu podczas fermentacji różnych grup odpadów: a) odchodów zwierzęcych; b) odpadów rolniczych; c, d) odpadów spożywczych



Rys. 5.5. c.d.

5.3. Wpływ procesu fermentacji na transformację i mobilność związków fosforu

Mobilność fosforu w procesie fermentacji

Podczas beztlenowego rozkładu materii organicznej zachodzi wiele procesów biochemicznych (hydroliza, kwasogeneza, octanogeneza oraz metanogeneza), a przebieg fermentacji metanowej uwarunkowany jest m.in. aktywnością odpowiednich mikroorganizmów (Smurzyńska i in., 2016).

W analizowanych obiektach w zależności od zachodzącego etapu fermentacji panował zróżnicowany odczyn. Podczas hydrolizy i kwasogenezy pH kształtowało się na poziomie 4,9 - 6,5. Etap octogenezy i metanogenezy charakteryzował się odczynem 6,8 - 7,8. Podany zakres wartości pH był zbliżony do zakresu, który prezentowany jest w literaturze. Według Czerwińskiej i Kalinowskiej (2014) dla fermentacji kwaśnej wymagana wartość pH powinna mieścić się w zakresie 5,2 - 6,3 a dla fermentacji metanogennej odpowiedni zakres wynosi 6,5 - 7,2. Również temperatura decyduje o całym procesie fermentacji, która podobnie jak odczyn jest odpowiedzialna za rozwój bakterii metanogennych, gdyż nawet niewielkie zmiany zaburzają ich namnażanie (Czerwińska i Kalinowska, 2014). W analizowanych obiektach proces fermentacji przebiegał w zakresie temperatur 32 - 36 °C, a więc w zakresie, który podawany jest literaturze (Szlachta, 2009).

Odczyn i temperatura są czynnikami nie tylko wpływającymi na prawidłowy przebieg fermentacji, ale mogą przyczynić się do transformacji fosforu podczas tego procesu (Xu i in., 2015; He i in. 2016; He i in., 2017; Pokhrel i in., 2018). W wyniku biologicznych i chemicznych procesów pewna ilość fosforu (w postaci jonów fosforanowych) może zostać uwolniona z fazy stałej do fazy ciekłej masy fermentacyjnej, pewna ilość fosforu może ulegać transformacji do nierozpuszczalnych soli fosforanowych, a reszta pozostać w niezmienionej formie. Do znaczących czynników mających wpływ na akumulację lub proces wydzielania fosforu z połączeń organicznych i nieorganicznych w czasie fermentacji oprócz odczynu i temperatury należy uwzględnić potencjał oksydacyjno-redukcyjny, ale również jakość i strukturę komponentów wsadowych. Ograniczenie mobilności fosforu z surowców podczas ich

fermentacji może być związane np. z ich niższym uwodnieniem, utrudniającym proces dyfuzji fosforanów (Qureshi i in. 2006; Khalid i in., 2011). Wydzielanie fosforanów z masy fermentacyjnej zależy ponadto od samej zawartości tego pierwiastka w surowcach wsadowych i od charakteru połączeń chemicznych w jakich w nich występuje oraz od intensywności procesów biologicznych zachodzących w fermentorze (He i in. 2016; Pokhrel i in., 2018). Źródło fosforanów w fazie ciekłej masy fermentacyjnej mogą stanowić również polifosforany wydzielane podczas prowadzonego metabolizmu przez mikroorganizmy mezofilne. Pokhrel i in. (2018) sugerowali, że bakteryjne polifosforany mogą być częścią puli wydzielanych fosforanów w warunkach beztlenowych.

Przeprowadzona analiza zawartości frakcji fosforu w komponentach wsadowych i produktach ubocznych ich fermentacji oraz bilans masy tego pierwiastka stanowiły podstawę do określenia mechanizmów transformacji i uwalniania związków fosforu z fazy stałej do fazy ciekłej masy fermentacyjnej.

We wszystkich analizowanych grupach odpadów udział poszczególnych form fosforu kształtował się wg szeregu:

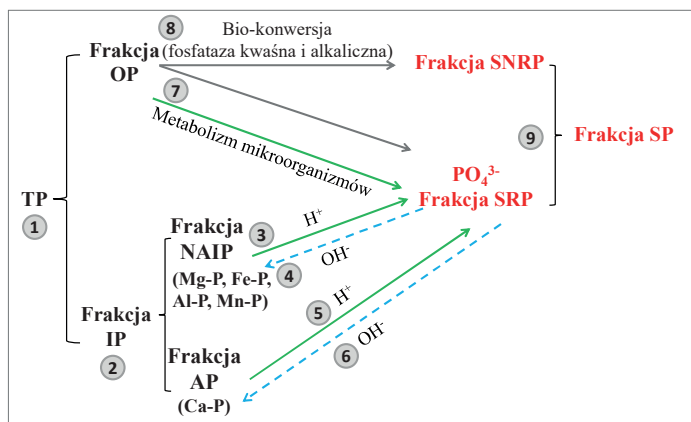
udział % najwyższy frakcja AP > frakcja NAIP > frakcja OP *udział % najniższy*

a ich udziały procentowe zmieniały się odpowiednio: od 48,0 do 65,0 % dla frakcji AP, od 19,0 do 40,0 % dla frakcji NAIP i od 12,0 do 21,0 % dla frakcji OP (rys. 5.5.). Również fosfor we frakcjach pofermentacyjnych występował głównie jako fosfor w połączeniach z Ca (frakcja AP). Przy czym zawartość tej najmniej mobilnej formy fosforu w odwirowanym pofermencie była wyższa średnio o $4,2 \pm 0,8$ % w porównaniu z surowcami wsadowymi (rozdział 4, tabela 4.6. i 4.7.). Natomiast formy fosforu o wysokim potencjale mobilności (frakcje NAIP i OP) uległy obniżeniu w porównaniu z zastosowanymi surowcami. W odniesieniu do bilansu masy fosforu udział frakcji NAIP zmieniał się od 22,0 do 36,0 %. Natomiast frakcji OP w odwirowanym pofermencie było najmniej a jej udział wynosił tylko od 2,0 do 7,0 % (rys. 5.5).

Otrzymane wyniki sugerowały, że uwalnianie fosforu z fazy stałej do ciekłej masy fermentacyjnej występowało zarówno w warunkach kwaśnych, jak i zasadowych, a wpływ pH na uwalnianie jonów PO_4^{3-} był odzwierciedlony przez ubytek lub wzrost zawartości określonej frakcji fosforu w produktach ubocznych fermentacji.

Mechanizm transformacji i uwalniania związków fosforu w procesie fermentacji

Na podstawie przeprowadzonej analizy zawartości frakcji fosforu w komponentach wsadowych i produktach ubocznych ich fermentacji oraz bilansu masy tego pierwiastka zaproponowano ścieżkę transformacji (ścieżka od 1 do 9) i uwalniania związków fosforu w procesie fermentacji (rys. 5.6).



Rys. 5.6. Mechanizm transformacji i uwalniania związków fosforu w procesie fermentacji - uproszczony schemat (ścieżka 1 - 9), opracowanie własne

W komponentach wsadowych fosfor ogólny (TP) występował w związkach organicznych (frakcja OP) i związkach nieorganicznych (frakcja IP) (1) (rys. 5.6). Frakcja OP reprezentowała połączenia fosforu z materią organiczną, fosfolipidy, DNA i proste monoestry fosforanowe. Frakcja NAIP reprezentowała nietrwale i wysoce rozpuszczalne formy fosforu z jonami Al, Fe, Mg i Mn (np. struwit, uwodniony fosforan glinu), zaś frakcja AP - formy fosforu o umiarkowanej do niskiej

rozpuszczalności (np. dwuwodny fosforan dwuwapniowy, słabo rozpuszczalny hydroksyapatyt, sole kwasu fitynowego, fosforan wapnia) (Ajiboye i Akrinremi, 2007; Turner i Leytem, 2004).

W początkowych etapach procesu fermentacji (hydrolizy i kwasogogenezy), gdy w fermentorze panowało środowisko kwaśne (odczyn zmieniał się od 4,9 do 6,5, a średnia temperatura wynosiła 34 ± 2 °C) spowodowane rozkładem materii organicznej (za pośrednictwem mikroorganizmów mezofilnych) i towarzyszącym jej spadkiem wartości pH (związany ze wzrostem ilości CO₂ w wyniku jej rozkładu), nastąpiło jednoczesne uwalnianie fosforanów z rozpuszczania wrażliwych na środowisko kwaśne połączeń fosforu z tlenkami i wodorotlenkami Al, Fe, Mg i Mn (**ścieżka 2 - 3**) i z połączeń organicznych (**ścieżka 7, 8**) (rys. 5.6). Xu i in. (2015) również stwierdzili, że zmiany wartości pH intensyfikowały transformację fosforu. Autorzy zaobserwowali, że intensywność wydzielania jonów fosforanowych z fazy stałej do ciekłej masy fermentacyjnej była niższa w zakresie pH od 6 do 8 niż przy pH = 4 (w tych warunkach wydzielanie jonów PO₄³⁻ zwiększyło się czterokrotnie). Ci sami autorzy stwierdzili, że temperatura również miała wpływ na intensywność uwalniania fosforanów z połączeń organicznych i nieorganicznych. Według autorów wydzielanie fosforanów do fazy ciekłej zwiększyło się pięciokrotnie, gdy temperatura wzrosła z 2 do 35 °C. Można zatem wnioskować, że w badaniach własnych, temperatura w komorach fermentacyjnych również intensyfikowała uwalnianie fosforanów z frakcji NAIP i OP. Również wg He i in. (2017) fosforany z frakcji NAIP były skutecznie uwalniane w środowisku kwaśnym a ich udział w odniesieniu do fosforu ogólnego w cieczy stanowił 60,0 % . Według He i in. (2016) frakcja NAIP może rozpuszczać się w warunkach o szerokim zakresie pH (ze względu na wyjątkowo niestabilną właściwość wiązań chemicznych związków wchodzących w skład tej frakcji), ale autorzy podkreślają, że środowisko lekko kwaśne ma największy wpływ na rozpuszczanie frakcji NAIP w osadach.

Z przeprowadzonego bilansu masy fosforu można stwierdzić, że wysokie stężenie ortofosforanów (frakcja SRP) w analizowanych odciekach pofermentacyjnych wynikało przede wszystkim z uwolnienia jonów fosforanowych z frakcji OP z powodu

intensywnego rozkładu materii organicznej podczas fermentacji (He i in., 2016) i metabolizmu mikroorganizmów (Xie i in., 2011a, 2011b).

Przyjęto, że transformacja fosforu z połączeń z wapniem w kwaśnych warunkach środowiskowych była znikoma z powodu zbyt wysokiego dla tego procesu zakresu pH w komorach fermentacyjnych (**ścieżka 2 - 5**). Również występujące pH od 4,9 do 6,5 nie sprzyjało uwalnianiu jonów fosforanowych z frakcji AP, gdyż wg danych literaturowych zalecany dla tego procesu odczyn powinien być poniżej 4,0. Xu i in. (2015) po przeprowadzeniu badań związanych z potencjałem odzysku fosforu z przefermentowanych osadów ściekowych stwierdzili, że frakcja AP była stosunkowo stabilną frakcją, która została rozpuszczona w środowisku kwaśnym dopiero, gdy uzyskano pH = 3. He i in. (2016) oraz Wang i in. (2013) również wykazali, że dopiero gdy pH było poniżej 4 nastąpiło intensywne uwalnianie jonów PO_4^{3-} z tej frakcji i zmniejszało się wraz ze wzrostem odczynu. Według autorów było to spowodowane tym, że jony H^+ mają pozytywny wpływ na rozpuszczanie Ca-P (niższe pH zapewniało więcej jonów H^+ prowadząc do większej rozpuszczalności Ca-P).

Uwalnianie jonów fosforanowych z frakcji OP mogło zachodzić również w środowisku obojętnym i średnio zasadowym (tj. kolejnych etapach fermentacji: octogenezy i metanogenezy) dla zaobserwowanego w prowadzonych badaniach własnych odczynie od 6,8 do 7,8. Do takich wniosków doszli m.in. He i in. (2016), którzy zaobserwowali intensywne uwalnianie jonów PO_4^{3-} z frakcji OP z osadów dla pH od 5 do 8. Autorzy byli zgodni z innymi badaczami, że wynikało to głównie z biologicznego procesu uwalniania fosforu podczas procesu beztlenowej fermentacji w warunkach obojętnych.

Wysokie pH promowało powstawanie frakcji AP (**ścieżka 2 - 6**) i ponowne łączenie się pierwiastków lekkich z fosforem (**ścieżka 2 - 4**).

Obecny rozpuszczony fosfor nieorganiczny (frakcja SRP) pochodził głównie ze **ścieżek 3 i 7** a fosfor rozpuszczony organiczny (frakcja OP) ze **ścieżki 8**. Suma wspomnianych wyżej dwóch frakcji stanowiła frakcję SP (fosfor rozpuszczony).

5.4. Analiza składu chemicznego odcieków w aspekcie możliwości wytrącania biodostępnych form fosforu

Fracja ciekła pofermentu bezpośrednio aplikowana na polach uprawnych (fertygacja), ze względu na wysoką zawartość składników odżywczych może być przyczyną przeżyźnienia gruntów. Substancje odżywcze takie jak N i P w odciekach z fermentacji odchodów zwierzęcych mogą występować w proporcjach N : P od 1 : 1 do 2,5 : 1, natomiast stosowane proporcje N : P dla upraw wynoszą od 3 : 1 do 15 : 1 (Rollett i in., 2015). Z tego powodu, gdy do nawożenia gruntów ornych stosuje się odcieki pofermentacyjne, istnieje duże ryzyko przeżyźnienia gruntów fosforem.

Obliczone wartości proporcji N : P w analizowanych odciekach zmieniały się od 2,7 do 5,7, czyli były to relacje niezbyt korzystne (ze względu na zbyt wysokie stężenia fosforu) w odniesieniu do fertygacji pól uprawnych. Dlatego też w pracy podjęto próbę wytrącania struwitu z analizowanych odcieków pofermentacyjnych, aby polepszyć proporcję N : P w odciekach i jednocześnie, aby odzyskać pierwiastki biogenne w formie struwitu ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$).

Analizowane odcieki charakteryzowały się wysokimi stężeniami jonów PO_4^{3-} i NH_4^+ , które z punktu widzenia odzysku tych pierwiastków stanowią cenny produkt. Zakres stężeń zmienił się odpowiednio od 0,23 do 0,65 g/L dla PO_4^{3-} oraz od 1,73 do 2,11 g/L dla NH_4^+ , chociaż najwyższe stężenia tych jonów stwierdzono w odciekach z fermentacji odchodów zwierzęcych i wywaru gorzelnianego, zaś najniższe z fermentacji odpadów lignocelulozowych. Duże zmienności wartości stężeń azotu ogólnego, azotu amonowego oraz fosforu ogólnego w odciekach z biogazowni rolniczych są podawane w literaturze. Zakresy stężeń tych pierwiastków (w zależności od zastosowanych komponentów wsadowych oraz technologii separacji pofermentu) kształtowały się odpowiednio: od 0,06 do 8,7 gN/L dla N_{og} , od 0,03 do 1,5 gP/L dla P_{og} , jonów od 0,01 do 0,7 gP/L dla PO_4^{3-} oraz od 0,3 do 9,7 gN/L dla NH_4^+ (Gioelli i in., 2011; Ganesh i in., 2013 i 2014; Li D. i in., 2015a; Xia i Murphy, 2016).

Analizowane odcieki pofermentacyjne charakteryzowały się wysokimi wartościami stężeń magnezu (od 0,01 do 0,22 g/L) (tabela 4.5, rozdział 4), co z ekonomicznego punktu widzenia związanego z produkcją struwitu jest o tyle istotne,

gdyż nie zachodzi potrzeba stosowania wysokich dawek magnezu (co ogranicza koszty eksploatacyjne). Jednak stężenia Mg^{2+} w odciekach były niewystarczające do wytrącania struwitu. Z przeprowadzonych badań wynikało, że proporcje Mg : P zmieniały się od 0,08 : 1 do 0,31 : 1. Niezbędna proporcja molowa Mg : P to 1 : 1, przy czym w skali technicznej powinna być wyższa i utrzymywana na poziomie od 1,1 : 1 do 1,6 : 1, zaś iloraz P : N musi wynosić co najmniej 1 : 1 (Cieślik i Konieczka, 2017). Zeng i Li (2006a i 2006b) uzyskali jedynie 20,0 - 30,0 % odzysk fosforu (w struwicie) z odcieków pochodzących z przefermentowanych odchodów bydłych przy początkowych wartościach stężeń jonów magnezu w odciekach. Natomiast 80,0 % efektywność odzysku fosforu osiągnęli po dodaniu soli magnezu podwyższając wartość ilorazu Mg : P do 1,1 : 1.

Właściwości fizyczne (pH i temperatura) jakimi zwykle charakteryzują się odcieki pofermentacyjne również sprzyjają wytrącaniu struwitu. Analizowane odcieki charakteryzowały się odczynem od 8,2 do 9,0 i temperaturą od 20 do 25 °C, a zgodnie z doniesieniami literaturowymi, optymalne zakresy pH i temperatury, w których bardziej efektywnie wytrącano kryształki struwitu mieściły się w zakresie odpowiednio: 8,0 - 9,0 oraz 20 - 35 °C (Tansel i in., 2018; Ye i in., 2014; Yan i Shih, 2016; Moulessehoul i in., 2017; Fang i in., 2016).

Odcieki pofermentacyjne charakteryzowały się stężeniami związków biogennych zbliżonymi do zakresów, jakie występują w odciekach pochodzących z fermentacji osadów ściekowych w komunalnych oczyszczalniach ścieków (Gajewska i Obarska-Pempkowiak, 2011 i 2013). Jest to o tyle istotne, gdyż wytrącanie struwitu z odcieków w obiektach komunalnych jest już prowadzone na skalę techniczną. Natomiast niewiele pozycji literaturowych odnosi się do usuwania lub odzysku fosforu z odpadów generowanych w biogazowniach rolniczych. O ile odzyskiwanie fosforu w postaci struwitu z surowych odchodów zwierzęcych lub odpadów z przemysłu mleczarskiego było już przedmiotem badań, o tyle tylko nieliczne prace dotyczyły tematyki odzysku fosforu z frakcji ciekłej pofermentów. Na podstawie przeglądu literatury stwierdzono również, że większość opublikowanych prac dotyczyło wyników badań przeprowadzonych na ściekach syntetycznych (zbliżonym składem do odcieków z fermentacji odchodów zwierzęcych lub odpadów mleczarskich).

W pracy podjęto analizę jakości odcieków pofermentacyjnych w aspekcie możliwości wytrącania struwitu. Przeprowadzenie badań na rzeczywistych odciekach było celowym działaniem, gdyż np. ocieki syntetyczne nie odzwierciedlają w pełni jakości odcieków rzeczywistych. Dynamika wytrącania i krystalizacja struwitu w odciekach syntetycznych mogą się różnić od wyników badań z zastosowaniem odcieków rzeczywistych. Wytrącaniu struwitu w odciekach rzeczywistych może przeszkadzać obecność zawiesiny czy obecność pierwiastków takich jak wapń, żelazo lub potas (Le Corre i in., 2005, Pastor i in., 2007). Dlatego też w niniejszych badaniach (kierując się zaleceniami podawanymi w dostępnej literaturze) uwzględniono obecność jonów wapniowych podczas ustalania optymalnej dawki magnezu do wytrącania struwitu. Odpowiednio dawki soli magnezu zostały tak dobrane, by jednocześnie wartości proporcji molowych magnezu do rozpuszczonego fosforu były na poziomie od 1,15 : 1 do 1,2 : 1 zaś wartość ilorazu molowego Ca : Mg poniżej 1.

Odczyn analizowanych odcieków pofermentacyjnych zmieniał się w zakresie optymalnym dla krystalizacji struwitu, zatem nie było konieczności podwyższenia wartości odczynu odcieków z wykorzystaniem wodorotlenku sodu przed przystąpieniem do eksperymentów z wytrącaniem struwitu. Zaobserwowano natomiast, że po zastosowaniu chlorku magnezu, pH „oczyszczonych” odcieków pofermentacyjnych uległo obniżeniu i wynosiło od 8,1 do 8,4. Wynikało to z właściwości samego związku magnezu, bowiem chlorek magnezu ma odczyn lekko kwaśny (pH = 5,0) i jego dozowanie spowodowało obniżenie pH odcieków.

Stężenia jonów amonowych w „oczyszczonych” odciekach pofermentacyjnych uległy obniżeniu, lecz nadal wykazywały dużą zmienność: od 0,97 do 1,61 g/L, przy czym skuteczność usuwania jonów amonowych dla wszystkich analizowanych odcieków była zbliżona, a wartość średnia wynosiła $19,2 \pm 3,5$ % (tabele: 4.10., 4.11., 4.12., 5.8). Nie stwierdzono, by rodzaj dozowanego źródła magnezu miał wpływ na wzrost lub obniżenie efektywności usuwania jonów amonowych z odcieków pofermentacyjnych (rys. 4.10.). Nieco wyższy odzysk jonów amonowych (wynoszący 25,9 %) uzyskali Yelilmezsoy i Zengin (2009) przy pH 9,0 i równomolowych stosunkach reagentów. W innych badaniach (Li i Zhao, 2003) przeprowadzonych na

odciekach z zakładów odpadów komunalnych przy użyciu MgO uzyskano około 38,0 % odzysk jonów NH_4^+ . Jak widać wyniki badań własnych oraz doniesienia literaturowe nie wskazują jednoznacznie na określony liczbowy efekt odzysku NH_4^+ . Rozbieżności w stopniu odzysku jonów amonowych wynikały prawdopodobnie z zastosowania różnych źródeł magnezu i charakterystyki jakościowej odcieków. Również odczyn jest ważny w przekształcaniu jonów NH_4^+ w gazowy NH_3 w procesie odpychania amoniaku w czasie trwania reakcji wytrącania struwitu. Celen i Turker (2001), Stratful i in. (2001) oraz Adnan i in. (2003) badali wpływ pH na skuteczność usuwania azotu i fosforu. Badania wykazały większe usuwanie azotu wraz ze wzrostem pH. Ali i in. (2007) zauważyli, że jony amonowe pozostają jedynie w roztworze o pH poniżej 8,5, a ich stężenie w roztworze ulega szybkiemu obniżeniu z powodu przemiany wolnych jonów NH_4^+ w gazowy NH_3 w fazie alkalicznej. Munch i Barr (2001) przedstawili wyniki badań pilotowych z pracy reaktora, którego podstawę stanowił proces Phosnix w Unitika Ltd. (Japonia). Reaktor napełniany był w sposób ciągły odciekami pochodzącymi z odwodnienia poferemntu z oczyszczalni ścieków Oxley Creek w Brisbane. Dla wartości pH około 8,5 autorzy osiągnęli efektywność usuwania jonów fosforanowych wynoszącą 94,0 %. Natomiast efektywność usuwania jonów amonowych w procesie wytrącania struwitu wynosiła około 6,0 %, co było zgodne z teoretycznie oczekiwanym współczynnikiem usuwania w oparciu o proporcję N : P w dopływie do reaktora (tabela 5.8.).

Tabela 5.8. Efektywność usuwania związków biogenych z odcieków w procesie wytrącania struwitu przy optymalnym zakresie pH, w %

Pochodzenie odcieków	pH	Efektywność usuwania związków biogenych		Literatura
		PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺	
Odcieki z fermentacji odchodów zwierzęcych (gnojowicy)	8,4 - 8,6 8,5 ± 0,1	95,0 - 98,0	17,0 - 21,0	
Odcieki z fermentacji odpadów spożywczych (owocowo-warzywnych)	8,4 - 8,8 8,6 ± 0,1	96,0 - 99,0	18,0 - 23,0	
Odcieki z fermentacji odpadów spożywczych (wywar gorzelniany)	8,4 - 8,6 8,5 ± 0,1	96,0 - 98,0	18,0 - 23,0	Badania własne
Odcieki z fermentacji odpadów rolniczych (z przewagą kiszonki kukurydzy)	8,4 - 8,5 8,4 ± 0,1	96,0 - 98,0	16,0 - 24,0	
Odcieki z oczyszczalni komunalnej	9,0	63,0 - 94,0	64,0 - 92,0	Uludag-Demirer i Othman (2009)
j.w.	8,4	33,0 - 79,0	-	Battistoni i in. (2002)
j.w.	8,5	94,0	6,0	Munch i Barr (2001)
j.w.	8,7	70,0 - 95,0	-	Pastor i in. (2010), Marti i in. (2010)
Odcieki syntetyczne, uryna, odcieki z fermentacji gnojowicy świńskiej	8,0 - 9,0	80,0 - 95,0	-	Tansel i in. (2018)
Odcieki z lagun składujących gnojowicę zwierzęcą	8,7	85,0	-	Nelson i in. (2003)
Odcieki z fermentacji ziemniaków	8,4	76,0	30,0	Abma i in. (2010); Remy i in. (2013)
Odcieki z fermentacji melasy	8,0 - 9,5	75,0 - 91,0	79,0 - 97,0	Turker i Celen (2010)
Odcieki z fermentacji gnojowicy świńskiej	8,7	90,0	23,0 - 29,0	Ye i in. (2011)
Odcieki syntetyczne	8,5	90,0	-	Rahman i in. (2008)
j.w.	8,5 - 8,7	90,0 - 98,0	-	Moulessehouli i in. (2017)
j.w.	9,0	90,0	-	Yan i Shih (2016)
j.w.	9,0	81,0	56,0	Le Corre i in. (2007)
j.w.	8,4 - 8,7	87,0	40,0	Cho i in. (2009)
j.w.	8,3	90,0	42,0	Adnan i in. (2003)
j.w.	8,5	99,0	20,0	Kim i in. (2004)
Odcieki syntetyczne i komunalne	8,0 - 9,0	83,0 - 85,0	13,0	Cieślik i Konieczka (2016)

Niezależnie od charakteru pochodzenia odcieków pofermentacyjnych i rodzaju stosowanych zewnętrznych związków magnezu zaobserwowano wysoką efektywność usuwania ortofosforanów (frakcji SRP) z odcieków (która zmieniała się od 95,1 do 98,7 %) (rys. 4.14., tabela 5.8.). Oznacza to, że jony PO_4^{3-} reagowały z jonami Mg^{2+} i NH_4^+ i wytrącały się w formie struwitu z odcieków. Również Uludag-Demirer i in. (2005) prowadząc badania nad wytrącaniem struwitu z odcieków z fermentacji odchodów zwierzęcych przy zastosowaniu dwóch różnych źródeł magnezu (MgCl_2 i MgO) stwierdzili zbliżoną wysoką efektywność usuwania jonów PO_4^{3-} (99,0 %), jednak w przypadku stosowania MgO konieczne było dozowanie większych dawek MgO , co ze względów ekonomicznych czyniło ten związek mniej korzystnym np. w stosowaniu na skalę techniczną.

Podobnie Celen (2006) przy proporcji molowej $\text{Mg} : \text{P} = 1,6 : 1$ odzyskał 98,0 % skuteczność wytrącania jonów PO_4^{3-} z odcieków syntetycznych w formie struwitu. Jaffer i in. (2002) odzyskali również ponad 95,0 % fosforanów (przy $\text{Mg} : \text{P} = 1,05 : 1$). Zhang i in. (2009) wykazali, że dla ilorazu molowego $\text{Mg} : \text{N} : \text{P} = 1,15 : 1 : 1$ można również uzyskać wysoką efektywność usuwania jonów amonowych i fosforanowych z odcieków (odpowiednio około 80,0 i 95,0 %).

Natomiast analizując frakcję fosforu rozpuszczonego organicznego (frakcja SNRP) stwierdzono, że efektywność jej usunięcia z odcieków była znikoma (zmieniała się od 4,9 do 6,6 %). Oznacza to, że fosfor organiczny rozpuszczony nie reagował ze związkami magnezu. Stężenia frakcji fosforu w zawieszynie (frakcja PRP i frakcja PNRP) w „oczyszczonych” odciekach pofermentacyjnych uległy obniżeniu, lecz nadal wykazywały dużą zmienność, odpowiednio: od 13,4 do 66,5 mg/L dla frakcji PRP i od 5,7 do 14,3 mg/L dla frakcji PNRP. Obecność chlorku magnezu w odciekach przyczyniła się do usunięcia fosforu we frakcjach PRP i PNRP średnio o $21,7 \pm 2,8$ %. Zbliżoną efektywność usuwania fosforu w zawieszynie zaobserwowano w odciekach po uprzednim dodaniu siarczanu magnezu (wartość średnia wynosiła $20,8 \pm 1,9$ %), zaś najniższą przy użyciu tlenku magnezu (wartość średnia wynosiła $16,1 \pm 3,1$ %). Usuwanie frakcji PRP i frakcji PNRP korelowało z efektywnością usuwania zawieszyny, a rodzaj zastosowanego źródła magnezu determinował tę skuteczność. Obecność chlorku magnezu w odciekach przyczyniła się najbardziej efektywnego

usuwania zawiesiny (średnio o $23,2 \pm 1,7$ %). Zbliżoną wartość zaobserwowano w odciekach z dodatkiem siarczanu magnezu (wartość średnia wynosiła $22,4 \pm 1,5$ %), zaś najniższą skuteczność uzyskano przy użyciu tlenku magnezu (wartość średnia wynosiła $17,1 \pm 3,1$ %). Po dodaniu do odcieków zewnętrznego źródła magnezu zostały rozpoznane różnice nie tylko w wartościach stężeń zawiesiny ale również w rozmiarze jej cząstek. Na podstawie analizy granulometrycznej wykazano istotny trend w kierunku mniejszych rozmiarów cząstek zawiesiny (tabela 4.13). Zgodnie z obserwacjami Abel-Denee i in. (2016) przyczyną takiego zjawiska była sedimentacja większych cząstek zawiesiny podczas wytrącania struwitu i wbudowanie mniejszych cząstek zawiesiny w strukturę struwitu podczas procesu jego krystalizacji. Shu i in. (2006) również stwierdzili, że kryształy, które powstawały podczas strącania masy zarodkowały na zanieczyszczeniach koloidalnych i drobnej zawieszinie. Stwierdzono, że źródło magnezu determinowało intensywność zachodzących procesów. Najbardziej intensywny trend w kierunku mniejszych rozmiarów cząstek zawiesiny zaobserwowano po zastosowaniu siarczanu magnezu i chlorku magnezu. Podczas, gdy dozowanie MgO nie spowodowało tak znaczących zmian, ponieważ prawdopodobnie było to spowodowane jego niską rozpuszczalnością, która przyczyniła się do spowolnienia procesu wytrącania kryształów struwitu.

Wytrącanie struwitu w odciekach przyczyniło się do usuwania fosforu ogólnego od 75,4 do 87,4 %. Najwyższą efektywność wytrącania fosforu zaobserwowano podczas dozowania $MgSO_4$ (wartość średnia wynosiła $83,6 \pm 3,8$ %), zaś najniższą efektywność z zastosowaniem tlenku magnezu (wartość średnia wynosiła $76,9 \pm 1,3$ %). W „oczyszczonych” odciekach pofermentacyjnych dominowała frakcja fosforu w zawieszinie i fosforu organicznego rozpuszczonego, których udział procentowy w odniesieniu do fosforu ogólnego zmieniał się odpowiednio od 49,4 do 70,9 % oraz od 29,1 do 50,6 %. Zbliżone efektywności odzysku fosforu w odniesieniu do jonów PO_4^{3-} i fosforu ogólnego podczas wytrącania struwitu niezależnie od zastosowanych różnych źródeł magnezu ($MgCl_2$, $MgSO_4$, MgO, $Mg(OH)_2$ i bitumu) uzyskali Wang i in. (2018) dla wartości zmieniających się od 91,3 do 94,1 % dla fosforanów i od 71,0 do 77,7 % dla fosforu ogólnego.

Stężenia żelaza w „oczyszczonych” odciekach pofermentacyjnych (po wytrąceniu struwitu) były na zbliżonym poziomie jak w wyjściowych próbkach odcieków pofermentacyjnych i uległy obniżeniu maksymalnie do 6,0 % w odniesieniu do stężeń w próbkach wyjściowych (rys. 4.6.). Podobną sytuację zaobserwowano w odniesieniu do stężeń jonów wapnia w „oczyszczonych” odciekach pofermentacyjnych. Miało to szczególne znaczenie, ponieważ wskazuje, że jony fosforanowe ulegały wytrącaniu w formie struwitu a nie hydroksyapatytu (rys. 4.7.). Również stężenie potasu uległo nieznacznemu obniżeniu w „oczyszczonych” odciekach pofermentacyjnych (maksymalnie do 12,0 % w odniesieniu do stężenia w próbkach wyjściowych) (rys. 4.8.). Można zatem przyjąć, iż występowała niska tendencja wytrącania się soli w odciekach, np. jako $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$. Yigit i Mazlum (2007) oraz Rahman i in. (2014) wskazywali, że obecność Ca^{2+} w roztworze o pH dopiero powyżej 9,5 przyczyniła się do zwiększenia stężeń zanieczyszczeń takich jak Ca_3PO_4 i $CaHPO_4$. W prowadzonych badaniach własnych pH odcieków było znacznie niższe, stąd też nie stwierdzono wytrącania soli wapnia. Kolejnym czynnikiem warunkującym wytrącanie struwitu (a nie soli wapniowych) jest zachowanie odpowiedniej proporcji pomiędzy Ca^{2+} i Mg^{2+} . Jaffer i in. (2002) wykazali, że fosfor był wytrącany w struwicie tylko wtedy, gdy wartość ilorazu $Ca^{2+} : Mg^{2+}$ była poniżej 1. Podobnego zdania są Le Corre i in. (2005) oraz Moerman i in. (2009), którzy przeprowadzili testy krystalizacji struwitu w obiekcie pilotowym z wykorzystaniem odcieków pochodzących z zakładów przetwórstwa ziemniaków. Również w badaniach własnych wartość ilorazu $Ca^{2+} : Mg^{2+}$ wynosiła poniżej 1. W związku z tym ryzyko wytrącania hydroksyapatytu było niewielkie. Le Corre i in. (2005) również potwierdzili w swoich badaniach, że gdy udział molowy $Ca^{2+} : Mg^{2+}$ wynosił od 0,5 do 1,0 w odciekach wytrącał się tylko czysty struwit.

Wielkość cząstek wytrąconej zawiesiny struwitu ma duże znaczenie w aspekcie projektowania technologii odzysku struwitu. Na tej podstawie można określić sposób separacji struwitu z cieczy. Na podstawie wykonanej analizy granulometrycznej otrzymano informacje o wielkości wytrąconych cząstek struwitu. Zaobserwowano, że kryształy charakteryzowały się różną wielkością, a ich maksymalne rozmiary w

zależności od pochodzenia odcieków, w których się wytrącały, zmieniały się od 54 do 85 μm . Uzyskane wyniki były zbliżone do tych, jakie uzyskali Kozik i in. (2011) (tabela 5.9). Autorzy na podstawie przeprowadzonych badań wykazali również pewną tendencję. Otóż przy wzrastającym ilorazie molowym jonów magnezowych do jonów fosforanowych nastąpił wzrost kryształów struwitu. Średni rozmiar kryształów wynosił 67 μm , gdy stosunek molowy Mg : P wynosił 1 : 1 a pH - 9. Natomiast, gdy iloraz molowy Mg : P wynosił 1,2 : 1 stwierdzono większe rozmiary kryształów struwitu (do 80 μm). Większe kryształy dla stosunku molowego Mg : P \geq 1,2 zostały zaobserwowane również przez innych autorów (Koralewska i in., 2009, Matynia i in., 2013; Hutnik i in., 2012, 2013 a, b), którzy prowadzili krystalizację struwitu w rurowych reaktorach fluidalnych. W ich badaniach największy rozmiar kryształów struwitu dochodził do 200 μm . Uzyskane wyniki badań potwierdziły przypuszczenia, że obecność czynników przeszkadzających (zawiesiny) może wpłynąć na dynamikę wytrącania i krystalizacji struwitu. Również Ariyanto i in. (2014) są zdania, że obecność zanieczyszczeń w roztworze może hamować wytrącanie struwitu jak również wpływać na rozmiar jego kryształów. Taddeo i in. (2018) określili, w jaki sposób np. obecność zawiesiny w ściekach wpływała na proces powstawania struwitu. Według autorów skuteczność krystalizacji i obecność struwitu w wytrąconym osadzie były odwrotnie proporcjonalne do stężenia zawiesiny. Gdy wartość stężenia zawiesiny wynosiła 0,8 g/L, wydajność krystalizacji i zawartość struwitu w osadzie wynosiły odpowiednio 94,0 % i 76,0 %, podczas gdy przy stężeniu = 5,6 g/L krystalizacja i obecność struwitu w osadzie uległy obniżeniu i wynosiły odpowiednio 61,0 % i 48,0 %.

Pomimo zachowania zbliżonych parametrów wytrącania struwitu (wartości proporcji Mg : P i Ca : Mg, pH, temperatury, czasu reakcji i intensywności mieszania) badacze, którzy prowadzili prace tylko na odciekach syntetycznych zaobserwowali wyższe rozmiary kryształków struwitu (tabela 5.9.), co potwierdza, że odcieki syntetyczne nie odzwierciedlają w pełni jakości odcieków rzeczywistych, a dynamika wytrącania i krystalizacji struwitu w analizowanych odciekach rzeczywistych może znacznie się różnić od wyników badań z zastosowaniem odcieków syntetycznych.

Tabela 5.9. Wpływ ilorazu molowego Mg : P, temperatury, intensywności mieszania i czasu reakcji na wielkość kryształków struwitu

Pochodzenie odcieków	Proporcja Mg : P	Temperatura, °C	Czas reakcji, min.	Intensywność mieszania, obr./min.	Maksymalna wielkość kryształków struwitu, µm	Literatura
Ocieki z fermentacji odchodów zwierzęcych (gnojowicy)	1,15 : 1	20 - 25	60 - 80	240	54	
Ocieki z fermentacji odpadów spożywczych (owocowo-warzywnych)	1,15 : 1	20 - 25	60 - 80	240	62	
Ocieki z fermentacji odpadów spożywczych (wywar gorzelniany)	1,15 : 1	20 - 25	60 - 80	240	85	
Ocieki z fermentacji odpadów rolniczych (z przewagą kiszonki kukurydzy)	1,15 : 1	20 - 25	60 - 80	240	78	
Ocieki syntetyczne	1 : 1	20 - 25	80	400	296	Ye i in. (2014)
j.w.	2 : 1	21	-	30	100	Barbosa i in. (2016)
j.w.	1,2 : 1	20	60	-	80	Kozik i in. (2011)
j.w.	2 : 1	25	360	-	406	Moulessehouli i in. (2017)

Badania własne

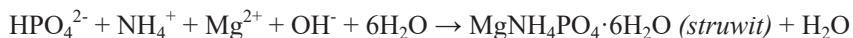
Ocena potencjału odzysku fosforu z odcieków pofermentacyjnych na przykładzie średniej wielkości biogazowni (o mocy 1 MW_e)

W Polsce liczba biogazowni rolniczych wynosi 95 (stan z 31.07.2018), co obecnie stanowi 31,0 % wszystkich biogazowni w Polsce. Z rejestru KOWR (stan z 31.07.2018) wynika, że roczna wydajność instalacji do wytwarzania biogazu rolniczego to ok. 400 mln m³/rok, a łączna moc elektryczna instalacji to 100,6 MW_e. Przyjmując, że średniej wielkości biogazownia o mocy 1 MW_e wytwarza w ciągu roku około 40 tys. m³ pofermentu (Kratzeisen i in., 2010), całkowita ilość produktu ubocznego fermentacji z biogazowni rolniczych może wynieść nawet 4 mln m³/rok. Przy czym odcieki pofermentacyjne zwykle stanowią 90 - 95 % całkowitej masy pofermentu (Balde i in., 2016).

Przeprowadzono obliczenia potencjału odzysku fosforu z pofermentu dla średniej wielkości biogazowni rolniczej o mocy 1 MW_e. Na podstawie uzyskanych wyników badań do obliczeń przyjęto, że: stężenie związków fosforu w odciekach pofermentacyjnych wynosi **400 PO₄³⁻ mg/L**, strumień objętości odcieków wynosi **98 m³/d**, ładunek fosforanów w odciekach wynosił ok. **39 kg/d**. Do obliczeń przyjęto następujące założenia dotyczące wartości i parametrów pracy instalacji do odzysku struwitu:

- stężenie fosforanów w odciekach: $C_{\text{dopl, P, odc.}} = 400 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{L}$
- średnią sprawność procesu: $\eta = 90 \%$
- średnią redukcję stężenia fosforanów w odciekach: $\Delta C_{\text{srP}} = 360 \text{ mg PO}_4/\text{L}$
- średnią redukcję ładunku fosforanów: $\Delta L_{\text{srP}} = 35 \text{ kg PO}_4^{3-}/\text{d}$.

Do obliczeń przyjęto, że reakcja wytrącania struwitu zachodzi według następującego równania:



Należy podkreślić, że na skuteczność procesu ma wpływ wiele czynników, w tym odczyn roztworu, optymalny stosunek molowy P : Mg, intensywność mieszania oraz ilość i rozmiar ziaren struwitu, na których zachodzi krystalizacja. Efektywność procesu może więc zmieniać się w zależności od warunków panujących w czasie trwania reakcji. Sugerując się wartością średnią efektywności uzyskaną w badaniach własnych (dotyczących wytrącania struwitu w odciekach pofermentacyjnych) $\eta = 0,9$,

instalacja byłaby w stanie w ciągu roku skrzystalizować struwit, w którego skład wchodzi masa fosforu wynosząca ok. **13 ton PO₄/rok**.

W tabeli 5.10. zestawiono szacunkowe koszty eksploatacji oraz potencjalne zyski związane z wytrącaniem struwitu z odcieków, na przykładzie technologii OSTARA i STRUVIA. Koszty zostały określone dla szacowanej rocznej produkcji struwitu, określonej na podstawie wyników ilości i jakości odcieków z odwadniania pofermentu, przyjmując średnie stężenie fosforanów w odciekach na poziomie 400 mg PO₄³⁻/L.

Tabela 5.10. Zestawienie szacunkowych kosztów eksploatacji dla technologii PEARL (licencja: OSTARA Nutrient Recovery Technologies Inc., Kanada) i STRUVIA

Parametr	Jednostkowe zapotrzebowanie	Zapotrzebowanie w skali roku	Koszty
<i>Koszty eksploatacji</i>			
Zapotrzebowanie na energię elektryczną ^{a)}	3,8 - 5,6 kWh/kg struwitu	125 - 185 MWh	44 - 67 tys. zł ^{e)}
Zapotrzebowanie na ciepło ^{b)}	1,3 - 1,8 kWh/kg struwitu	43 - 60 MWh	15 - 21 tys. zł ^{e)}
Zapotrzebowanie na chemikalia ^{c)}	kg/kg struwitu		
MgCl ₂	0,8 - 1,33	26 - 43 Mg MgCl ₂	32 - 53 tys. zł
NaOH	0,1 - 0,3	3 - 10 Mg NaOH	18 - 60 tys. zł
(gdy pH odcieków jest poniżej 8,0)			
<i>Zyski</i>			
Produkcja struwitu ^{d)}		33 Mg	45 tys. zł

gdzie: a) koszty zapotrzebowania na energię elektryczną oszacowane wg Linderholm (2012); b) koszty zapotrzebowania na ciepło oszacowane wg Linderholm (2012); c) koszty zakupu chemikaliów oszacowane wg Kabbe i in. (2015); d) zyski z produkcji struwitu oszacowane wg Seymour (2014); e) przy jednostkowej cenie energii elektrycznej 0,35 zł/kWh, wg aktualnych stawek w Polsce.

5.5. Ocena wartości nawozowych frakcji pofermentacyjnych

Od 10 lat w Polsce obserwuje się tendencję do systematycznego wzrostu zużycia nawozów mineralnych, szczególnie zmiany te uwidoczniły się po wejściu Polski do UE. Polska jest znaczącym producentem nawozów azotowych i są one powszechnie stosowane w krajowym rolnictwie. Ich roczne zużycie zmienia się w

przedziale 3,6 - 4,4 mln ton. Niestety stosowanie przez rolników przede wszystkim nawozów azotowych zwiększyło stopień zakwaszenia gleb i spowodowało niekorzystny wpływ na ich strukturę, a w niektórych rejonach Polski doprowadziło nawet do ich degradacji. Podczas, gdy krajowa produkcja nawozów fosforowych w przeliczeniu na czysty składnik wynosiła 469 tys. ton (GUS, dane z 2015 r.). Z przetwórstwem surowców fosforu wiąże się szereg problemów natury ekologicznej. Dotyczy to zwłaszcza składowania tzw. fosfogipsów, powstających jako odpad w dużych ilościach przy produkcji metodą mokrą kwasu fosforowego. Importowane do Polski fosforyty i apatyty zawierają jako składniki towarzyszące fluor, uran i pierwiastki ziem rzadkich, które istotnie skażają środowisko przyrodnicze. Dla przykładu, stężenia pierwiastków ziem rzadkich w zwałach fosfogipsów po przeróbce apatytów w Zakładzie Chemicznym „Wizów” są większe, niż w naturalnych kopalinach tych pierwiastków (Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata, Państwowy Instytut Geologiczny, 2014). Ponadto ceny surowców fosforowych pokazują tendencję wzrostową. Np. w roku 2010 za tonę naturalnych fosforanów wapnia płacono 316,3 zł, w 2012 roku już 564,7 zł (Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata, 2014). Według prognoz Międzynarodowej Organizacji Nawozowej (w jęz. ang. *International Fertilizer Industry Association, IFA*) wzrost zapotrzebowania na żywność oraz silna presja wzrostu plonu będą przyczyniać się do dalszego wzrostu cen nawozów fosforowych. Między innymi wysoka cena tych nawozów jest powodem, że ich aplikowanie w polskim rolnictwie kształtuje się w dolnym zakresie w porównaniu z innymi krajami europejskimi i wynosi średnio 26 kg P_2O_5/ha (Gaj, 2013).

Największe znaczenie azotu i fosforu w przyrodzie wynika z ich przyswajalności przez rośliny (biodostępności). Mineralizacja azotu jest spowodowana przez określone procesy prowadzące do powstawania amoniaku lub azotu amonowego. Dotyczy to przemian związanych z procesami utleniająco-redukującymi i występowaniem azotu na różnych stopniach utleniania. O większości przemian azotu decyduje aktywność mikroflory glebowej. Ma to zasadnicze znaczenie dla roślin, ponieważ azot amonowy jest formą bezpośrednio pobieraną przez ich system korzeniowy, a także łatwo przekształca się dalej w azotany, które są jeszcze łatwiej

wykorzystywane przez rośliny. Podczas gdy ilość fosforu pobieranego przez rośliny uzależniona jest od równowagi między wieloma związkami zawierającymi fosfor. Według Bezak-Mazur i Stoińskiej (2013) przyswajalność fosforu z kolei związana jest z jego formą aktywną, ruchomą i zapasową. Fosfor aktywny występuje w roztworze glebowym w postaci jonów fosforanowych (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) i tylko w tej rozpuszczonej formie może być bezpośrednio pobierany przez rośliny. Fosfor ruchomy stanowią związki rozpuszczalne w słabych kwasach występujące w połączeniach z tlenkami i wodorotlenkami Al, Fe, Mg i Mn oraz fosfor w związkach organicznych. Fosfor aktywny pozostaje w równowadze z fosforem ruchomym w glebie. Oznacza to, że gdy ilość fosforu aktywnego zmniejsza się wskutek odżywiania mineralnego roślin, fosfor ruchomy może przekształcić się do postaci biodostępnej (w celu utrzymania równowagi). Korzenie roślin, grzyby, promieniowce oraz bakterie zaliczane do grupy PSM (w jęz. ang. *Phosphate Solubilizing Microorganisms*) zasiedlające glebę, wytwarzają fosfatazę kwaśną i alkaliczną, która hydrolizuje formy organiczne fosforu do jego nieorganicznych form rozpuszczalnych (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) bezpośrednio przyswajalnych przez rośliny. Natomiast fosfor zapasowy stanowią trudno rozpuszczalne minerały takie jak apatyty.

Należy podkreślić, że intensywność tych procesów zależy w znacznym stopniu od odczynu gleby. W Polsce ponad 50,0 % gleb użytkowanych rolniczo stanowią gleby kwaśne ($5,0 < \text{pH} < 6,0$) i bardzo kwaśne ($\text{pH} < 5,0$), gleby lekko kwaśne ($6,1 < \text{pH} < 6,7$) i obojętne ($6,8 < \text{pH} < 7,4$) stanowią 42,0 %, a jedynie 8,0 % gleb rolnych stanowią gleby zasadowe ($\text{pH} > 7,4$) (Gonet i in., 2015).

Średnia zawartość fosforu ogólnego w analizowanych próbkach frakcji stałych pofermentów wynosiła od 0,2 do 2,9 % s.m.. Dla porównania wg Mikscha i Sikory (2010) zawartość fosforu ogólnego w świeżych osadach biologicznych zmienia się od 0,9 do 1,5 % s.m. Analiza udziału ilościowego form fosforu we frakcji stałej pofermentów dostarczyła istotnych informacji o jego różnej dostępności biologicznej. Przy ocenie roli frakcji stałej pofermentów jako potencjalnego źródła fosforu do nawożenia gruntów jego biologiczna dostępność jest ważniejsza niż całkowita zawartość tego pierwiastka. Według Psennera i in. (1984) formą fosforu o największej dostępności biologicznej w gruncie jest fosfor występujący we frakcji OP i NAIP

(fosforu w związkach organicznych i w połączeniach z tlenkami i wodorotlenkami Al, Fe, Mg i Mn), przy czym największa jego mobilność występuje w gruntach o pH w zakresie 5 - 7. Takim zakresem pH charakteryzują się w większości krajowe grunty orne (ich udział wynosi 92,0 % w odniesieniu do całkowitej powierzchni ziem uprawnych). Udział tych form fosforu w analizowanych frakcjach stałych pofermentów wynosił od 29,1 do 50,3 % w odniesieniu do fosforu ogólnego, co oznacza, że frakcja stała pofermentów charakteryzowała się umiarkowaną zawartością fosforu biodostępnego. Najwyższą zawartość fosforu biodostępnego zaobserwowano w próbkach frakcji stałej pofermentu uzyskanego z gnojowicy bydłowej (wartość średnia frakcji NAIP + frakcji OP = $9,8 \pm 0,2$ mg/g_{s.m.}), zaś najniższą w próbkach frakcji stałej pofermentu otrzymanego z mieszaniny substratów z przewagą udziału wysłodków z buraka (wartość średnia wynosiła $0,7 \pm 0,03$ mg/g_{s.m.}). Dla porównania w oborniku zwierzęcym zawartość fosforu wynosi średnio 3,9 mg/g s.m. (Niemiec, 1995; Magrel i Boruszko, 1995). Podczas gdy w osadach pobranych z ekologicznego systemu oczyszczającego zawartość fosforu biologicznie przyswajalnego wynosiła 11,1 mg/g_{s.m.} (Tuszyńska i Kolečka, 2012b). Natomiast udział procentowy formy fosforu najmniej mobilnej, tj. w połączeniach z wapniem (frakcja AP) stanowił w obu wymienionych frakcjach stałych pofermentów od 65,4 % do 70,9 %. Frakcja Ca-P była dominującą formą fosforu również w pozostałych frakcjach stałych pofermentów, a jej udział procentowy zmieniał się od 49,7 do 64,5 %. Mimo, że ta forma fosforu nie była biodostępna, to jej udział we frakcjach stałych pofermentów stanowił ważny element w nawożeniu gruntów, ze względu na wysoką zawartość wapnia. Wapnowanie jest rolniczym sposobem kontroli kwaśnego odczynu gleb uprawnych. Obecnie niskie zużycie nawozów wapniowych przyczynia się do zwiększonej kwasowości gleb. Rozwiązaniem tego problemu może być aplikowanie na gruntach rolnych frakcji stałej pofermentów. Jej alkaliczne pH (z powodu wysokiej zawartości jonów wapniowych) może przyczynić się do zmniejszenia zakwaszenia gleby.

Zawartość materii organicznej w suchej masie frakcji stałych wynosiła od 16,2 do 28,9 %. Powszechnie uważa się, że frakcja stała pofermentu zawiera wysokie stężenia materii organicznej (Tambone i in., 2015), zaś odcieki pofermentacyjne stanowią bogate źródło związków azotu i innych składników pokarmowych (Riva i in.,

2016; Tambone i Adani, 2017). Niemniej jednak uzyskane wyniki badań wykazały, że odcieki pofermentacyjne również zawierały wysokie stężenia materii organicznej (od 21,0 do 43,0 %). Najwyższą zawartość materii organicznej stwierdzono w odciekach pochodzących z fermentacji kiszonki kukurydzy i wywaru gorzelnianego, zaś najniższe wartości zaobserwowano dla odcieków z współfermentacji odpadów z dominacją wysłodków z buraka i jabłek. Stężenie materii organicznej w analizowanych odciekach pofermentacyjnych znajdowała się w zakresie wartości stwierdzonych przez innych badaczy. Według Akhiara i in. (2017) zawartość suchej masy i materii organicznej w odciekach pofermentacyjnych zmieniała się odpowiednio od 2,3 do 8,3 % i od 4,7 do 52,3 %. Analizowane odcieki pofermentacyjne, z których uprzednio wytrącono struwit, zostały wskazane jako odpowiednie do zastąpienia azotowych nawozów mineralnych, ze względu na wysokie stężenia jonów amonowych (wartości zmieniały się od 0,97 do 1,61 g/L) i wysokiej wartości ilorazu N : P (od 14,3 do 20,1).

Odnosząc się do polskich i europejskich zaleceń dotyczących granicznych wartości stężeń metali ciężkich w produktach ubocznych fermentacji, które można stosować w rolnictwie, stwierdzono, że żadna z badanych próbek frakcji stałej pofermentów nie przekroczyła wartości stężeń maksymalnych (tabela 5.3.). Dane literaturowe potwierdzają, że produkty uboczne pochodzące z biogazowni rolniczych zawierają niskie stężenia metali ciężkich. Govasmark i in. (2011) oraz Tambone i in. (2017) stwierdzili, że zawartość metali ciężkich w pofermentach z biogazowni rolniczych była zbliżona do wartości występujących w oborniku drobiowym, niższa w porównaniu z kompostem i znacznie niższa w porównaniu z osadami ściekowymi.

6. WNIOSKI

Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań oraz doniesień literaturowych sformułowano następujące wnioski:

1. Właściwości fizyczno-chemiczne i zawartość makroelementów w analizowanych frakcjach pofermentacyjnych (stałej i ciekłej) zmieniały się w szerokim zakresie, a ich zawartość determinował surowiec wsadowy.
2. Stwierdzono, że pomimo zachowania identycznych parametrów mechanicznej separacji pofermentów, udział zanieczyszczeń we frakcjach pofermentacyjnych (stałej i ciekłej) zmieniał się w szerokim zakresie.
We frakcji stałej pozostawało 50,0 - 60,0 % materii organicznej i od 70,0 do 95,0 % jonów Mg, Ca, K, Fe i P (w odniesieniu do zawartości w pofermencie). Najbardziej mobilnym pierwiastkiem okazał się azot, którego udział we frakcji stałej wynosił ok. 20,0 %. Po separacji pofermentu około 80 % związków azotu stwierdzono we frakcji ciekłej.
3. Dominującą formą fosforu w pofermencie stanowił fosfor nieorganiczny w połączeniach z Fe, Al, Mn, Mg i Ca i jego udział w odniesieniu do fosforu ogólnego wynosił od ok. 80 do 90 %.
4. Fermentacja przyczyniła się do transformacji i mobilności związków fosforu. Udział fosforu o wysokim potencjale mobilności we frakcjach pofermentacyjnych uległ obniżeniu o 8,0 - 20,0 % w porównaniu z udziałem w zastosowanych surowcach.
5. Udział fosforu biodostępnego we frakcjach stałych pofermentów stanowił od ok. 30,0 do 50,0 % w odniesieniu do fosforu ogólnego.
6. Najwyższą zawartość fosforu biodostępnego stwierdzono we frakcji stałej pofermentu z fermentacji odchodów zwierzęcych (wartość średnia wynosiła ok. 10 mg/g_{s.m.}), zaś 10-krotnie niższą we frakcji stałej z fermentacji odpadów owocowo-warzywnych.

7. Uwalnianie fosforu w procesie fermentacji wynikało przede wszystkim z rozpuszczenia wrażliwych na środowisko kwaśne połączeń fosforu z tlenkami i wodorotlenkami Al, Fe, Mg i Mn oraz z rozkładu materii organicznej.
8. Odcieki pofermentacyjne charakteryzowały się wysokimi stężeniami jonów PO_4^{3-} i NH_4^+ . Przy czym najwyższe stężenia tych jonów stwierdzono w odciekach z fermentacji odchodów zwierzęcych i wywaru gorzelnianego, zaś najniższe z fermentacji odpadów lignocelulozowych.
9. Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość wytrącania biodostępnej formy fosforu (struwitu) z odcieków pofermentacyjnych.
10. Opracowana procedura wytrącania struwitu dla przyjętych parametrów procesu (pH: 8,2 - 8,9; temperatura: 20 - 25 °C, proporcja molowa Mg : P = 1,15 : 1 i proporcja molowa Mg : Ca < 1; czas reakcji: 60 - 80 min., intensywność mieszania - 240 obr./min.) zapewniła wysoką skuteczność wytrącania struwitu z odcieków pofermentacyjnych.
11. Niezależnie od rodzaju zastosowanego zewnętrznego źródła magnezu (MgO , MgCl_2 i MgSO_4) stwierdzono wysoką efektywność usuwania ortofosforanów z odcieków pofermentacyjnych (od 95,0 do 99,0 %), zaś skuteczność usuwania jonów amonowych wynosiła ok. 20,0 %.
12. Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość rolniczego wykorzystania frakcji pofermentacyjnych zgodnie z zasadami gospodarki cyrkulacyjnej.

7. LITERATURA

1. Abe S. (1995) Phosphate removal from dewatering filtrate by MAP process at Seibu treatment plant in Fukuoka City. *Sewage Works in Japan*: 59 - 64.
2. Abel-Denece M., Abbott T., Eskicioglu C. (2018) Using mass struvite precipitation to remove recalcitrant nutrients and micropollutants from anaerobic digestion dewatering centrate. *Water Res.* 132: 292 - 300.
3. Abma W. R., Driessen W., Haarhuis R., van Loosdrecht M. (2010) Upgrading of sewage treatment plant by sustainable and cost-effective separate treatment of industrial wastewater. *Water Sci. Technol.* 61(7): 1715 - 22 .
4. Aboudi K., Álvarez-Gallego C. J., Romero-García L. I. (2016) Evaluation of methane generation and process stability from anaerobic co-digestion of sugar beet by-product and cow manure. *J. Biosci. Bioeng.* 121: 566 - 572.
5. Acevedo B., Camina C., Corona J.E., Borrás L., Barat R. (2015) The metabolic versatility of PAOs as an opportunity to obtain a highly P-enriched stream for further P-recovery. *Chem. Eng. J.* 270: 459 - 467.
6. Adnan A., Koch F., Mavinic D. (2003) Pilot Scale study of phosphorus recovery through struvite crystallisation II applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter. *J. Environ. Eng. Sci.* 2 (6): 473 - 483.
7. Agrawal S., Guest J. S., Cusick R. D. (2018) Elucidating the impacts of initial supersaturation and seed crystal loading on struvite precipitation kinetics, fines production, and crystal growth. *Water Res.* 132: 252 - 259.
8. Ahn C. H., Park J. K., Wang J. (2009) Changes in polyhydroxy-alkanoates (PHAs) during enhanced biological phosphorus removal with dairy industrial wastewater. *J. Environ. Eng.* 135(11): 1213 - 1220.
9. Ajiboye B., Akrinremi O. O. (2007) Phosphorus speciation of sequential extracts of organic amendments using nuclear magnetic resonance and x-ray absorption near-edge structure spectroscopies. *J. Environ. Qual.* 36: 1563 - 1576.
10. Ajiboye B., Akrinremi O. O., Racz G. J. (2004) Laboratory characterization of phosphorus in fresh and oven-dried organic amendments. *J. Environ. Qual.* 33: 1062 - 1069.
11. Akhiar A., Battimelli A. A., Torrijos M., Carrere H. (2017) Comprehensive characterization of the liquid fraction of digestates from full-scale anaerobic co-digestion. *Waste Manage.* 59: 118 - 128
12. Al Seadi T., Lukehurst C. (2012) Quality management of digestate from biogas plants used as fertiliser IEA Bioenergy Task 37 - Energy from Biogas.
13. Alburquerque J. A., de la Fuente C., Ferrer-Costa A., Carrasco L., Cegarra J., Abad M., Bernal M. P. (2012) Assessment of the fertiliser potential of digestate from farm and agroindustrial residues. *Biomass Bioenerg.* 40: 181 - 189.
14. Ali M. I., Schneider P. A. (2008) An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description. *Chem. Eng. Sci.* 63: 3514 - 3525.

15. Ariyanto E., Sen T. K., Ang H. M. (2014) The influence of various physico-chemical process parameters on kinetics and growth mechanism of struvite crystallization. *Advanced Powder Technology* 25: 682 - 694.
16. Arthurson V. (2009) Closing the global energy and nutrient cycles through application of biogas residues to agricultural land. *Energies* 2: 226 - 242.
17. Astals S., Esteban-Gutiérrez M., Fernández-Arévalo T., Aymerich E., García Heras J. L., Mata-Alvarez J. (2013) Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: A biodegradability and modelling study. *Water Res.* 47: 6033 - 6043.
18. Babic-Ivancic V., Kontrec J., Kralj D., Brecevic L., (2002) Precipitation diagrams of struvite and dissolution kinetics of different struvite morphologies. *Croat. Chem. Acta* 75: 89 - 106.
19. Bachmann S., Uptmoor R., Eichler-Löbermann B. (2016) Phosphorus distribution and availability in untreated and mechanically separated biogas digestates. *Sci. Agric.* 73(1): 9 - 17
20. Bachmann S., Wentzel S., Eichler-Löbermann B. (2011) Codigested dairy slurry as a phosphorus and nitrogen source for *Zea mays L.* and *Amaranthus cruentus L.* *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 174: 908 - 915.
21. Baidya R., Ghosh S. K. (2016) Urban waste biomass a potential source for energy recovery-A supply chain perspective. *Asia-Pacific Conference on Biotechnology for Waste Conversion, Hong Kong*, 6 - 8. 12.2016.
22. Baldé H., Vander Zaag A. C., Burt S. D., Wagner-Riddle C., Crolla A., Desjardins R. L., MacDonald D. J. (2016) Methane emissions from digestate at an agricultural biogas plant. *Bioresour. Technol.* 216: 914 - 922.
23. Barbosa S. G., Peixoto L., Meulman B., Alves M. M., Pereira M. A. (2016) A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources. *Chem. Eng. J.* 298: 146 - 153.
24. Barnett G. (1994) Phosphorus forms in animal manure. *Bioresour. Technol.* 49(2): 139 - 147.
25. Barrow J., et al. (1997) Effects of Fe and Ca additions to dairy wastewaters on solids and nutrient removal by sedimentation. *Applied Engineering in Agriculture*.
26. Bateman A., van der Horst H., Boardman D., Kansal A., Carlliel-Marquet C. (2011) Closing the phosphorus loop in England: The spatio-temporal balance of phosphorus capture from manure versus crop demand for fertilizer. *Resour. Conserv. Recy.* 55: 1146 - 1153.
27. Batstone D. J., Hülsen T., Mehta C. M., Keller J. (2015) Platforms for energy and nutrient recovery from domestic wastewater: a review. *Chemosphere* 140: 2 - 11.
28. Battistoni P., De Angelis A., Pavan P., Prisciandaro M., Cecchi F. (2001) Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization. *Water Res.* 35 (9): 2167 - 2178.
29. Battistoni P., De Angelis A., Prisciandaro M., Boccadoro R. D., Bolzonella D. (2002) P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modelling. *Water Res.* 36: 1927 - 1938.

30. Battistoni P., Pavan P., Prisciandaro M., Cecchi F. (2000) Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water Res.* 34 (11): 3033 - 3041.
31. Bauer A., Mayr H., Hopfner-Sixt K., Amon T. (2009) Detailed monitoring of two biogas plants and mechanical solid-liquid separation of fermentation residues. *J. Biotechnol.* 142: 56 - 63.
32. Bayr S., Rantanen M., Kaparaju P., Rintala J. (2012) Mesophilic and thermophilic anaerobic codigestion of rendering plant and slaughterhouse wastes. *Bioresour. Technol.* 104: 28 - 36.
33. Becker E. (2007) Micro-algae as a source of protein. *Biotechnol. Advances* 25(2): 207 - 210.
34. Bernal M. P., Albuquerque J. A., Moral R. (2009) Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment : A review. *Bioresour. Technol.* 100: 5444 - 5453.
35. Bernet N., Béline F. (2009) Challenges and innovations on biological treatment of livestock effluents. *Bioresour. Technol.* 100(22): 5431 - 5436.
36. Bhuiyan M. I. H., Mavinic D. S., Beckie R. D. (2007) A solubility and thermodynamic study of struvite. *Environ. Technol.* 28: 1015 - 1026.
37. Białowiec A., Wiśniewski D. (2014) Technologie Ekologiczno-Energetyczne. Przygotowanie pofermentu z biogazowni rolniczych do odzysku w procesie torfikacji. Energetyka alternatywna. Jedna doktryna i różnorodność rozwiązań, rozdział 3, Wyd. Dolnośląskiej Wyższej Szkoły Przedsiębiorczości i Techniki w Polkowicach: 95 - 103.
38. Białowiec A., Wiśniewski D., Pulka J., Siudak M., Jakubowski B., Myślak B. (2015) Biosuszenie pofermentu z biogazowni rolniczych *Rocznik Ochrona Środowiska* 17: 1554 - 1568.
39. Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata (2014) Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, ISBN 978-83-7863-302-0.
40. BIOGAS³ (2014) Europejskie ramy prawne i finansowe wdrażania małych biogazowni w przemyśle rolno-spożywczym. Program: Inteligentna energia – Europa (IEE) ALTENER.
41. Börjesson P., Berglund M. (2007) Environmental systems analysis of biogas systems - Part II: The environmental impact of replacing various reference systems. *Biomass Bioenerg.* 31(5): 326 - 344.
42. Bortone G. et al. (1992) Nitrification, denitrification and biological phosphate removal in sequencing batch reactors treating piggery wastewater. *Water Sci. Technol.* 26(5-6): 977 - 985.
43. Boulding K. E. (1966) The economics of the coming spaceship earth. *Environmental Quality Issues in a Growing Economy.*
44. Boyd C. (1982) Utilization of aquatic plants, in aquatic vegetation and its use and control. UNIPUB: 107 - 115.
45. Boyd C.E. (1970) Vascular aquatic plants for mineral nutrient removal from polluted waters. *Economic Botany* 24(1): 95 - 103.

46. Buendía I. M., Fernández F. J., Villaseñor J., Rodríguez L. (2009) Feasibility of anaerobic co-digestion as a treatment option of meat industry wastes. *Bioresour. Technol.* 100: 1903 - 1909.
47. Burns R. et al. (2001) Laboratory and in-situ reductions of soluble phosphorus in swine waste slurries. *Environ. Technol.* 22(11): 1273 - 1278.
48. Burns R. et al. (2003) Optimization of phosphorus precipitation from swine manure slurries to enhance recovery. *Water Sci. Technol.* 48(1): 139 - 146.
49. Burton A. L. (2010) Phenotypic evaluation and genetic basis of anatomical and architectural root traits in the genus *Zea*. The Pennsylvania State University.
50. Burton C. H. (2007) The potential contribution of separation technologies to the management of livestock manure. *Livestock Science* 112: 208 - 216.
51. Burton C. H., Turner C. (2003) *Manure Management: Treatment Strategies for Sustainable Agriculture*. Silsoe Research Institute, Bedford, UK.
52. Bushell G. (2005) Forward light scattering to characterize structure of flocs composed of large particles. *Chem. Eng. J.* 11: 145 - 149.
53. Cahil A., Soptrajanov B., Najdoski M., Lutz H. D., Engelen B., Stefov V. (2008) Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. *J. Mol. Struct.* 876: 255 - 259.
54. Cai T., Park S. Y., Li Y. (2013) Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects. *Renew. Sust. Engr. Rev.* 19: 360 - 369.
55. Campuzano R., González-Martínez S. (2016) Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review. *Waste Manage.* 54: 3 - 12.
56. Capdevielle A., Sykorova E., Biscans B., Beline F., Daumer M. L. (2013) Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater - Determination of the optimal process parameters. *J. Hazard. Mater.* 244: 357 - 369.
57. Capson-Tojo G., Rouez M., Crest M., Steyer J. P., Delgenès J. P., Escudíé R. (2016) Food waste valorization via anaerobic processes: A review. *Rev. Environ. Sci. Bio-Technol.*: 1 - 49.
58. Carballa M., Moerman W., De Windt W., Grotaerd H., Verstraete W. (2009) Strategies to optimize phosphate removal from industrial anaerobic effluents by magnesium ammonium phosphate (MAP) production. *J. Chem. Technol. Biot.* 84: 63 - 68.
59. Cavalli D., Cabassi G., Borrelli L., Geromel G., Bechini L., Degano L., Marino Gallina P. (2016) Nitrogen fertilizer replacement value of undigested liquid cattle manure and digestates. *Eur. J. Agron.* 73: 34 - 41.
60. Celen I. (2006) Phosphorus removal from liquid swine manure by chemical precipitation. University of Tennessee - Knoxville: 1 - 109.
61. Celen I., Buchanan J. R., Burns R. T., Robinson R. B., Raman D. R. (2007) Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure. *Water Res.* 41: 1689 - 1696 .
62. Celen I., Türker M. (2001) Recovery of ammonia from anaerobic digester effluents. *Environ. Technol.* 22(11): 1263 - 1272.

63. Chandra R., Takeuchi H., Hasegawa T. (2012) Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renew. Sustain. Ener. Rev.* 16: 1462 - 1476.
64. Chantigny M. H., MacDonald J. D., Beaupr'e C., Rochette P. (2009) Ammonia volatilization following surface application of raw and treated liquid swine manure. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 85: 275 - 286.
65. Chen H., Jiang W., Yang Y., Yang Y., Man X. (2015) State of the art on food waste research: A bibliometrics study from 1997 to 2014. *J. Clean. Prod.*: 117 - 121.
66. Cheng J., Ding L., Lin R., Yue L., Liu J., Zhou J., Cen K. (2016) Fermentative biohydrogen and biomethane co-production from mixture of food waste and sewage sludge: Effects of physiochemical properties and mix ratios on fermentation performance. *Appl. Energy* 184: 1 - 8.
67. Cheng J., Stomp A. M. (2009) Growing duckweed to recover nutrients from wastewaters and for production of fuel ethanol and animal feed. *Clean. Soil, Air, Water* 37(1): 17 - 26.
68. Chisti Y. (2013) Constraints to commercialization of algal fuels. *J. Biotechnol.* 167(3): 201 - 214.
69. Chiumenti A., da Borso F., Chiumenti R., Teri F., Segantin P. (2013) Treatment of digestate from a codigestion biogas plant by means of vacuum evaporation: Tests for process optimization and environmental sustainability. *Waste Manage.* 33: 1339 - 1344.
70. Cho J. H., Lee J. E., Ra C. S. (2009) Microwave irradiation as a way to reutilize the recovered struvite slurry and to enhance system performance. *J. Anim. Sci. Technol.* 51: 337 - 342.
71. Cholewa T., Pawłowski A. (2009) Sustainable Use of Energy in the Communal Sector. *Rocznik Ochrona Środowiska* 11: 1165 - 1177.
72. Christensen M. L., Hjørth M., Keiding, K. (2009) Characterization of pig slurry with reference to flocculation and separation. *Water Res.* 43: 773 - 783.
73. Cieślak B., Konieczka P. (2016) Odzysk fosforu przyszłością oczyszczalni ścieków. Część I: Fosfor jako surowiec strategiczny. *Analityka : Nauka i Praktyka.* 2: 36 - 39.
74. Cieślak B., Konieczka P. (2017) A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of "no solid waste generation" and analytical methods. *J. Clean. Prod.* 142: 1728 - 1740.
75. Clarke B. O., Smith S. R. (2011) Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environ. Int.* 37: 226 - 247.
76. COM (2010) 2020 Final. Communication From The European Commission Europe 2020. A European strategy for smart, sustainable and inclusive growth.
77. COM (2011) 571 Final. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów. Plan działania na rzecz zasobooszczędnej Europy.
78. COM (2013) 517 Final. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów. Komunikat konsultacyjny w sprawie zrównoważonego stosowania fosforu, Bruksela.

79. COM (2014) 297 Final. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów w sprawie przeglądu wykazu surowców krytycznych dla UE i wdrażania inicjatywy na rzecz surowców, Bruksela.
80. COM (2014) 398 Final. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów ku gospodarce o obiegu zamkniętym: program „zero odpadów” dla Europy.
81. COM (2015) 614 Final. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów. Zamknięcie obiegu - plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym, Bruksela.
82. COM (2017) 490 Final. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów w sprawie wykazu surowców krytycznych dla UE, Bruksela.
83. COM (2018) 257 Final. Sprawozdanie Komisji dla Rady i Parlamentu Europejskiego w sprawie wykonania dyrektywy Rady 91/676/EWG dotyczącej ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego na podstawie sprawozdań państw członkowskich za okres 2012 - 2015.
84. Comber S., Gardner M., Darmovzalova J., Ellor B. (2015) Determination of the forms and stability of phosphorus in wastewater effluent from variety of treatment processes. *J. Environ. Chem. Eng.* 3: 2924 - 2930.
85. Cordell D., Drangert J. O., White S. (2009) The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environ. Chang.* 19(2): 292 - 305.
86. Crutchik D., Garrido J. M. (2016) Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallization. *Chemosphere* 154: 567 - 572.
87. Cuetos M. J., Gómez X., Otero M., Morán A. (2008) Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) *Biochem. Eng. J.* 40: 99 - 106.
88. Czerwińska E., Kalinowska K. (2014) Warunki prowadzenia procesu fermentacji metanowej w biogazowni. *Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna* 2: 12 - 14.
89. Czop M., Żydek K. (2017) Testing fertilizing properties of selected composts from the green waste. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 19(1): 39 - 52.
90. Dalkılıç, K., Ugurlu A. (2015) Biogas production from chicken manure at different organic loading rates in a mesophilic-thermophilic two stage anaerobic system. *J. Biosci. Bioeng.* 120: 315 - 322.
91. David G., Negrell C., Vachoud L., Ruiz E., Delalonde M., Wisniewski C. (2016) An environmental application of functionalized chitosan: enhancement of the separation of the solid and liquid fractions of digestate from anaerobic digestion. *Pure Appl. Chem.*: 705 - 716.
92. Dąbrowski W. (2014) Oczyszczanie odcieków z oczyszczalni mleczarskich w systemach hydrofitowych. *Rozprawy Naukowe* 262, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, 1-238.
93. De Boer G., De Weerd C., Thoenes D., Goossens H. (1987) Laser diffraction spectrometry: Fraunhofer versus Mie scattering. *Particle and Particle Systems Characterization* 4: 14 - 19.

94. de Boer H. C. (2008) Co-digestion of animal slurry can increase short-term nitrogen recovery by crops. *J. Environ. Qual.* 37: 1968 - 1973.
95. De Busk J. A., Ogejo J. A., Knowlton K. F., Love N. G. (2008) Chemical phosphorus removal for separated flushed dairy manure. *American Society of Agricultural and Biological Engineers* 24(4): 1 - 24.
96. Delzeit R., Kellner U. (2013) The impact of plant size and location on profitability of biogas plants in Germany under consideration of processing digestates. *Biomass Bioenerg.* 52: 43 - 53.
97. Dennehy C., Lawlor P. G., Croize T., Jiang Y., Morrison L., Gardiner G. E., Zhan X. (2016) Synergism and effect of high initial volatile fatty acid concentrations during food waste and pig manure anaerobic co digestion. *Waste Manage.* 56: 173 - 180.
98. Dhar H., Kumar P., Kumar S., Mukherjee S., Vaidya A. N. (2015) Effect of organic loading rate during anaerobic digestion of municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 217: 56 - 61.
99. Di Maria F., Sordi A., Cirulli G., Gigliotti G., Massaccesi L., Cucina, M. (2014) Co-treatment of fruit and vegetable waste in sludge digesters. An analysis of the relationship among bio-methane generation, process stability and digestate phytotoxicity. *Waste Manage.* 34: 1603 -1608.
100. Dou Z., Toth J. D., Galligan D. T., Ramberg C. F., Ferguson J. D. (2000) Laboratory procedures for characterizing manure phosphorus. *J. Environ. Qual.* 29(2): 508 - 514.
101. Doyle J. D., Parsons S. A. (2002) Struvite formation, control and recovery. *Water Res.* 36: 3925 - 3940.
102. Doyle J. D., Philp R., Churchley J., Parsons S. A. (2000) Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors. *Process Saf. Environ. Prot.* 78: 480 - 488.
103. Drosig B., Fuchs W., Al Seadi T., Madsen M., Linke B. (2016) Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing. *IEA Bioenergy.*
104. Duan J., Gregory J. (2003) Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* 100: 475 - 502.
105. Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Dz.U. L 327 z 22.12.2000): 1 - 73.
106. Dyrektywa 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu (Dz.U. L 372 z 27.12.2006): 19 - 31.
107. Dyrektywa Rady z dnia 12 grudnia 1991 r. dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego (91/676/EWG)
108. Ebner J. H., Labatut R. A., Lodge J. S., Williamson A. A., Trabold T. A. (2016) Anaerobic co-digestion of commercial food waste and dairy manure: Characterizing biochemical parameters and synergistic effects. *Waste Manage.* 52: 286 - 294.
109. Ellen MacArthur Foundation (2015) *Towards the Circular Economy: Economic and Business Rationale for an Accelerated Transition.*

110. Emmerling Ch., Barton J. (2007) Anaerobic co-digestion of topinambour (*Helianthus tuberosus L.*) and properties of the remaining biogas manure. Arch. Agron. Soil Sci. 53: 683 - 690.
111. Erhart E., Hartl W., Putz B. (2010) Biowaste compost affects yield, nitrogen supply during the vegetation period and crop quality of agricultural crops. Eur. J. Agron. 23: 305 - 314.
112. Escudero A., Blanco F., Lacalle A., Pinto M. (2015) Struvite precipitation for ammonium removal from anaerobically treated effluents. J. Environ. Chem. Eng. 3: 413 - 419.
113. European Biogas Association (2017) EBA Biogas statistics.
114. European Sustainable Phosphorus Platform.
115. Fang C., Zhang T., Jiang R. Ohtake H. (2016) Phosphate enhance recovery from wastewater by mechanism analysis and optimization of struvite settleability in fluidized bed reactor. Scientific Reports 6: 1 - 12.
116. Fangueiro D., Lopes C., Surgy S., Vasconcelos E. (2012) Effect of the pig slurry separation techniques on the characteristics and potential availability of N to plants in the resulting liquid and solid fractions. Biosystems and Engineering 113: 187 - 194.
117. Farooq W. et al. (2013) Two-stage cultivation of two *Chlorella* sp. strains by simultaneous treatment of brewery wastewater and maximizing lipid productivity. Bioresour. Technol. 132: 230 - 238.
118. Fattah K. P., Mavinic D. S., Koch F. A., Jacob C. (2008) Determining the feasibility of phosphorus recovery as struvite from filter press centrate in a secondary wastewater treatment plant. Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 43(7): 756 - 764.
119. FEMA (2013) Fundacja Ellen MacArthur: Towards the Circular Economy. Londyn.
120. Fernandes G. W. et al. (2012) Chemical phosphorus removal: a clean strategy for piggery wastewater management in Brazil. Environ. Technol. 33(14): 1677 - 1683.
121. Field J. A., Caldwell J. S., Jeyanayagam S., Reneau R. B., Kroontje W., Collins E.R. (1984) Fertilizer recovery from anaerobic digesters. Transactions of the ASAE 27: 1871 - 1876.
122. Fischmann P. (2012) Consultants Ltd. Enhancement and treatment of digestates from anaerobic digestion: 1 - 32.
123. Fitamo T., Boldrin A., Boe K., Angelidaki I., Scheutz C. (2016) Co-digestion of food and garden waste with mixed sludge from wastewater treatment in continuously stirred tank reactors. Bioresour. Technol. 206: 245 - 254.
124. Franchino M., Tigini V., Varese G. C., Mussat Sartor R., Bona F. (2016) Microalgae treatment removes nutrients and reduces ecotoxicity of diluted piggery digestate. Sci. Total Environ. 569: 40 - 45.
125. Frigon J. C., Guiot S. R. (2010) Biomethane production from starch and lignocellulosic crops: A comparative review. Biofuels Bioprod. Biorefining 4: 447 - 458.
126. Frischmann A. (2012) Enhancement and treatment of digestates from anaerobic digestion : A review of enhancement techniques, processing options and novel digestate products. Waste and Resources Action Programme: 1 - 122.

127. Fuchs W., Drosig B. (2013) Assessment of the state of the art of technologies for the processing of digestate residue from anaerobic digesters. *Water Sci. Technol.* 67: 136 - 144.
128. Gaigne C., Le Gallo J., Larue S., Schmitt B. (2011) Does regulation of manure land application work against agglomeration economies? Theory and evidence from the French hog sector. *American Journal of Agricultural Economics* 94: 116 - 132.
129. Gaj R. (2013) Efektywne wykorzystanie składników mineralnych z nawozów we współczesnym rolnictwie. Centrum Doradztwa Rolniczego w Brwinowie Oddział w Poznaniu ISBN: 978-83-60232-52-1: 1 - 39.
130. Gajewska M., Obarska-Pempkowiak H. (2013) Multistage treatment wetland for treatment of reject waters from digested sludge dewatering. *Water Sci. Technol* 68(6): 1223 - 1232.
131. Gajewska M., Obarska-Pempkowiak H. (2011) The role of SSVF and SSHF beds in concentrated wastewater treatment, design recommendation. *Water Sci. Technol.* 64 (2): 431 -439.
132. Galbraith S. C., Schneider P. A. (2014) Modelling and simulation of inorganic precipitation with nucleation, crystal growth and aggregation: A new approach to an old method. *Chem. Eng. J.* 240: 124 - 132.
133. Ganesh R., Torrijos M., Sousbie P., Lugardon A., Steyer J. P., Delgenes J. P. (2014) Single-phase and two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable waste: comparison of start-up, reactor stability and process performance. *Waste Manage.* 34: 875 - 85.
134. Ganesh R., Torrijos M., Sousbie P., Steyer J. P., Lugardon A., Delgenes J. P. (2013) Anaerobic codigestion of solid waste: Effect of increasing organic loading rates and characterization of the solubilised organic matter. *Bioresour. Technol.* 130: 559 - 69.
135. Garcia M. C. et al. (2009) Enhanced solid-liquid separation of dairy manure with natural flocculants. *Bioresour. Technol.* 100(22): 5417 - 5423.
136. Gazda M., Rak A., Sudak M. (2012) Badania kofermentacji osadów ściekowych z tłuszczami odpadowymi w oczyszczalni ścieków w Brzegu. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich* 3, 49 - 90.
137. Ge X., Xu F., Li Y. (2016) Solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Recent progress and perspectives. *Bioresour. Technol.* 205: 239 - 249.
138. Genevini P.L., Adani F., Borio D., Tambone F. (1997) Heavy metal content in selected European commercial composts. *Compost Sci. Util.* 5(4): 31 - 39.
139. Georgacakis, D., Sievers, D.M. & Ianotti, E.L. (1992). Buffer stability in manure digesters. *Agricultural Wastes* 4(6): 427 - 441.
140. Gerritse R., Vriesema R. (1984) Phosphate distribution in animal waste slurries. *J. Agr. Sci.* 102(1): 159 - 161.
141. Ghisellini P., Cialani C., Ulgiati S. (2016) A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *J. Clean. Prod.* 114: 11 - 32.
142. Gioelli F., Dinuccio E., Balsari P. (2011) Residual biogas potential from the storage tanks of non separated digestate and digested liquid fraction. *Bioresour. Technol.* 102: 10248 - 51.

143. Girotto F., Alibardi L., Cossu R. (2015) Food waste generation and industrial uses : A review. *Waste Manage.* 45: 32 - 41.
144. Golterman H. L. (1996) Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods. *Hydrobiologia* 335: 87 - 95.
145. Gonet S., Smal H., Chojnicki J. (2015) Właściwości chemiczne gleb. W: Andrzej Mocek (red.): *Gleboznawstwo*, Wydawnictwo Naukowe PWN, ISBN 978-83-01-17944-6: 201 - 205.
146. Govasmark E., Ståb J., Holen B., Hoornstra D., Nesbakk T., Salkinoja-Salonen M. (2011) Chemical and microbiological hazards associated with recycling of anaerobic digested residue intended for agricultural use. *Waste Manage.* 31: 2577 - 2583.
147. Górecka D., Pospiech E. (2016) Zagospodarowanie ubocznych produktów przemysłu spożywczego. Wydawca: Polskie Towarzystwo Technologów Żywności Oddział Wielkopolski Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ISBN 978-83-7160-836-0: 1-136.
148. Gujarathi N. P., Haney B. J., Linden J. C. (2005) Phytoremediation potential of *Myriophyllum aquaticum* and *Pistia stratiotes* to modify antibiotic growth promoters, tetracycline, and oxytetracycline, in aqueous wastewater systems. *International Journal of Phytoremediation* 7(2): 99 - 112.
149. Güngör K., Jürgensen A., Karthikeyan K. G. (2007) Determination of phosphorus speciation in dairy manure using XRD and XANES Spectroscopy. *J. Environ. Qual.* 36: 1856 - 1863.
150. Güngör K., Karthikeyan K. G. (2005) Probable phosphorus solid phases and their stability in anaerobically digested dairy manure. *Transactions of the ASAE* 48: 1509 - 1520.
151. Güngör K., Karthikeyan K. G. (2008) Phosphorus forms and extractability in dairy manure: a case study for Wisconsin on farm anaerobic digesters. *Biores. Technol.* 99: 425 - 436.
152. Hadin A., Eriksson O. (2016) Horse manure as feedstock for anaerobic digestion. *Waste Manage.* 56: 506 - 518.
153. Halder P. K., Paul N., Joardder M. U. H., Khan M. Z. H., Sarker M. (2016) Feasibility analysis of implementing anaerobic digestion as a potential energy source in Bangladesh. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 65: 124 -134.
154. Hallbar Consulting (2015) Evaluation of nutrient recovery technologies for dairy manure and digestate: 1 - 26.
155. Hanc A., Vasak F. (2015) Processing separated digestate by vermicomposting technology using earthworms of the genus *Eisenia*. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12: 1183 - 1190.
156. Hanhoun M., Montastruc L., Azzaro P. C., Biscans B., Freche M., Pibouleau L. (2013) Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of struvite using a thermodynamic modeling approach. *Chem. Eng. J.* 215/216: 903 - 912.
157. Hanhoun M., Montastruc L., Azzaro-Pantel C., Biscans B., Frèche M., Pibouleau L. (2011) Temperature impact assessment on struvite solubility product: A thermodynamic modeling approach. *Chem. Eng. J.* 167: 50 - 58.

158. Hao X., Wang C. C., Lan L., van Loosdrecht M. C. M. (2008) Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+} . *Water Sci. Technol.* 58: 1687 - 1692.
159. Hao X., Wang C., van Loosdrecht M. C. M., Hu Y. (2013) Looking beyond struvite for P-recovery. *Environ. Sci. Technol.* 47: 4965 - 4966.
160. Harris W. G. et al. (2008) Bench-scale recovery of phosphorus from flushed dairy manure wastewater. *Bioresour. Technol.* 99(8): 3036 - 3043.
161. He G. X., He L.H., Zhao Z. W., Chen X. Y., Gao L. L., Liu X. H. (2013) Thermodynamic study on phosphorus removal from tungstate solution via magnesium salt precipitation method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23: 3440 - 3447.
162. He Z. W., Liu W. Z., Wang L., Tang C. C., Guo Z. C., Yang C. X., Wang A. J. (2016) Clarification of phosphorus fractions and phosphorus release enhancement mechanism related to pH during waste activated sludge treatment. *Bioresour. Technol.* 222: 217 - 225.
163. He Z., Tang C., Wang L., Guo Z., Zhou A., Sun D., Liu W., Wang A. (2017) Transformation and release of phosphorus from waste activated sludge upon combined acid/alkaline treatment. *RSC Adv.* 7: 335 - 340.
164. Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Kosiorowski B. (1999) Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Wyd.: Arkady, Warszawa.
165. Hermassi M., Dosta J., Valderrama C., Licon E., Moreno N., Querol X., Batis N. H., Cortina J. L. (2018) Simultaneous ammonium and phosphate recovery and stabilization from urban sewage sludge anaerobic digestates using reactive sorbents. *Sci. Total Environ.* 630: 781 - 789.
166. Herrmann C., Kalita N., Wall D., Xia A., Murphy J. D. (2016) Optimised biogas production from microalgae through co-digestion with carbon-rich co-substrates. *Bioresour. Technol.* 214: 328 - 337.
167. Hjorth M., Christensen K. V., Christensen M. L., Sommer S. G. (2010) Solid-liquid separation of animal slurry in theory and practice : A review. *Agron. Sustain. Dev.* 30: 153 - 180.
168. Hu Y., Pang Y., Yuan H., Zou D., Liu Y., Zhu B., Chufo W. A., Jaffar M., Li X. (2015) Promoting anaerobic biogasification of corn stover through biological pretreatment by liquid fraction of digestate (LFD) *Bioresour. Technol.* 175: 167 - 173.
169. Hu Z. R., Wentzel M. C., Ekama, G. A. (2002) The significance of denitrifying polyphosphate accumulating organisms in biological nutrient removal activated sludge systems. *Wat. Sci. Tech.* 46 (1-2): 129 - 138.
170. Huang H., Xiao D., Liu J., Hou L., Ding L. (2015) Recovery and removal of nutrients from swine wastewater by using a novel integrated reactor for struvite decomposition and recycling. *Sci. Rep.* 5: 1100 - 1111.
171. Huang H., Xu C., Zhang W. (2011) Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. *Bioresour. Technol.* 102: 2523 - 2528.
172. Huang H., Yang J., Li D. (2014) Recovery and removal of ammonia-nitrogen and phosphate from swine wastewater by internal recycling of struvite chlorination product. *Bioresour. Technol.* 172: 253 - 259.

173. Huang W. (2015) Phosphorus species, distribution and bio-availability in sewage sludge and aerobic granular sludge. University of Tsukuba, 1 - 86.
174. Huchzermeier M. P., Tao W. D. (2012) Overcoming challenges to struvite recovery from anaerobically digested dairy manure. *Water Environment Research* 84(1): 34 - 41.
175. Hutnik N., Kozik A., Mazienczuk A., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A. (2013a) Phosphates (V) recovery from phosphorus mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process. *Water Res.* 47: 3635 - 3643.
176. Hutnik N., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A. (2011) Continuous reaction crystallization of struvite from phosphate(V) solutions containing calcium ions. *Cryst. Res. Technol.* 46: 443 - 449.
177. Hutnik N., Wierzbowska B., Piotrowski K., Matynia A. (2013b) Continuous reaction crystallization of struvite from solution containing phosphate (V) and nitrate (V) ions. *Online J. Sci. Technol.* 3: 58 - 66.
178. Iacovidou E., Vlachopoulou M., Mallapaty S., Ohandja D. G., Gronow J., Voulvoulis N. (2013) Anaerobic digestion in municipal solid Waste Manage.: part of an integrated, holistic and sustainable solution. *Waste Manage.* 33: 1035 - 1046.
179. Jaffer Y., Clark T. A., Pearce P., Parsons S. A. (2002) Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Res.* 36 (7): 1834 - 1842.
180. Jankowska E., Sahub A. K., Oleskowicz-Popiel P. (2017) Biogas from microalgae: Review on microalgae's cultivation, harvesting and pretreatment for anaerobic digestion. *Renew. Sust. Enger. Rev.* 75: 692 - 709.
181. Jimenez-Perez M. et al. (2004) Growth and nutrient removal in free and immobilized planktonic green algae isolated from pig manure. *Enzyme and Microbial Technology* 34(5): 392 - 398.
182. Jørgensen K., Stoumann-Jensen L. (2009) Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies. *Bioresour. Technol.* 100: 3088 - 3096.
183. Jung H., Kim J., Lee C. (2016) Continuous anaerobic co-digestion of Ulva biomass and cheese whey at varying substrate mixing ratios: Different responses in two reactors with different operating regimes. *Bioresour. Technol.* 221: 366 - 374.
184. Kabbe C. (2013) The limited resources of phosphorus and how to close the phosphorus cycle. In *Factor X. Re-source-Designing the Recycling Society*, ed. M. Angrich, A. Burger, H. Lehmann, Springer: 1 - 267.
185. Kabbe C., Remy C., Kraus F. (2015) Review of promising methods for phosphorus recovery and recycling from wastewater. *Proceedings International Fertiliser Society* 763, ISBN 978-0-85310-400-1.
186. Kabdasli I., Parsons S. A., Tunay O. (2004) Effect of major ions on struvite crystallization. In: *Proceedings of the International Conference on Struvite: Its role in phosphorus recovery and reuse*. Cranfield, UK.
187. Kabdasli I., Parsons S.A., Tunay O. (2006) Effect of major ions on induction time of struvite precipitation. *Croatica Chemica Acta* 79: 243 - 251.
188. Kacprzak M. (2007) *Wspomaganie procesów remediacji gleb zdegradowanych*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, ISBN 978-83-7193-346-2: 1- 44.

189. Kafle G. K., Chen L. (2016) Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of biochemical methane potential (BMP) using different statistical models. *Waste. Manag.* 48: 492 - 502.
190. Kalembasa S., Chromiński P. (2002) Zawartość składników nawozowych w żytnim i ziemniaczanym wywarze gorzelnianym. *Roczniki Gleboznawcze* 3(4): 113 - 119.
191. Karczewska A. (2008) Ocena możliwości zastosowania metody wspomaganiej fitoekstrakcji do rekultywacji gleb zanieczyszczonych emisjami hutnictwa miedzi. *Wrocław Zante*: 26 - 33.
192. Katakis S., West H., Clarke M., Baruah D.C. (2016) Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential. *Resour. Conserv. Recy.* 107: 142 - 156.
193. Kebede-Westhead E., Pizarro C., Mulbry W. W. (2004) Treatment of dairy manure effluent using freshwater algae: elemental composition of algal biomass at different manure loading rates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52(24): 7293 - 7296.
194. Kebede-Westhead E., Pizarro C., Mulbry W. W. (2006) Treatment of swine manure effluent using freshwater algae: production, nutrient recovery, and elemental composition of algal biomass at four effluent loading rates. *Journal of Applied Phycology* 18(1): 41 - 46.
195. Kern-Jespersen J. P., Henze M. (1993) Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions. *Wat. Res.* 27: 617 - 624.
196. Khalid A., Arshad M., Anjum M., Mahmood T., Dawson L. (2011) The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Manage.*, 31: 1737 - 1744.
197. Kim B. U., Lee W. H., Lee H. J., Rim J. M. (2004) Ammonium nitrogen removal from slurry-type swine wastewater by pretreatment using struvite crystallization for nitrogen control of anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 49: 215 - 222.
198. Kim D., Ryu H.D., Kim M.S., Kim J., Lee S.I. (2007) Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 146: 81 - 85.
199. Kim J., Kim H., Baek G., Lee C. (2016) Anaerobic co-digestion of spent coffee grounds with different waste feedstocks for biogas production, *Waste Manage.* 60: 322 - 328.
200. Kirchmann H., Bernal M.P. (1997) Organic waste treatment and C stabilization efficiency. *Soil Biology and Biochemistry*, 29(11/12): 1747 - 1753.
201. Klimiuk E., Łebkowska M. (2003) *Biotechnologia w ochronie środowiska. Wydawnictwo Naukowe PWN*: 43 - 55.
202. Knuteson S., Whitwell T., Klaine S. (2002) Influence of plant age and size on simazine toxicity and uptake. *J. Environ. Qual.* 31(6): 2096 - 2103.
203. Konwencja o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego, sporządzona w Helsinkach dnia 9 kwietnia 1992 r. (Dz.U. 2000 nr 28 poz. 346)
204. Korol J. (2016) Ocena śladów środowiskowych na przykładzie biokompozytów i tworzyw polimerowych. Główny Instytut Górnictwa, Katowice.
205. Koronacki J., Mielniczuk J. (2001) *Statystyka dla studentów kierunków technicznych i przyrodniczych. Wyd. Naukowo-Techniczne*: 1 - 491.

206. Koszel M., Lorencowicz E. (2015) Agricultural use of biogas digestate as a replacement fertilizer. *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 7: 119- 124.
207. Kowalczyk-Juśko A. (2013) Biogazownie szansą dla rolnictwa i środowiska. Wyd.: Fundacja na rzecz Rozwoju Polskiego Rolnictwa. ISBN: 978-83-937363-0-0.
208. Kowalczyk-Juśko A., Szymańska M. (2015) Poferment nawozem dla rolnictwa. Wyd.: Fundacja na Rzecz Rozwoju Polskiego Rolnictwa: 1 - 62.
209. Kowalski Z., Wzorek Z., Krupa-Żuczek K., Konopka M., Sobczak A. (2008) The possibilities of obtaining hydroxyapatite from meat industry. *Mol. Cryst. Liq. Cryst* 486: 282 - 290.
210. Kozik A., Hutnik N., Matynia A., Gluzinska J., Piotrowski K. (2011) Recovery of phosphate (V) ions from liquid waste solutions containing organic impurities. *Chemik* 65: 675 - 686.
211. Kratzeisen M., Starcevic N., Martinov M., Maurer C., Müller J. (2010) Applicability of biogas digestate as solid fuel. *Fuel* 89: 2544 - 2548.
212. Krawczyk W., Walczak J., Paraponiak P. (2017) Kompleksowe oddziaływanie nawozów naturalnych na środowisko glebowe i wodne. Opracowanie monograficzne „Aktualny stan problematyki ochrony środowiska i zmian klimatu w sektorze rolnictwa” ISBN: 978-83-7607-251-7: 45 - 65.
213. Kruse J., Negassa W., Appathurai N., Zuin L., Leinweber P. (2010) Phosphorus speciation in sequentially extracted agro-industrial by-products: Evidence from X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *J. Environ. Qual.* 39: 2179 - 2184.
214. Kuo S., Hummel R. L., Jellum E. J., Winters D. (1999) Solubility and leachability of fishwaste compost phosphorus in soilless growing media. *J. Environ. Qual.* 28, 164 - 169.
215. Kuusik A., Pachel K., Kuusik A., Loigu E. (2017) Possible agricultural use of digestate. *Ecol. Eng. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences* 66(1): 64 - 74.
216. Lalak J., Kasprzycka A., Murat A., Paprota E. M., Tys J. (2014) Obróbka wstępna biomasy bogatej w lignocelulozę w celu zwiększenia wydajności fermentacji metanowej. *Acta Agrophysica* 21(1): 51 - 62.
217. Laridi R., Auclair J. C., Benmoussa H. (2004) Laboratory and pilot-scale phosphate and ammonium removal by controlled struvite precipitation following coagulation and flocculation of swine wastewater. In: *International Conference on Struvite: its role in phosphorus recovery and reuse*. Cranfield University, UK.
218. Latosińska J. (2014) Analiza mobilności metali ciężkich z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Olsztynie i Sitkówce-Nowiny. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 7(2): 243 - 253.
219. Le Corre K. S., Jones E. V., Hobbs P., Parsons S. A. (2009) Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization : A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 39: 433 - 477.
220. Le Corre K. S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Jefferson B., Parsons S. A. (2007) Agglomeration of struvite crystals. *Water Res.* 41: 419 - 425.
221. Le Corre K. S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S. A. (2005) Impact of calcium on struvite crystals size, shape and purity. *J. Cryst. Growth* 283: 514 - 522.

222. Ledda C., Schievano A., Scaglia B., Rossoni M., Ación Fernández F. G., Adani, F. (2016) Integration of microalgae production with anaerobic digestion of dairy cattle manure: an overall mass and energy balance of the process. *J. Clean. Prod.* 112: 103 - 112.
223. Lee S. et al. (2003) Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere* 51(4): 265 - 271.
224. Levine R. B., Costanza-Robinson M. S., Spatafora. G.A. (2011) *Neochloris oleoabundans* grown on anaerobically digested dairy manure for concomitant nutrient removal and biodiesel feedstock production. *Biomass Bioenerg.* 35(1): 40 - 49.
225. LfL-Raport (2017) *Okologischen Landbau und Bodenschutz* (ed): Einsatz von Garresten aus der Biogasproduktion als Düngemittel.
226. Li B., Brett M. T. (2013) The influence of dissolved phosphorus molecular form on recalcitrance and bioavailability. *Environ. Pollut.* 182: 37 - 44.
227. Li B., Brett M. T. (2015) The relationship between operational and bioavailable phosphorus fractions in effluents from advanced nutrient removal systems. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12: 3317 - 3328.
228. Li C., Strömberg S., Liu G., Nges I.A., Liu J. (2017) Assessment of regional biomass as co substrate in the anaerobic digestion of chicken manure: Impact of co-digestion with chicken processing waste, seagrass and Miscanthus. *Biochem. Eng. J.* 118: 1 - 10.
229. Li D., Liu S., Mi L., Li Z., Yuan Y., Yan Z., Liu X. (2015a) Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and cow manure. *Bioresour. Technol.* 189: 319 - 326.
230. Li D., Liu S., Mi L., Li Z., Yuan Y., Yan Z., Liu X. (2015b) Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and pig manure. *Bioresour. Technol.* 187: 120 - 127.
231. Li K., Liu R., Sun C. (2015) Comparison of anaerobic digestion characteristics and kinetics of four livestock manures with different substrate concentrations. *Bioresour. Technol.* 198: 133 -40.
232. Li X., Guo J., Dong R., Ahring B. K., Zhang W. (2016) Properties of plant nutrient: Comparison of two nutrient recovery techniques using liquid fraction of digestate from anaerobic digester treating pig manure. *Sci. Total Environ.* 544: 774 - 781.
233. Li Y., Li Y., Zhang D., Li G., Lu J., Li S. (2016) Solid state anaerobic co-digestion of tomato residues with dairy manure and corn stover for biogas production. *Bioresour. Technol.* 217: 50 -55.
234. Lieder M., Rashid A. (2016) Towards circular economy implementation: a comprehensive review in context of manufacturing industry. *J. Clean. Prod.* 115: 36 - 51.
235. Limoli A., Langone M., Andreottola G. (2016) Ammonia removal from raw manure digestate by means of a turbulent mixing stripping process. *J. Environ. Manage.* 176: 1 - 10.
236. Lin C. S. K., Pfaltzgraff L. A., Herrero-Davila L., Mubofu E. B., Abderrahim S., Clark, J. H., Koutinas A. A., Kopsahelis N., Stamatelatu K., Dickson F., Thankappan S., Mohamed Z., Brocklesby R., Luque R. (2013) Food waste as a valuable resource for the

- production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. *Energy Environ. Sci.* 6: 426 - 464.
237. Lin H., Gan J., Rajendran A., Rodrigues-Reis C. E., Hu B. (2015) Phosphorus removal and recovery from digestate after biogas production. Chapter from the book *Biofuels - Status and Perspective*: 517 - 546.
238. Linderholm S. (2012) Life cycle assessment of phosphorus alternatives for Swedish agriculture. *Resources, Conservation and Recycling* 66: 27 - 39.
239. Liu L., Zhang T., Wan H., Chen Y., Wang X., Yang G., Ren G. (2015) Anaerobic co-digestion of animal manure and wheat straw for optimized biogas production by the addition of magnetite and zeolite. *Energy Convers. Manag.* 97: 132 - 139.
240. Loria E. R., Sawyer J. E. (2005) Extractable soil phosphorus and inorganic nitrogen following application of raw and anaerobically digested swine manure. *Agron.* 97: 879 - 885.
241. Lukehurst C. T., Frost P., Al Seadi T. (2010) Utilisation of digestate from biogas plants as biofertiliser. *IEA Bioenergy*.
242. Łomnicki A. (2018) *Wprowadzenie do statystyki dla przyrodników*. Wydawnictwo Naukowe PWN: 1 - 282.
243. Madsen M., Holm-Nielsen J. B., Esbensen K. H. (2011) Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15: 3141 - 3155.
244. Magrel L., Boruszko D. (1995) Rolnicze wykorzystanie gnojowicy na przykładzie wybranych ferm tuczu trzody chlewnej. *Oczyszczalnie ścieków - nowe trendy, modernizacja istniejących oczyszczalni i gospodarka osadów*. Fundacja Ekonomistów Środowiska i Zasobów Naturalnych, Rajgród: 399 - 404.
245. Magrí A et al. (2018) Research trends on nutrient management from digestates assessed using a bibliometric approach. *Front. Sustain. Food Syst.* 2: 1 - 40.
246. Magrí A., Béline F., Dabert P. (2013) Feasibility and interest of the anammox process as treatment alternative for anaerobic digester supernatants in manure processing - An overview. *J. Environ. Manage.* 131: 170 - 184.
247. Magrí A., Giovannini F., Connan R., Bridoux G., Béline F. (2017) Nutrient management from biogas digester effluents: a bibliometric-based analysis of publications and patents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14: 1739 - 1756.
248. Magrí A., Teira-Esmatges M. R. (2015) Assessment of a composting process for the treatment of beef cattle manure. *J. Environ. Sci. Health B Pestic. Contam. Agric. Wastes* 50: 430 - 438.
249. Makádi M., Tomócsik A., Orosz, V. (2012) Digestate: a new nutrient source : A review. In *Biogas* (Kumar S., ed.), *InTech*: 295 - 310.
250. Malamis S., Katsou E., Di Fabio S., Bolzonella D., Fatone F. (2014) Biological nutrients removal from the supernatant originating from the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. *Crit. Rev. Biotechnol.* 34: 244 - 257.
251. Malayil S., Chanakya H. N., Ashwath R. (2016) Biogas digester liquid - a nutrient supplement for mushroom cultivation. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 6: 24 - 31.

252. Mao C., Feng Y., Wang X., Ren G. (2015) Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 45: 540 - 555.
253. Marcato C. E., Pinelli E., Pouech P., Winterton P., Guisresse M. (2008) Particle size and metal distributions in anaerobically digested pig slurry. *Biores. Technol.* 99: 2340 - 2348.
254. Martí N., Pastor L., Bouzas A., Ferrer J., Seco A. (2010) Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. *Water Res.* 44: 2371 - 2379.
255. Massara T. M., Malamis S., Guisasaola A., Baeza J. A., Noutsopoulos C., Katsou E. (2017) A review on nitrous oxide (N₂O) emissions during biological nutrient removal from municipal wastewater and sludge reject water. *Sci. Total Environ.* 596/597: 106 - 123.
256. Massé D. I., Croteau F., Masse L. (2007) The fate of crop nutrients during digestion of swine manure in psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors. *Bioresour. Technol.* 98(15): 2819 - 2823.
257. Massé D. I., Talbot G., Gilbert Y. (2011) On farm biogas production: a method to reduce GHG emissions and develop more sustainable livestock operations. *Anim. Feed Sci. Technol.* 166/167: 436 - 445.
258. Massey M. et al. (2007) Struvite production from dairy wastewater and its potential as a fertilizer for organic production in calcareous soils. In: *International Symposium on Air Quality and Waste Manage. for Agriculture. CD-Rom Proceedings of the 16–19 September 2007, Conference (Broomfield, Colorado), USA. ASABE Publication.*
259. Mata-Alvarez J., Dosta J., Romero-Güiza M. S., Fonoll X., Peces M., Astals S. (2014) A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36: 412 - 427.
260. Matsumiya Y., Yamasita T., Nawamura Y. (2000) Phosphorous removal from sidestreams by crystallisation of magnesium–ammonium–phosphate using seawater. *J. CIWEM* 14: 291 - 296.
261. Matynia A., Koralewska J., Wierzbowska B., Piotrowski K. (2006) The influence of process parameters on struvite continuous crystallization kinetics. *Chemical Engineering Communications* 193: 160 - 176.
262. Mayer B. K., Baker L. A., Boyer T. H., Drechsel P., Gifford M., Hanjra M. A., Parameswaran P., Stoltzfus J., Westerhoff P., Rittmann B. E. (2016) Total value of phosphorus recovery : A review. *Environ. Sci. Technol.* 50: 6606 - 6620.
263. McCave I. N., Syvitski P. M. (1991) Principles and methods of geological particle size analysis. *Principles, methods and application of particle size analysis.* Cambridge University Press.
264. McKelvie, I. D. (2005) Separation, preconcentration and speciation of organic phosphorus in environmental samples. *Organic phosphorus in the Environment:* 1 - 20.
265. Meers E. et al. (2006) Physico-chemical P removal from the liquid fraction of pig manure as an intermediary step in manure processing. *Water, Air, and Soil Pollution* 169(1-4): 317 - 330.
266. Mehta C. M., Batstone D. J. (2013) Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization. *Water Res.* 47: 2890 - 2900.

267. Mehta C. M., Khunjar W. O., Nguyen V., Tait S., Batstone D. J. (2015) Technologies to recover nutrients from waste streams: a critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45: 385 - 427.
268. Meixner K., Fuchs W., Valkova T., Svardal K., Loderer C., Neureiter M., Bochmann G., Drosig B. (2015) Effect of precipitating agents on centrifugation and ultrafiltration performance of thin stillage digestate. *Sep. Purif. Technol.* 145: 154 - 160.
269. Menardo S., Gioelli F., Balsari P. (2011) The methane yield of digestate: effect of organic loading rate, hydraulic retention time, and plant feeding. *Bioresour. Technol.* 102: 2348 - 2351.
270. Meyer G., Frossard E., Mäder P., Nanzer S. Randall D. G., Udert K. M., Oberson A. (2018) Water soluble phosphate fertilizers for crops grown in calcareous soils - an outdated paradigm for recycled phosphorus fertilizers? *Plant. Soil.* 424: 367 - 388.
271. Miah M. R., Rahman A. K. M. L., Akanda M. R., Pulak A., Rouf M. A. (2016) Production of biogas from poultry litter mixed with the co-substrate cow dung. *J. Taibah Univ. Sci.* 10: 497 - 504.
272. Miksch K., Sikora J. (2010) *Biotechnologia ścieków*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 1 - 237.
273. Miles A., Ellis T. G. (2001) Struvite precipitation potential for nutrient recovery from anaerobically treated wastes. *Water Sci. Technol.* 43(11): 259 - 266.
274. Mirabella N., Castellani V., Sala S. (2014) Current options for the valorization of food manufacturing waste : A review. *J. Clean. Prod.* 65: 28 - 41.
275. Moerman W., Carballa M., Vandekerckhove A., Derycke D., Verstraete W. (2009) Phosphate removal in agro-industry: Pilot- and full-scale operational considerations of struvite crystallization. *Water Res.* 43: 1887 - 1892.
276. Møller H. B., Lund I., Sommer S. G. (2000) Solid-liquid separation of livestock slurry: efficiency and cost. *Bioresour. Technol.* 74: 223 - 229.
277. Møller H. B., Sommer S. G., Ahring B. K. (2002) Separation efficiency and particle size distribution in relation to manure type and storage conditions. *Bioresour. Technol.* 85: 189 - 196.
278. Möller K. (2015) Effect of anaerobic digestion on solid carbon and nitrogen turnover, N emissions and soil biological activity. *Agronomy for Sustainable Development* 35: 1021 - 1041.
279. Möller K. (2016) Assessment of alternative phosphorus fertilizers for organic farming: Compost and digestates from urban organic wastes. ISBN-PDF 978-3-03736-314-0: 1 - 12.
280. Möller K., Müller T. (2012) Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth : A review. *Eng. Life Sci.* 12(3): 242 - 257.
281. Möller K., Schulz, R., Müller T. (2010) Substrate inputs, nutrient flows and nitrogen loss of two centralized biogas plants in southern Germany. *Nutr. Cycl. Agroecosys.* 87: 307 - 325.
282. Moller K., Stinner W. (2010) Effects of organic wastes digestion for biogas production on mineral nutrient availability of biogas effluents. *Nutr. Cycl. Agroecosys.* 87: 395 - 413.

283. Moller K., Stinner W., Deuker A., Leithold G. (2008) Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on nitrogen cycle and crop yield in mixed organic dairy farming systems. *Nutr. Cycl. Agroecosys.* 65: 209 - 232.
284. Monfet E., Aubry G., Avalos Ramirez A. (2018) Nutrient removal and recovery from digestate: a review of the technology. *Biofuels* 9: 247 - 262.
285. Monlau F., Barakat A., Trably E., Dumas C., Steyer J.-P., Carrère H. (2013) Lignocellulosic materials into biohydrogen and biomethane: Impact of structural features and pretreatment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43: 260 - 322.
286. Monlau F., Sambusiti C., Antoniou N., Zabaniotou A., Solhy A., Barakat A. (2015a) Pyrochars from bioenergy residue as novel bio-adsorbents for lignocellulosic hydrolysate detoxification. *Bioresour. Technol.* 187: 379 - 386.
287. Monlau F., Sambusiti C., Ficara E., Aboulkas A., Barakat A., Carrère H. (2015b) New opportunities for agricultural digestate valorization: current situation and perspectives. *Energy Environ. Sci.* 8: 2600 - 2621.
288. Moody L. B., Burns R. T., Stalder K. J., (2009) Effect of anaerobic digestion on manure characteristics for phosphorus precipitation from swine waste. *App. Eng. Agric.* 25: 97 - 102.
289. Morse G. et al. (1998) Review: phosphorus removal and recovery technologies. *Sci. Total Environ.* 212(1): 69 - 81.
290. Moulessehoul A., Gallart-Mateu D., Harrache D., Djaroud S., de la Guardia M., Kameche M. (2017) Conductimetric study of struvite crystallization in water as a function of pH. *Journal of Crystal Growth* 471: 42 - 52.
291. Muhmood A., Wu S., Lu J., Ajmal Z., Luo H., Dong R. (2018) Nutrient recovery from anaerobically digested chicken slurry via struvite: Performance optimization and interactions with heavy metals and pathogens. *Sci. Total Environ.* 635: 1 - 9.
292. Munch E. V., Barr K. (2001) Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Res.* 35 (1): 151 - 159.
293. Musvoto E. V., Wentzel M. C., Ekama G.A. (2000) Integrated chemical-physical processes modelling-II. simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants. *Wat. Res.* 34: 1857 - 1867.
294. Negrea A., Lupa L., Negrea P., Ciopec M., Muntean C. (2010) Simultaneous removal of ammonium and phosphate ions from wastewaters and characterization of the resulting product. *Chem. Bull. Politechnica Univ. (Timisoara), Ser. Chem. Environ. Eng.* 55 (69): 136 - 142.
295. Nelson N. O., Mikkelsen R. L., Hesterberg D. L. (2003) Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. *Bioresour. Technol.* 89: 229 - 236.
296. Nicholson F. A., Humphries S., Anthony S. G., Smith S. R., Chadwick D., Chambers B. J. (2012) A software tool for estimating the capacity of agricultural land in England and Wales for recycling organic materials (ALOWANCE) *Soil Use and Management* 28: 307 - 317.
297. Nie H., Jacobi H. F., Strach K., Xu C., Zhou H., Liebetrau J. (2015) Mono-fermentation of chicken manure: Ammonia inhibition and recirculation of the digestate. *Bioresour. Technol.* 178: 238 - 246.

298. Niemiec W. (1995) Ekologiczne użyczenia odpadów zwierzęcych w gospodarstwach górskich. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Kraków: 1 - 66.
299. Niu Q., Takemura Y., Kubota K., Li Y. Y. (2015) Comparing mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of chicken manure: Microbial community dynamics and process resilience. *Waste Manage.* 43: 114 - 122.
300. Nkoa R. (2014) Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: a review. *Agronomy for Sustainable Development* 34: 473 - 492.
301. Obaja D., Macé S., Costa J., Sans C., Mata-Alvarez, J. (2003) Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing batch reactor. *Bioresour. Technol.* 87: 103 - 111.
302. Obaja D., Mace S., Mata-Alvarez J. (2005) Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater. *Bioresour. Technol.* 96(1): 7 - 14.
303. Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E. (2010) Hydrofitowe oczyszczanie wód i ścieków. Wydawnictwo Naukowe PWN: 1 - 307.
304. Ogejo J. A. et al. (2008) Enhanced biological phosphorus removal for liquid dairy manure. In: ASABE Annual International Meeting. Providence, Rhode Island.
305. Ohlinger K. N., Young T. M., Schroeder E. D. (2000) Postdigestion struvite precipitation using a fluidized bed reactor. *J. Environ. Eng.* 126: 361 - 368.
306. Ortner M., Rameder M., Rachbauer L., Bochmann G., Fuchs W. (2015) Bioavailability of essential trace elements and their impact on anaerobic digestion of slaughterhouse waste. *Biochem. Eng. J.* 99: 107 - 113.
307. Paavola T., Rintala J. (2008) Effects of storage on characteristics and hygienic quality of digestates from four co-digestion concepts of manure and biowaste. *Bioresour. Technol.* 99: 7041 - 7050.
308. Padmavathiamma P. K., Li L. Y. (2007) Phytoremediation technology: hyper-accumulation metals in plants. *Water, Air, and Soil Pollution* 184(1-4): 105 - 126.
309. Pagliari P. H. (2014) Variety and solubility of phosphorus forms in animal manure and their effects on soil test phosphorus, in applied manure and nutrient chemistry for sustainable agriculture and environment. Springer Verlag: 141 - 161.
310. Pagliari P. H., Laboski C.A.M (2012) Investigation of the inorganic and organic phosphorus forms in animal manure. *J. Environ. Qual.* 41(3): 901 - 910.
311. Palige J., Roubinek O., Wawryniuk K., Modzelewski Ł., Jakowiuk A., Dobrowolski A., Drewniak Ł., Ciężkowska M. (2014) Badania procesu fermentacji metanowej z wykorzystaniem metod radioizotopowych i technik gamma skaningu. *Inż. Ap. Chem.* 53(4): 280 - 281.
312. Pardo P., Lopez F. F., Rauret G. (2003) Relationships between phosphorus fractionation and major components in sediments using the SMT harmonized extraction procedure. *Anal. Bioanal. Chem.* 376: 248 - 254.
313. Pardo P., López -Sánchez J. F., Rauret G. (1998) Characterization, validation and comparison of three methods for the extraction of phosphate from sediments. *Analytika Chimica Acta* 376: 183 - 195.

314. Pastor L., Mangin D., Barat R., Seco A. (2008a) A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: conditions influencing the process. *Bioresour. Technol.* 99(14): 6285 - 6291.
315. Pastor L., Mangin D., Ferrer J., Seco A. (2010) Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bioresour. Technol.* 101: 118 - 125.
316. Pastor L., Marti N., Bouzas A., Seco A. (2008b) Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants. *Bioresour. Technol.* 99: 4817 - 4824.
317. Pawłowski A. (2009) Sustainable energy as a sine qua non condition for the achievement of sustainable development. *Problems of Sustainable Development* 4/2: 9 - 12.
318. Pawłowski A. (2013) Sustainable Development and Globalization. *Problems of Sustainable Development* 8/2: 5 - 16.
319. Pedrazzi S., Allesina G., Belló T., Rinaldini C. A., Tartarini P. (2015) Digestate as bio-fuel in domestic furnaces. *Fuel Process. Technol.* 130: 172 - 178.
320. Peng X., Nges I. A., Liu J. (2016) Improving methane production from wheat straw by digestate liquor recirculation in continuous stirred tank processes. *Renew. Energy* 85: 12 - 18.
321. Penuelas J., Poulter B., Sardans J., Ciais P., van der Velde M., Bopp L., Boucher O., Godderis Y. (2013) Human-induced nitrogen - phosphorus imbalances alter natural and managed ecosystems across the globe. *Nature Communications* 4: 2934 - 2940.
322. Perazzolo F., Mattachini G., Tambone F., Misselbrook T., Provolo G. (2015) Effect of mechanical separation on emissions during storage of two anaerobically codigested animal slurries. *Agric. Ecosyst. Environ.* 207: 1 - 9.
323. Petersen S. O., Sommer S. G., Be'line F., Burton C., Dach J., Dourmad J. Y., Leip A., Misselbrook T. (2007) Recycling of livestock manure in a whole-farm perspective. *Livestock Science* 112: 180 - 191.
324. Pfundtner E. (2002) Limits and merits of sludge utilisation - land application. *Conference Proceedings of Impacts of Waste Management. Legislation on Biogas Technology.* Tulln: 1 - 10.
325. Ping Q., Li Y., Wu X., Yang L., Wang L. (2016) Characterization of morphology and component of struvite pellets crystallized from sludge dewatering liquor: Effects of total suspended solid and phosphate concentrations. *J. Hazard. Mater.* 310: 261 - 269.
326. Pisano U., Lange L. K., Lepuschitz K., Berger G. (2015) The role of stakeholder participation in European sustainable development policies and strategies, *ESDN Quarterly Report, Vienna 2015*: 1 - 20.
327. Pokhrel S. P., Milke M.W., Bello-Mendoza R., Buitrón G., Thiele J. (2018) Use of solid phosphorus fractionation data to evaluate phosphorus release from waste activated sludge. *Waste Manage.* 76: 90 - 97.
328. Potsch E. M. (2005) Nutrient content of fermentation residues from agricultural biogas systems and their utilization on permanent grassland. *Final report*: 1 - 32.
329. Prajapati S. K., Kumar P., Malik A., Vijay V. K. (2014) Bioconversion of algae to methane and subsequent utilization of digestate for algae cultivation: a closed loop bioenergy generation process. *Bioresour. Technol.* 158: 174 - 180.

330. Psenner R., Puckso R., Sager M. (1984) Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten. *Arch. Hydrobiol./Suppl.* 70: 111 - 155.
331. Pysiak J., Prodan E. A., Samuskevich V. V., Pacewska B., Shkorik N. A. (1993) Thermal transformations of $\text{NH}_4\text{MIIPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (where MII is Mg, Mn, Co, Cu) *Thermochim. Acta* 222: 91 - 103.
332. Quintana M., Colmenarejo M. F., Barrera J., Sanchez E., Garcia G., Travieso L., Borja R. (2008) Removal of phosphorus through struvite precipitation using a by-product of magnesium oxide production (BMP): effect of the mode of BMP preparation. *Chem. Eng. J.* 136: 204 - 209.
333. Qureshi A. et al. (2006) Dairy manure treatment, digestion and nutrient recovery as a phosphate fertilizer. *Journal of Environmental Science and Health Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 41(7): 1221 - 1235.
334. Rahman M. M., Salleh M. A. M., Rashid U., Ahsan A., Hossain M. M., Ra C. S. (2014) Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization: a review. *Arabian Journal of Chemistry* 7: 139 - 155.
335. Ravikumar R. V., Chandrasekhar V., Krishna C. R., Reddy Y. P. (2010) X-ray powder diffraction, thermal analysis and IR studies of zinc ammonium phosphate hexahydrate. *Optoelectron. Adv. Mat.* 4 (2): 215 - 219.
336. Rehl T., Müller J. (2011) Life cycle assessment of biogas digestate processing technologies. *Resour. Conserv. Recycl.* 56: 92 - 104.
337. Risberg K., Cederlund H., Pell M., Arthurson V., Schnürer A. (2016) Comparative characterization of digestate versus pig slurry and cow manure - Chemical composition and effects on soil microbial activity. *Waste Manage.* 61: 529 - 538.
338. Rittmann B. E., Mayer B., Westerhoff P., Edwards M. (2011) Capturing the lost phosphorus: A review. *Chemosphere* 84: 846 - 853.
339. Riva C., Orzi V., Carozzi M., Acutis M., Boccasile G., Lonati S., Tambone F., D'Imporzano G., Adani F. (2016) Short-term experiments in using digestate products as substitutes for mineral (N) fertilizer: Agronomic performance, odours, and ammonia emission impacts. *Sci. Total Environ.* 547: 206 - 214.
340. Rodriguez M. E., del Puerto A. G. (2005) Separation of phosphorus from pig slurry using chemical additives. *Applied Engineering in Agriculture* 21(4): 739 - 742.
341. Rodriguez-Garcia G., Frison N., Vázquez-Padín J. R., Hospido A., Garrido J. M., Fatone F., Bolzonella D., Moreira M. T., Feijoo G. (2014) Life cycle assessment of nutrient removal technologies for the treatment of anaerobic digestion supernatant and its integration in a wastewater treatment plant. *Sci. Total Environ.* 490: 871 - 879.
342. Rollett A., Taylor M., Chambers B., Litterick A. (2015) *Guidance on Suitable Organic Material Applications for Land Restoration and Improvement: Final Report.*
343. Ronteltap M., Maurer M., Gujer W. (2007) The behavior of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine. *Water Res.* 41: 1859 - 1868.
344. Ronteltap M., Maurer M., Hausherr R., Gujer W. (2010) Struvite precipitation from urine-Influencing factors on particle size. *Water Res.* 44(6): 2038 - 2046.

345. Roschke M. (2003) Verwertung der Garruckstande, in: Ministerium für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung Landes Brandenburg (Ed.), Leitfaden Biogas, Potsdam, Germany: 29 - 33.
346. Roschke M., Plochl M. (2006) Eigenschaften und Zusammensetzung der Garreste. Biogas in der Landwirtschaft - Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg, Freising-Weihenstephan, Germany: 36 - 39.
347. Roy E. D. (2017) Phosphorus recovery and recycling with ecological engineering: A review. *Ecol. Eng.* 98: 213 – 227.
348. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 06 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. 2015 poz. 257)
349. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014, poz. 1800).
350. Salsabili A., Salleh M. A. M., Zohoori M. (2014) Evaluating the effects of operational parameters and conditions on struvite crystallization and precipitation with the focus on temperature. *Advances in Natural and Applied Sciences* 8(4): 175 - 179.
351. Sambusiti C., Monlau F., Barakat A. (2016) Bioethanol fermentation as alternative valorization route of agricultural digestate according to a biorefinery approach. *Bioresour. Technol.* 212: 289 - 295.
352. Sattari S. Z, Bouwman A. F, Giller K. E., Van Ittersum M. K. (2012) Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis puzzle. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109(16): 6348 - 6353.
353. Sawatdeenarunat C., Surendra K. C., Takara D., Oechsner H., Kumar Khanal S. (2014) Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities. *Bioresour. Technol.* 178: 178 - 186.
354. Scano E. A., Asquer C., Pistis A., Ortu L., Demontis V., Cocco D. (2014) Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant. *Energy Convers. Manage.* 77: 22 - 30.
355. Schuiling, R.D. Andrade A. (1999) Recovery of struvite from calf manure. *Env. Tech.*, 20: 765 - 768.
356. Schulze-Rettmer R. (1991) The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium ammonium phosphate. *Water Sci. Technol.* 23: 659 - 667.
357. Schoumans O. F., al Bouraoui F., Kabbe C., Oenema O., van Dijk K C. (2015) Phosphorus management in Europe in a changing world. *AMBIO* 44 (Suppl. 2), Springer: 180 - 192.
358. Schoumans O. F., Ehlert P., Regelink I., Nelemans I., Rulkens W. (2017) Chemical phosphorus recovery from animal manure and digestate. Laboratory and pilot experiments. Wageningen University, ISSN 1566-7197.
359. Schoumans O.F., Chardon W. J., Bechmann M., Gascuel-Odoux C., G. Kronvang H. B., Rubæk G. H., Ule'n B. (2014) Mitigation options to reduce phosphorus losses from the agricultural sector and improve surface water quality: A review. *The Sci. Total Environ.* 468/469: 1255 -1266.

360. Serna-Maza A., Heaven S., Banks C. J. (2014) Ammonia removal in food waste anaerobic digestion using a side-stream stripping process. *Bioresour. Technol.* 152: 307 - 315.
361. Seymour D. (2014) Can nutrient recovery be a financially sustainable development objective? Kennedy/Jenks Consultants.
362. Sharpley A. Moyer B. (2000) Phosphorus forms in manure and compost and their release during simulated rainfall. *J. Environ. Qual.* 29(5): 1462 - 1469.
363. Sheets J. P., Yang L., Ge X., Wang Z., Li Y. (2015) Beyond land application: Emerging technologies for the treatment and reuse of anaerobically digested agricultural and food waste. *Waste Manage.* 44: 94 - 115.
364. Shen F., Yuan H., Pang Y., Chen S., Zhu B., Zou D., Liu Y., Ma J., Yu L., Li X. (2013) Performances of anaerobic co-digestion of fruit & vegetable waste (FVW) and food waste (FW): single-phase vs. two-phase. *Bioresour. Technol.* 144: 80 - 85.
365. Sherman J. J., Van Horn H. H., Nordstedt R. A. (2000) Use of flocculants in dairy wastewaters to remove phosphorus. *Appl. Eng. Agric.* 16: 445 - 452.
366. Shilton A. N., Powell N., Guieysse B. (2012) Plant based phosphorus recovery from wastewater via algae and macrophytes. *Current Opinion in Biotechnology* 23(6): 884 - 889.
367. Shober A. L., Sims J. T. (2003) Phosphorus restrictions for land application of biosolids. *J. Environ. Qual.* 32: 1955 - 1964.
368. Sigurnjak I., Michels E., Crappé S., Buysens S., Tack F. M. G., Meers E. (2016) Utilization of derivatives from nutrient recovery processes as alternatives for fossil-based mineral fertilizers in commercial greenhouse production of *Lactuca sativa* L. *Sci. Hortic., Amsterdam* 198: 267 - 276.
369. Smurzyńska A., Czeakała W., Kupryaniuk K., Cieślik M., Kwiatkowska A. (2016) Typy i właściwości gnojowicy oraz możliwości jej zagospodarowania. *Problemy Inżynierii Rolniczej* 4 (94): 117 - 127.
370. Sobczak A., Błyszczek E. (2009) Kierunki zagospodarowania produktów ubocznych z przemysłu mięsnego. *Chemia* 1(4): 141 - 151.
371. Sommer S. G., Husted S. (1995) A simple model of pH in slurry. *J. Agric. Sci. Camb.* 124: 447 - 453.
372. Song Y., Yuan P., Zheng B., Peng J., Yuan F., Gao Y. (2007) Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater. *Chemosphere* 69(2): 319 - 324.
373. Sooknah R. D., Wilkie A. C. (2004) Nutrient removal by floating aquatic macrophytes cultured in anaerobically digested flushed dairy manure wastewater. *Ecol. Eng.* 22(1): 27 - 42.
374. Source EU (2000) 3rd Working Dokument of the EU Commission on sludge management.
375. Srensen B. L., Dall O. L., Habib K. (2015) Environmental and resource implications of phosphorus recovery from waste activated sludge. *Waste Manage.* 45: 391 - 399.
376. Stahel W., Reday G. (1976) The Potential for Substituting Manpower for Energy. Report to the Commission of the European Communities.

377. Steer D. et al. (2002) Efficiency of small constructed wetlands for subsurface treatment of singlefamily domestic effluent. *Ecol. Eng.* 18(4): 429 - 440.
378. Stefaniuk M., Oleszczuk P. (2015) Characterization of biochars produced from residues from biogas production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 115: 157 - 165.
379. Stoknes K., Scholwin F., Krzesiński W., Wojciechowska E., Jasińska A. (2016) Efficiency of a novel "Food to waste to food" system including anaerobic digestion of food waste and cultivation of vegetables on digestate in a bubble-insulated greenhouse. *Waste Manage.* 56: 466 - 476.
380. Stratful I., Scrimshaw M., Lester J. (2001) Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Res.* 35(17): 4191 - 4199.
381. Suhartini S., Heaven S., Banks C. J. (2014) Comparison of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of sugar beet pulp: performance, dewaterability and foam control. *Bioresour. Technol.* 152: 202 - 211.
382. Sun C., Cao W., Banks C. J., Heaven S., Liu R. (2016) Biogas production from undiluted chicken manure and maize silage: A study of ammonia inhibition in high solids anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 218: 1215 - 1223.
383. Suzuki K., et al. (2002) Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration. *Water Res.* 36(12): 2991 - 2998.
384. Suzuki K., et al. (2005) Recovery of phosphorous from swine wastewater through crystallization. *Bioresour. Technol.* 96(14): 1544 - 1550.
385. Suzuki K., et al. (2007) Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device. *Bioresour. Technol.* 98(8): 1573 - 1578.
386. Svoboda N., Taube F., Wienforth B., Kluß C., Kage H., Herrmann A. (2013) Nitrogen leaching losses after biogas residue application to maize. *Soil Tillage Res.* 130: 69 - 80.
387. Sypuła M., Paluszak Z., Szala B. (2013) Effect of sewage sludge solar drying technology on inactivation of select indicator microorganisms. *Pol. J. Environ. Stud* 22(2): 533 - 540.
388. Szaja A. (2013) Phosphorus recovery from sewage sludge via pyrolysis. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection)* 15: 361 - 370.
389. Szlachta J. (2009). *Możliwości pozyskiwania biogazu rolniczego jako odnawialnego źródła energii - eksperyza.* *AgEngPol*: 1 - 34.
390. Taddeo R., Honkanen M., Kolppo K., Lepisto R. (2018) Nutrient management via struvite precipitation and recovery from various agroindustrial wastewaters: Process feasibility and struvite quality. *Journal of Environmental Management* 212: 433 - 439.
391. Taddeo R., Kolppo K., Lepisto R. (2016) Sustainable nutrients recovery and recycling by optimizing the chemical addition sequence for struvite precipitation from raw swine slurries. *Journal of Environmental Management* 180: 52 - 58.
392. Tambone F., Adani F. (2017) Nitrogen mineralization from digestate in comparison to sewage sludge, compost and urea in a laboratory incubated soil experiment. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*: 1 - 11.

393. Tambone F., Orzi V., D'Imporzano G., Adani F. (2017) Solid and liquid fractionation of digestate: mass balance, chemical characterization, and agronomic and environmental value. *Bioresour. Technol.* 243: 1251 - 1256.
394. Tambone F., Scaglia B., D'Imporzano G., Schievano A., Orzi V., Salati S., Adani, F. (2010) Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. *Chemosphere* 81(5): 577 - 583.
395. Tambone F., Terruzzi L., Scaglia B., Adani F. (2015) Composting of the solid fraction of digestate derived from pig slurry: Biological processes and compost properties. *Waste Manage.* 35: 55 - 61.
396. Tampio E., Salo T., Rintala J. (2016) Agronomic characteristics of five different urban waste digestates. *J. Environ. Manage.* 169: 293 - 302.
397. Tansel B., Lunn G., Monje O. (2018) Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia phosphate interactions. *Chemosphere* 194: 504 - 514.
398. Teglia C., Tremier A., Martel J. L. (2011) Characterization of solid digestates: part 1, review of existing indicators to assess solid digestates agricultural use. *Waste Biomass Valor.* 2: 43 - 58.
399. Tigini V., Franchino M., Bona F., Varese G. C. (2016) Is digestate safe? A study on its ecotoxicity and environmental risk on a pig manure. *Sci. Total Environ.* 551: 127 - 132.
400. Turner B. L., Leytem A. B. (2004) Phosphorus compounds in sequential extracts of animal manures: chemical speciation and a novel fractionation procedure. *Environ. Sci. Technol.* 38: 6101 - 6108.
401. **Tuszyńska** A., Kaszubowska M., Kowal P., Ciesielski S., Mąkinia J. (2018) The metabolic activity of denitrifying microorganisms accumulating polyphosphate in response to addition of fusel oil. *Bioproc. Biosyst. Eng.*: 1 - 13.
402. **Tuszyńska** A., Kołecka K. (2012 a) Particle size analysis of suspensions in removing of organic matter and phosphorus from wastewater and surfacewater. *ACEE Journal* 4: 113 - 119.
403. **Tuszyńska** A., Kołecka K. (2012 b) Analiza osadów dennych pod kątem ich właściwości nawozowych. *Ekologia i Technika* 4: 259 - 266.
404. **Tuszyńska** A., Kołecka K., Quant B. (2013) The influence of phosphorus fractions in bottom sediments on phosphate removal in semi-natural systems as the 3rd stage of biological wastewater treatment. *Ecol. Eng.* 53: 321-328.
405. **Tuszyńska** A., Obarska-Pempkowiak H. (2008) Dependence between quality and removal effectiveness of organic matter in hybrid constructed wetlands. *Bioresour. Technol.* 99: 6010 - 6016.
406. Udo V., Pawłowski A. (2010) Human progress towards equitable sustainable development: A philosophical exploration. *Problems of Sustainable Development* 5/1: 23 - 44.
407. Uludag-Demirer S. (2008) A study on nutrient removal from municipal wastewater by struvite formation using Taguchi's design of experiments, *Environ. Eng. Sci.* 25: 1 - 10.

408. Uludag-Demirer S., Othman M. (2009) Removal of ammonium and phosphate from the supernatant of anaerobically digested waste activated sludge by chemical precipitation. *Bioresour. Technol.* 100: 3236 - 3244.
409. Uysal A., Yilmazel Y. D., Demirer G. N. (2009) Removal of ammonium and phosphate from the supernatant of anaerobically digested waste activated sludge by chemical precipitation. *Bioresour. Technol.* 100: 3236 - 3244.
410. Uysal A., Yilmazel Y. D., Demirer G. N. (2010) The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *J. Hazard. Mater.* 181: 248 - 254.
411. Van Vuuren D. P., Bouwmana A. F., Beusena A. H. W. (2010) Phosphorus demand for the 1970 - 2100 period: A scenario analysis of resource depletion. *Global Environ. Chang.* 20(3): 428 - 439.
412. Vaneekhaute C., Lebuf V., Michels E., Belia E., Vanrolleghem P. A., Tack F. M. G. (2017) Nutrient recovery from digestate: systematic technology review and product classification. *Waste Biomass Valor.* 8: 21 - 40.
413. Vilanova-Plana P., Noche B. (2016) A review of the current digestate distribution models: storage and transport. The Proceedings of the 8th Water Res. International Conference on Waste Management and the Environment (WM 2016)
414. Vitton S. J. and Sadler L. Y. (1997) Particle size analysis of soils using laser light scattering and X- ray absorption technology, ASTM. *Geotechnical Testing Journal* 20: 63 - 73.
415. Voca N., Kricka T., Cosic T., Rupic V. (2005) Digested residue as a fertilizer after mesophilic process of anaerobic digestion. *Plant Soil Environ.* 51: 262 - 266.
416. Vogtmann H., Fricke K., Turk T. (1993) Quality, physical characteristics, nutrient content, heavy metals and organic chemical in biogenic waste compost. *Compost Sci. Utiliz.* 1: 69 - 87.
417. Wang C., Zhang Y., Li H., Morrison R. J. (2013) Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment. *Limnology* 14(2): 147 - 157.
418. Wang J., Ye X., Zhang Z., Ye Z. L., Chen S. (2018) Selection of cost-effective magnesium sources for fluidized struvite crystallization. *J. Environ. Sci.* 70: 144 - 153.
419. Wang L., et al. (2010a) Anaerobic digested dairy manure as a nutrient supplement for cultivation of oil-rich green microalgae *Chlorella sp.* *Bioresour. Technol.* 101(8): 2623 - 2628.
420. Wang L., et al. (2010b) Semi-continuous cultivation of *Chlorella vulgaris* for treating undigested and digested dairy manures. *Appl. Biochem. Biotech.* 162(8): 2324 - 2332.
421. Wei Y., Li X., Yu L., Zou D., Yuan H. (2015) Mesophilic anaerobic co-digestion of cattle manure and corn stover with biological and chemical pretreatment. *Bioresour. Technol.* 198: 431 - 436.
422. Wei Y., Zhao Y., Xi B., Wei Z., Li X., Cao Z. (2015) Changes in phosphorus fractions during organic wastes composting from different sources. *Bioresour. Technol.* 189: 349 - 356.
423. Wilen B., Jin B., Lant P. (2003) Impacts of structural characteristics on activated sludge floc stability. *Water Res.* 37: 3632 - 3645.

424. Wilkie A. C., Mulbry W. W. (2002) Recovery of dairy manure nutrients by benthic freshwater algae. *Bioresour. Technol.* 84(1): 81 - 91.
425. Williams J. D. H., Shear H., Thomas R.L. (1980) Availability to *scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the Great Lakes. *Limnol. Oceanogr.* 25(1): 1 - 11.
426. Williams J. D. H., Syers J. K., Walker T. W. (1967) Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31: 736 - 739.
427. Wilsenach J., Schuurbijs C. A. H., van Loosdrecht M. C. M. (2006) Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. *Water Res.* 41: 458 - 466.
428. Wiśniewski D., Białowiec A. (2014) Odwadnianie pofermentu w biogazowni rolniczych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 11.
429. Wiśniewski D., Pulka J., Białowiec A., (2014) Właściwości karbonizatu uzyskanego z pofermentu biogazowni rolniczej. *Ekoenergetyka - Biogaz*, red. Cenian A., Gołaszewski J., Noch T., Gdańska Szkoła Wyższa, Gdańsk.
430. Witt J., Rensberg, N., Hennig Ch., Naumann K. (2015) Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse.
431. Wu G., Healy M. G., Zhan X. (2009) Effect of the solid content on anaerobic digestion of meat and bone meal. *Bioresour. Technol.* 100: 4326 - 4331.
432. Wu S., Ni P., Li J., Sun H., Wang Y., Luo H., Dach J., Dong R. (2016) Integrated approach to sustain biogas production in anaerobic digestion of chicken manure under recycled utilization of liquid digestate: Dynamics of ammonium accumulation and mitigation control. *Bioresour. Technol.* 205: 75 - 81.
433. Wu Y., Wang C., Liu X., Ma H., Wu J., Zuo J., Wang K. (2016) A new method of two-phase anaerobic digestion for fruit and vegetable waste treatment. *Bioresour. Technol.* 211: 16 - 23.
434. Xia A., Murphy J. D. (2016) Microalgal cultivation in treating liquid digestate from biogas systems. *Trends Biotechnol.* 34: 264 - 275.
435. Xie C., Tang J., Zhao J., Wu D., Xu X (2011a) Comparison of phosphorus fractions and alkaline phosphatase activity in sludge, soil and sediments. *J. Soil. Sediment* 11: 1432 - 1439.
436. Xie C., Zhao J., Tang J., Xu J., Lin X., Xu X. (2011b) The phosphorus fractions and alkaline phosphatase activities in sludge. *Bioresource Technol.* 102: 2455 - 2461.
437. Xie S., Wickham R., Nghiem L. D. (2017) Synergistic effect from anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic wastes. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 116: 191 - 197.
438. Xu H., Zhang H., Shao L., He P. (2012) Fraction distributions of phosphorus in sewage sludge and sludge ash. *Waste Biomass Valor.* 3: 355 - 361.
439. Xu J., et al. (2011b) Production of high-starch duckweed and its conversion to bioethanol. *Biosyst. Eng.* 110(2): 67 - 72.

440. Xu J., Shen G. (2011a) Growing duckweed in swine wastewater for nutrient recovery and biomass production. *Bioresour. Technol.* 102(2): 848 - 853.
441. Xu Y., Hu H., Liu J., Luo J., Qian G., Wang A. (2015) pH dependent phosphorus release from waste activate sludge: contributions of phosphorus speciation. *Chem. Eng. J.* 267: 260 - 265.
442. Yan H., Shih K. (2016) Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: A new assessment based on quantitative X-ray diffraction analysis. *Water Res.* 95: 310 - 318.
443. Yang H., Martinelli L., Tasso F., Sprocati A. R., Pinzari F., Liu Z., Downs R. T., Fun H. J. (2014) A new biogenic, struvite-related phosphate, the ammonium analog of hazenite, $(\text{NH}_4)\text{NaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Am. Mineral.* 99: 1761 - 1766.
444. Yang H., Sun H. J. (2004) Crystal structure of a new phosphate compound, $\text{Mg}_2\text{KNa}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. Solid State Chem.* 177: 2991 - 2997.
445. Yang H., Sun H. J., Downs R. T. (2011) Hazenite, $\text{KNaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new biologically related phosphate mineral, from Mono Lake, California, U.S.A. *Am. Mineral.* 96: 675 - 681.
446. Yang J., et al. (2011) Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: water footprint and nutrients balance. *Bioresour. Technol.* 102(1): 159 - 165.
447. Yang L., Xu F., Ge X., Li Y. (2015) Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44: 824 - 834.
448. Ye J., Li D., Sun Y., Wang G., Yuan Z., Zhen F., Wang Y. (2013) Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure. *Waste Manage.* 33: 2653 - 2658.
449. Ye Z. L., Ghyselbrecht K., Monballiu A., Rottiers T., Sansen B., Pinoy L., Meesschaert B. (2018) Fractionating magnesium ion from seawater for struvite recovery using electrodialysis with monovalent selective membranes. *Chemosphere* 210: 867 - 876.
450. Ye Z., Shen Y., Ye X., Zhang Z., Chen S., Shi J. (2014) Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: Property of aggregates. *Journal of Environmental Sciences* 26: 991 - 1000.
451. Yetilmezsoy K., Ilhan F., Kocak E., Akbin H. M. (2017) Feasibility of struvite recovery process for fertilizer industry: A study of financial and economic analysis. *J. Clean. Prod.* 152: 88 - 102.
452. Yetilmezsoy K., Sapci-Zengin Z. (2009) Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer. *J. Hazard. Mater.* 166(1): 260 - 269.
453. Yigit N., Mazlum S. (2007) Phosphate recovery potential from wastewater by chemical precipitation at batch conditions. *Environ. Technol.* 28: 83 - 93.
454. Yong Z., Dong Y., Zhang X., Tan T. (2015) Anaerobic co-digestion of food waste and straw for biogas production. *Renew. Energy* 78: 527 - 530.
455. Yuan Z., Pratt S., Batstone D. J. (2012) Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. *Current Opinion in Biotechnology* 23(6): 878 - 883.

456. Zaman A. U. (2016) A comprehensive study of the environmental and economic benefits of resource recovery from global waste management systems. *J. Clean. Prod.* 124: 41 - 50.
457. Zbiór Polskich Norm. 1998. Woda i Ścieki. Wydawnictwo Normalizacyjne ALFA-WERO Sp z o.o., tom II.
458. Zeng L. Li X. (2006) Nutrient removal from anaerobically digested cattle manure by struvite precipitation. *Journal of Environmental Engineering and Science* 5(4): 285 - 294.
459. Zeng L., Mangan C., Li X. (2006) Ammonia recovery from anaerobically digested cattle manure by steam stripping. *Water Sci. Technol.* 54(8): 137 - 145.
460. Zeng Y., De Guardia A., Dabert P. (2016) Improving composting as a post-treatment of anaerobic digestate. *Bioresour. Technol.* 201: 293 - 303.
461. Zhang G., Wu Z., Cheng F., Min Z., Lee D. J. (2016) Thermophilic digestion of waste-activated sludge coupled with solar pond. *Renew. Energy* 98: 142 -147.
462. Zhang T., Ding L., Ren H. (2009) Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *J. Hazard. Mater.* 166: 911 - 915.
463. Zhang-Wei H., Liu W. Z., Wang L., Tang C. C., Guo Z. C., Yang C. X., Wang A. J. (2016) Clarification of phosphorus fractions and phosphorus release enhancement mechanism related to pH during waste activated sludge treatment. *Bioresour. Technol.* 222: 217 - 225.
464. Zhang-Wei H., Tang C. C., Wang L., Guo Z., Zhou A., Sun D., Liu W., Wang A. (2017) Transformation and release of phosphorus from waste activated sludge upon combined acid/alkaline treatment. *RSC Advances* 7: 35340 - 35345.

Streszczenie

Technologia produkcji biogazu jest postrzegana jako jedno z najbardziej przyszłościowych rozwiązań w sektorze zagospodarowania odpadów i alternatywnej produkcji energii odnawialnej. Rosnąca liczba biogazowni rolniczych na świecie oznacza jednocześnie wzrost ładunku produktów ubocznych w postaci pulpy pofermentacyjnej (zwanej pofermentem). W związku z coraz częściej pojawiającym się problemem związanym z bezpośrednim wykorzystaniem pofermentu w rolnictwie, właściciele biogazowni poszukują alternatywnych rozwiązań. W pracy podjęto analizę możliwości wykorzystania pofermentu jako źródła fosforu. Poszukiwanie nowych źródeł tego pierwiastka stanowi obecnie jedno z najbardziej istotnych zagadnień przemysłu fosforowego.

Celem pracy było rozpoznanie mobilności związków fosforu i możliwości ich odzysku w biodostępnej formie z pofermentu. Realizacja celu pracy wymagała przeprowadzenia badań substratów tzw. komponentów wsadowych (m.in. odpadów zwierzęcych, odpadów pochodzenia rolniczego i odpadów spożywczych) i produktów ubocznych otrzymanych w wyniku ich fermentacji. Kolejno prowadzono badania wpływu procesu fermentacji na transformację i mobilność związków fosforu we frakcji stałej, a następnie wykonano ocenę jakości odcieków w aspekcie możliwości wytrącania fosforu w biodostępnej formie (struwitu) a także ocenę potencjału nawozowego frakcji pofermentacyjnych.

Wykazano, że fosfor w pofermencie występował głównie jako fosfor nieorganiczny w połączeniach z jonami Fe, Al, Mn, Mg i Ca. Jego udział w odniesieniu do fosforu ogólnego wynosił od 80 do 90 %. Najniższą zawartość fosforu stwierdzono w produktach ubocznych z fermentacji odpadów rolniczych i odpadów spożywczych (owocowo-warzywnych), zaś pofermenty z gnojowicy bydłowej i wywaru gorzelnianego były bogate w fosfor. Wyniki badań form fizyczno-chemicznych związków fosforu wykazały, że frakcje stałe pofermentów charakteryzowały się udziałem od 30,0 do 50,0 % fosforu biodostępnego (czyli fosforu w połączeniach z materią organiczną i w połączeniach z tlenkami i wodorotlenkami Al, Fe, Mg i Mn) w odniesieniu do fosforu ogólnego. Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość wytrącania struwitu z odcieków pofermentacyjnych, ponieważ charakteryzowały się wysokimi stężeniami jonów PO_4^{3-} i NH_4^+ . Przy czym najwyższe stężenia tych jonów stwierdzono w odciekach z fermentacji odchodów zwierzęcych i wywaru gorzelnianego, zaś najniższe z fermentacji odpadów lignocelulozowych. Na podstawie przeprowadzonej oceny potencjału odzysku fosforu z odcieków pofermentacyjnych oszacowano, że średniej wielkości biogazownia o mocy 1 MW_e mogłaby wyprodukować ok. 30 ton struwitu rocznie, w którego skład wchodziłby fosfor w ilości ok. 13 ton.

**MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

- NR 1 MIKROORGANIZMY W KSZTAŁTOWANIU JAKOŚCI I UZDATNIANIU WÓD PODZIEMNYCH
Krystyna Ołańczuk-Neyman
Gdańsk 2001
- NR 2 METODY OCENY I PODNOSZENIA NIEZAWODNOŚCI DZIAŁANIA KOMUNALNYCH SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA W WODĘ
Artur Wieczysty
Kraków 2001
- NR 3 UTYLIZACJA ZUŻYTYCH JONITÓW DO REKULTYWACJI ZDEGRADOWANYCH UTWORÓW PIASZCZYSTYCH – BADANIA MODELOWE
Mariola Chomczyńska
Lublin 2001
- NR 4 POJEZIERZE ŁĘCZYŃSKO-WŁODAWSKIE PRZEKSZTAŁCENIE STRUKTURY EKOLOGICZNEJ KRAJOBRAZU I UWARUNKOWANIA ZAGOSPODAROWANIA PRZESTRZENNEGO
Tadeusz J. Chmielewski
Lublin 2001
- NR 5 DEGRADACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ZAWARTYCH W ODCIEKACH Z WYSYPISK
Joanna Surmacz-Górska
Lublin 2001
- NR 6 POLICHLOROWANE DIBENZO(P)DIOKSYNY I DIBENZOFURANY – WŁAŚCIWOŚCI I ODDZIAŁYWANIE NA ŚRODOWISKO
Zdzisław Kozak, Marzenna R. Dudzińska
Lublin 2001
- NR 7 PESTYCYDY W ŚRODOWISKU I ICH OZNACZENIE METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ
Krystyna Pomorska
Lublin 2001
- NR 8 ENERGETYCZNE ASPEKTY WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2002
- NR 9 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZWOJU (MATERIAŁY NA KONGRES)
Lublin 2002
- NR 10 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY
Lublin 2002
- NR 11 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY
Lublin 2002
- NR 12 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
RERERATY PROBLEMOWE
Lublin 2002
- NR 13 ANALIZA PROCESÓW WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB OCHRONY ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2003
- NR 14 WYSTĘPOWANIE I PRZEMIANY POLICHLOROWANYCH DIBENZO-P-DIOKSYN I DIBENZOFURANÓW W UKŁADACH: OSADY ŚCIEKOWE - GLEBA
Marzenna R. Dudzińska
Lublin 2003
- NR 15 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY - SUPLEMENT
Lublin 2003

- NR 16 FILOZOFICZNE I SPOŁECZNE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Artur Pawłowski
Lublin 2003
- NR 17 INŻYNIERSKIE, PRZYRODNICZE I EKONOMICZNE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWA-
ŻONEGO ROZWOJU
Zdzisław Ciecko
Lublin 2003
- NR 18 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA - INFORMATOR
Anna Maria Anielak
Lublin 2003
- NR 19 UTLENIANIE METANU W WARUNKACH BIOLOGICZNEJ REKULTYWACJI SKŁADO-
WISK KOMUNALNYCH PRZYWĘGŁOWEJ SKAŁY PŁONNEJ
Witold Stępniewski
Lublin 2003
- NR 20 SPECJACJA W OCHRONIE I INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Elżbieta Bezak-Mazur
Lublin 2004
- NR 21 NEW MATERIALS AND TECHNOLOGIES FOR ENVIRONMENTAL
ENGINEERING
Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers
Vladimir Soldatov, Lucjan Pawłowski, Aleksander Shunkevich, Henryk Wasąg
Lublin 2004
- NR 22 V KONFERENCJA NAUKOWA
MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE
ŚRODOWISKA
Gliwice 2004
- NR 23 HODOWLA SYNCHRONICZNA *CHLORELLA VULGARIS*
W KONTROLI JAKOŚCI WÓD
Anna Czaplicka-Kotas
Kraków 2004
- NR 24 PROFESOR TOMASZ WINNICKI W NAUCE I ŻYCIU SPOŁECZNYM
Lublin 2004
- NR 25 OCHRONA I INŻYNIERIA ŚRODOWISKA ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ
Szkoła Ochrony i Inżynierii Środowiska im. Walerego Goetla
Kraków 2004
- NR 26 FILOZOFICZNE, SPOŁECZNE I EKONOMICZNE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻO-
NEGO ROZWOJU
Artur Pawłowski
Lublin 2004
- NR 26 Supplement PRZYRODNICZE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Zdzisław Ciecko
Lublin 2004
- NR 27 PATHWAYS OF POLLUTANTS AND MITIGATION STRATEGIES OF THEIR IMPACT
ON THE ECOSYSTEMS
Marzenna R. Dudzińska, Małgorzata Pawłowska
Lublin 2004
- NR 28 PODSTAWY BEZPIECZEŃSTWA SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA W WODĘ
Janusz Rak
Lublin 2005
- NR 29 TECHNOLOGICZNE PODSTAWY MODERNIZACJI MAŁYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
Lech Dzieńis
Białystok 2005
- NR 30 XII OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWO-TECHNICZNA Z CYKLU
PROBLEMY GOSPODARKI WODNO-ŚCIEKOWEJ W REGIONACH
ROLNICZO-PRZEMYSŁOWYCH
MATERIAŁY
Lech Dzieńis
Białystok 2005
- NR 31 PROFESOR ANDRZEJ KRÓLIKOWSKI. JUBILEUSZ 50-LECIA PRACY ZAWODOWEJ,
BADAWCZEJ I NAUKOWO-DYDAKTYCZNEJ.

- MATERIAŁY
Izabela Bartkowska, Lech Dzienis
Białystok 2005
- NR 32 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY, TOM I
Lublin 2005
- NR 33 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY, TOM II
Lublin 2005
- NR 34 DEVELOPMENT OF INSULATION WITH SPECIALLY DESIGNER PROPERTIES FOR
BUILDING RENOVATION
John Grunewald, Henryk Sobczuk
Lublin 2005
- NR 35 OSADY POWSTAJĄCE W OBIEKTACH SYSTEMU KANALIZACJI DESZCZOWEJ
A. Królikowski, K. Garbarczyk, J. Gwoździez-Mazur, A. Butarewicz
Białystok 2005
- NR 36 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA
Gliwice 2006
- NR 37 PODSTAWY MODELOWANIA SYSTEMÓW EKSPLOATACJI WODOCIĄGÓW I KANALIZA-
CJI
Sławczo Danczew
Lublin 2006
- NR 38 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA INFORMATOR
Anna Maria Anielak
Lublin 2007
- NR 39 TIME DOMAIN REFLECTOMETRY METHOD IN ENVIRONMENTAL MEASUREMENTS
Henryk Sobczuk, Rudolph Plagge
Lublin 2007
- NR 41 ZINTEGROWANE SYSTEMY ZARZĄDZANIA ENERGIĄ W BUDYNKACH BIUROWYCH
Jan Syposz, Piotr Jadwiszczak
Lublin 2007
- NR 42 BADANIA DOŚWIADCZALNE W ROZWOJU TECHNOLOGII UZDATNIANIA WODY
Marek M. Sozański, Peter M. Huck
Lublin 2007
- NR 43 OCENA WPLYWU ZABEZPIECZEŃ PRZECIWEROZYJNYCH NA WARUNKI WILGOTNO-
ŚCIOWE W PROFILU GLEBOWYM
Marcin K. Widomski
Lublin 2007
- NR 44 PROGNOSTYCZNY MODEL URUCHAMIANIA BIOGENNYCH ZWIĄZKÓW AZOTU I FOS-
FORU W ERODOWANYCH GLEBACH MAŁEJ ZLEWNI LESSOWEJ
Piotr Gliński
Lublin 2007
- NR 45 BADANIA POLA CIEPLNEGO W HALACH OGRZEWANYCH PROMIENNIKAMI CERA-
MICZNYMI
Edyta Dudkiewicz, Janusz Jeżowiecki
Lublin 2007
- NR 46 VI ZJAZD KANALIZATORÓW POLSKICH POLKAN'07 MATERIAŁY
M. Zawilski, G. Sakson, G. Mozolewska
Lublin 2007
- Nr 47 ENERGETYCZNE I PROCESOWE ASPEKTY PRODUKCJI I ZASTOSOWAŃ OZONU W
TECHNICE
J. Ozonek, S. Fijałkowski
Lublin 2007
- Nr 48 OPTOELECTRONIC DIAGNOSTICS OF COMBUSTION PROCESSES. INSTRUMENTS
METHODS OF APPLICATIONS.
Waldemar Wójcik
Lublin 2008
- Nr 49 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA.
Krystyna Konieczny, Michał Bodzek
Gliwice 2008

- Nr 50 WYBRANE ZAGADNIENIA Z MODELOWANIA MATEMATYCZNEGO PROCESU OSADU CZYNNEGO.
Z. Dymaczewski
Poznań 2008
- Nr 51 ROZWÓJ ZRÓWNOWAŻONY – IDEA, FILOZOFIA, PRAKTYKA.
A. Pawłowski
Lublin 2008
- Nr 52 ULTRASŁABA LUMINESCENCJA GLONÓW CHARACEAE JAKO METODA OCENY ŚRODOWISKA WODNEGO
Anna Jaśkowska
Lublin 2008
- Nr 53 PODSTAWY REOLOGII I TRANSPORTU RUROWEGO ZAWIESIN I OSADÓW Z OCZYSZCZANIA WODY I ŚCIEKÓW
Zbysław Dymaczewski, Joanna Jeż-Walkowiak, Adam Marlewski, Marek Sozański
Poznań 2008
- Nr 54 PRZYDATNOŚĆ WYBRANYCH BIOINDYKATORÓW DO OCENY EFEKTYWNOŚCI BIOREMEDIACJI GRUNTÓW ZANIECZYSZCZONYCH WĘGLOWODORAMI
A. Małachowska-Jutcz, K. Miksch
Gliwice 2008
- Nr 55 MECHANIZMY TWORZENIA SIĘ I ROZPRZESTRZENIANIA ZWIĄZKÓW DIOKSYNOPOCHODNYCH W ŚRODOWISKU
Jacek Czerwiński
Lublin 2008
- Nr 56 OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWA. INŻYNIERIA EKOLOGICZNA
Hanna Obarska-Pempkowiak
Lublin 2009
- Nr 57 RETENCJA ZBIRONIKOWA I STEROWANIE DOPLYWEM ŚCIEKÓW DO OCZYSZCZALNI
Daniel Słyś
Lublin, 2009
- Nr 58 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII EUROPEJSKIEJ TOM 1
Janusz Ozonek, Małgorzata Pawłowska
Lublin 2009
- Nr 59 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII EUROPEJSKIEJ TOM 2
Janusz Ozonek, Artur Pawłowski
Lublin 2009
- Nr 60 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII EUROPEJSKIEJ TOM 3
Marzenna Dudzińska, Lucjan Pawłowski
Lublin 2009
- Nr 61 NOWE METODY REDUKCJI EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ I WYKORZYSTANIA PRODUKTÓW UBOCZNYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
Hanna Obarska – Pempkowiak, Lucjan Pawłowski
Lublin 2009
- Nr 62 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W PRACY NAUKOWEJ PROF. DR HAB. INŻ. MICHAŁA BODZKA
Krystyna Konieczny
Gliwice 2009
- Nr 63 MIKROBIOLOGICZNE METODY OGRANICZANIA EMISJI METANU ZE SKŁADOWISK ODPADÓW
Małgorzata Pawłowska
Lublin 2010
- Nr 64 MICROORGANISMS IN THE ENVIRONMENT AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING FROM ECOLOGY AND TECHNOLOGY
Krystyna Olańczuk-Neyman
Hanna Mazur-Marzec
Gdańsk- Gdynia 2010
- Nr 65 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA tom 1

- Krystyna Konieczny
Gliwice 2010
- Nr 66 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA tom 2
Krystyna Konieczny
Gliwice 2010
- Nr 67 ENERGETYKA-DZIŚ I JUTRO
Tomasz Cholewa
Alicja Siuta-Olcha
Lublin 2010
- Nr 68 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ TOM 1
Beniamin Więzik
Warszawa 2010
- Nr 69 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ TOM 2
Artur Magnuszewski
Warszawa 2010
- Nr 70 PROFESOR LUCJAN PAWŁOWSKI W DRODZE PRZEZ ŻYCIE
Henryk Wasąg
Lublin 2010
- Nr 71 KOMPUTEROWE WSPOMAGANIE PROJEKTOWANIA
Zbigniew Suchorab, Agnieszka Jedut, Grzegorz Łagód, Andrzej Raczkowski
Lublin 2010
- Nr 72 MODELOWANIE PRZEPIŹYWÓW ORAZ TRANSPORTU I BIODEGRADACJI ZANIECZYSZCZEŃ
Grzegorz Łagód, Zbigniew Suchorab, Marcin Widomski, Katarzyna Wróbel
Lublin 2010
- Nr 73 MODELOWANIE RUCHU WODY I TRANSPORT ZANIECZYSZCZEŃ W OŚRODKU POROWATYM
Marcin Widomski, Dariusz Kowalski, Grzegorz Łagód
Lublin 2010
- Nr 74 MODELOWANIE SYSTEMU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW
Agnieszka Montusiewicz, Grzegorz Łagód, Adam Piotrowicz
Lublin 2010
- Nr 75 JĘZYKI PROGRAMOWANIA KOMPUTERÓW
Grzegorz Łagód, Henryk Sobczuk, Zbigniew Suchorab
Lublin 2010
- Nr 76 SYSTEMY GRZEWCZE
Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Olcha
Lublin 2010
- Nr 77 UKŁADY WENTYLACJI, KLIMATYZACJI I CHŁODNICTWA
Andrzej Raczkowski, Sławomira Dumala, Mariusz Skwarczyński
Lublin 2010
- Nr 78 NITRYFIKACJA W PROCESACH OCZYSZCZANIA WYBRANYCH WÓD ODPADOWYCH I ŚCIEKÓW
Joanna Surmacz-Górska
Gliwice 2010
- Nr 79 TECHNOLOGIE ENERGII ODNAWIALNEJ
K. Nalewaj, J. Diatezyk, R. Jaroszyńska
Lublin 2010
- Nr 80 NOWOCZESNE TECHNOLOGIE PALIW I SPALANIA
P. Komoda
Lublin 2010
- Nr 81 UKŁADY ELEKTORNICZNE W NOWOCZESNYCH TECHNOLOGIACH ENERGETYCZNYCH
W. Surtel, P. Komoda
Lublin 2010
- Nr 82 INŻYNIERIA ELEKTRYCZNA I TECHNOLOGIE INFORMATYCZNE W UKŁADACH ENERGOELEKTRONICZNYCH W NOWOCZESNYCH TECHNOLOGIACH ENERGETYCZNYCH
P. Kacejko, S. Adamek
Lublin 2010
- Nr 83 ENERGOOSZCZEDNY BUDYNEK
M. Horyński

- Lublin 2010
- Nr 84 SIECI KOMPUTEROWE
K. Gromaszek, T. Ławicki
Lublin 2010
- Nr 85 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY GIER
W. Surtel, P. Kisała
Lublin 2010
- Nr 86 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY OPERACYJNE
W. Surtel, P. Kisała
Lublin 2010
- Nr 87 ZASTOSOWANIE ZJAWISKA KAWITACJI HYDRODYNAMICZNEJ W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2010
- Nr 88 NOWE METODY OPISU STRUKTURY SIECI WODOCIĄGOWYCH DO ROZWIĄZANIA PROBLEMÓW ZWIĄZANYCH Z ICH PROJEKTOWANIEM I EKSPLOATACJĄ
Dariusz Kowalski
Lublin 2010
- Nr 89 JAKUB KAZIMIERZ SIEMEK- PROFESOR HONOROWY POLITECHNIKI LUBELSKIEJ
Lublin 2010
- Nr 90 TOMASZ WINNICKI- PROFESOR HONOROWY POLITECHNIKI LUBELSKIEJ
Lublin 2010
- Nr 91 WYKORZYSTANIE WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNYCH MATERIAŁÓW ODPADOWYCH DO USUWANIA BARWNIKÓW Z ROZTWORÓW WODNYCH
Urszula Filipkowska
Lublin 2011
- Nr 92 ZAAWANSOWANE METODY USUWANIA NATURALNYCH SUBSTANCJI
M. Kabsch-Korbutowicz
Lublin 2012
- Nr 93 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZOWJU
Cz. Rosik-Dulewska, M. Kostecki
Lublin 2011
- Nr 94 BADANIA NAD ZWIĘKSZENIEM WYDAJNOŚCI BARWNIKOWYCH OGNIW SŁONECZNYCH
A. Zdyb
Lublin 2012
- Nr 95 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA TOM 1
K. Konieczny, I. Korus
Gliwice 2012
- Nr 96 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA TOM 2
M. Bodzek, J. Pelczara
Gliwice 2012
- NR 97 PROFESOR JANUARY BIEŃ CZTERDZIEŚCI LAT W DYDAKTYCE I NAUCE
L. Pawłowski
LUBLIN 2012
- NR 98 WSPÓŁFERMENTACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH I WYBRANYCH KOSUBSTRATÓW JAKO METODA EFEKTYWNEJ BIOMETANIZACJI
A. Montusiewicz
LUBLIN 2012
- NR 99 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA. PRACE. TOM I
M.R. Dudzińska, A. Pawłowski
LUBLIN 2012
- NR 100 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA. PRACE. TOM II
M.R. Dudzińska, A. Pawłowski
LUBLIN 2012
- NR 101 KOMPOSTOWANIE KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH JAKO FORMA RECYKLINGU ORGANICZNEGO
D. Kulikowska
LUBLIN 2012

- NR 102 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW WYTWORZONYCH Z POPIOŁÓW LOTNYCH DO USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ Z WODY I ŚCIEKÓW
W. Franus
LUBLIN 2012
- NR 103 BADANIA EKSPERYMENTALNE I TEORETYCZNE ZASOBNIKA CIEPLEJ WODY ZE STRATYFIKACJĄ TERMICZNĄ WSPÓŁPRACUJĄCEGO Z INSTALACJĄ NISKOTEMPERATUROWĄ
A. Siuta-Oлча
LUBLIN 2012
- NR 104 WYBRANE MIKROZANIECZYSZCZENIA ORGANICZNE W WODACH I GLEBACH
M. Włodarczyk-Makuła
LUBLIN 2012
- NR 105 TOKSYCZNOŚĆ W PROCESIE BEZTLENOWEJ STABILIZACJI KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH
Z. Sadecka
LUBLIN 2013
- NR 106 PROCESY I EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ Z ODCIEKÓW ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH W OCZYSZCZALNIACH HYDROFITOWYCH
E. Wojciechowska
GDĄSK 2013
- NR 107 ZASTOSOWANIE JONITÓW WŁÓKNISTYCH W PROCESACH DEZODORYZACJI I KONTROLI JAKOŚCI POWIETRZA
H. Wasąg
LUBLIN 2013
- NR 108 ROZKŁAD BIOMIMETYKÓW HORMONALNYCH ZA POMOCĄ ZAAWANSOWANYCH PROCESÓW UTLENIANIA
E. Flis
GLIWICE 2013
- NR 109 DEGRADACJA PESTYCYDÓW WYBRANYMI METODAMI
I. Skoczko
BIAŁYSTOK 2013
- NR 110 WYKORZYSTANIE SYNTETYCZNYCH ŻYWIC JONOWYMIENNYCH W REKULTYWACJI TERENÓW ZDEGRADOWANYCH
M. Chomczyńska
LUBLIN 2013
- NR 111 COMPUTER AIDED DESIGNING – 3D MODELING
G. Łągód, Z. Suchorab
LUBLIN 2013
- NR 112 AEROZOLE W POWIETRZU WEWNĘTRZNYM: ŹRÓDŁA - POZIOMY - PROBLEMY
M. Dudzińska
LUBLIN 2013
- NR 113 SEPARACJA UCIAŹLIWYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z WYKORZYSTANIEM TECHNIK MEMBRANOWYCH
K. Majewska-Nowak
WROCŁAW 2013
- NR 114 ŹRÓDŁA WĘGLA W PROCESACH BIOLOGICZNEGO USUWANIA AZOTU I FOSFORU
W. Janczukowicz, J. Rodziewicz
LUBLIN 2013
- NR 115 WSKAŹNIKI JAKOŚCIOWE SUBSTANCJI ORGANICZNEJ GLEB ZRÓŻNICOWANYM NAWOŻENIEM I ZMIANOWANIEM
G. Żukowska
LUBLIN 2013
- NR 116 ZANIECZYSZCZENIA A JAKOŚĆ POWIETRZA WEWNĘTRZNEGO W WYBRANYCH POMIESZCZENIACH
B. Poednik
LUBLIN 2013
- NR 117 BIOSURFACTANTS: GREEN SURFACTANTS
G. Płaza
LUBLIN 2014
- NR 118 MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES IN ENVIRONMENTAL PROTECTION VOL. 1

- K Konieczny, I. Korus
LUBLIN 2014
- NR 119 MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES IN ENVIRONMENTAL PROTECTION VOL. II
M. Bodzek, J. Pelczar
LUBLIN 2014
- NR 120 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW DO SEPARACJI CO₂ I Hg Z GAZÓW ODLOTOWYCH W PROCESACH WYCHWYTYWANIA I SKŁADOWANIA DITLENKU WĘGLA
M. Wdowin
LUBLIN 2015
- NR 121 WYKORZYSTANIE TUFÓW ZEOLITOWYCH W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
W. Franus, A. Pawłowski
LUBLIN 2015
- NR 122 OBIEG WYBRANYCH MAKROPIERWIĄSKÓW I ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH W SYSTEMIE RZECZNO - JEZIORNYM NA PRZYKŁADZIE GÓRNEJ PASŁĘKI
J. Grochowska
LUBLIN 2015
- NR 123 INCINERATION OF WASTE IN A ROTARY KILN
J. W. Bujak
LUBLIN 2015
- NR 124 PIENIĄDZE I ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ: BRAKUJĄCE OGNIWO
LUBLIN 2016
- NR 125 OCENA ZRÓWNOWAŻONOŚCI SYSTEMÓW SOLARNYCH OPARTA NA ANALIZIE CYKLU ŻYCIA
A. Żelazna
LUBLIN 2016
- NR 126 NEW MATERIAL SOLUTIONS FOR PLASMA REACTOR
S. Gnapowski
LUBLIN 2017
- NR 127 SUSTAINABILITY OF COMPACTED CLAY LINERS AND SELECTED PROPERTIES OF CLAY
M. Widomski
LUBLIN 2016
- NR 128 DROGA PRZEZ ŻYCIE PROFESORA TADEUSZA PIECUCHA: 70 ROCZNICA URODZIN 4.06.2016R.
LUBLIN 2016
- NR 129 INFORMATOR INŻYNIERII ŚRODOWISKA
A. Anielak, M. Cimochowicz-Rybicka
LUBLIN 2016
- NR 130 METODY POMIARU GĘSTOŚCI STRUMIENIA CIEPŁA I STRAT CIEPŁA W BUDOWNICTWIE I CIEPŁOWNICTWIE
K. Wojdyga
WARSZAWA 2016
- NR 131 OKREŚLENIE POZIOMU AKTYWNOŚCI SZTUCZNEGO ¹³⁷Cs I NATURLANEGO ⁴⁰K ORAZ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W GLEBACH, NIEKTÓRYCH ROŚLINACH I W OSADACH DENNYCH AKWENÓW WODNYCH NA OBSZARACH POLSKI POŁUDNIOWEJ
B. Kubica
LUBLIN 2016
- NR 132 UTYLIZACJA WYBRANYCH ODPADÓW W PRODUKCJI SPIEKANYCH KRUSZYW LEK-KICH
M. Franus
LUBLIN 2016
- NR 133 ZASTOSOWANIE TECHNIKI REFLAKTOMETRII W DOMENIE CZASU DO OCENY STANU ZAWILGOCENIA PRZEGRÓD BUDOWLANYCH
Z. Suchorab
LUBLIN 2016
- NR 134 DEPOZYCJA PM10 PODCZAS OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH
T. Olszowski
LUBLIN 2017
- NR 135 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH Z POPIOŁÓW LOTNYCH W INŻYNIERII ŚRODOWISKA

- W. Franus
LUBLIN 2017
- NR 136 BIOINDYKACJA W KONTROLI PROCESU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW
G. Łagód
LUBLIN 2017
- NR 137 ANALIZA OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH DLA POTRZEB PROJEKTOWANIA SYSTEMÓW
ODWODNIENIA
P. Licznar
LUBLIN 2018
- NR 138 METALE CIĘŻKIE W ODCIEKACH I ŚCIEKACH TECHNOLOGICZNYCH ZE SKŁADOWISK
ODPADÓW KOMUNALNYCH W ASPEKCIE ZMIAN SPOSOBÓW ICH ZAGOSPODAROWA-
NIA
E. Kulbat
GDAŃSK 2018
- NR 139 EFEKTYWNOŚĆ EKONOMICZNA I ENERGETYCZNA W BUDOWNICTWIE JEDNORO-
DZINNYM
J. Danielewicz
LUBLIN 2018
- NR 140 FOSFOR W INTERFAZIE WODA-OSADY DENNE JEZIOR ZMIENIONYCH ANTROPEGE-
NICZNIE NA TLE WYBRANYCH FIZYKO-CHEMICZNYCH I MIKROBIOLOGICZNYCH
CZYNNIKÓW ŚRODOWISKOWYCH KSZTAŁTUJĄCYCH PROCESY JEGO WYMIANY PO-
MIĘDZY OSADAMI A WODĄ
R. Augustyniak
LUBLIN 2018
- NR 141 BAKTERIOCENOZA PŁYTKIEGO LITORALU ZATOKI PUCKIEJ W REJONIE WYSTĘPOWA-
NIA PODMORSKIEGO DRENAŻU WÓD PODZIEMNYCH
K. Jankowska
GDAŃSK 2018
- NR 142 ZDOLNOŚCI SORPCYJNE WYBRANYCH SUBSTANCJI BOGATYCH W MATERIEŃ ORGA-
NICZNĄ W STOSUNKU DO BARWNIKÓW
A. Dzieniszewska, J. Kyzioł-Komosińska
LUBLIN 2018
- NR 143 ZANIECZYSZCZENIE OSADÓW DENNYCH METALAMI CIĘŻKIMI - METODY OCENY
E. Kulbat, A. Sokołowska
LUBLIN 2018
- NR 144 ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA W POLSCE: STAN, PRZYCZYNY, SKUTKI
L. Pawłowski
LUBLIN 2018
- NR 145 ZASTOSOWANIE ZIELONEJ INFRASTRUKTURY DO OGRANICZANIA ZANIECZYSZCZEŃ
POWIERZCHNIOWYCH W ZLEWNI MIEJSKIEJ
E. Wojciechowska
LUBLIN 2018
- NR 146 METODY WYZNACZANIA ZASIĘGU STREF ZAGROŻENIA POWODOWANEGO PRZEZ
ROZSZCZELNIENIE PODZIEMNYCH PRZEWODÓW WODOCIĄGOWYCH
M. Iwanek
LUBLIN 2018
- NR 147 ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII IR W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
S. Pasiczna-Padkowska
LUBLIN 2019
- NR 148 REKULTYWACJA JEZIOR – TEORIA I PRAKTYKA
Julita A. Dunalska
OLSZTYN 2019
- NR 149 USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ I STABILIZACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH W SYSTEMACH
TRZCINOWYCH
Katarzyna Kolecka
GDAŃSK 2019
- NR 150 ZŁOŻA HYDROFITOWE Z PIONOWYM PRZEPŁYWEM ŚCIEKÓW.
CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW I ZASTOSOWAŃ
Magdalena Gajewska
GDAŃSK 2019

NR 151 FILTRACJA WODY W TEORII I PRAKTYCE

Iwona Skoczko
WARSZAWA 2019

NR 152 METODY ANALIZY MIESIĘCZNEJ EFEKTYWNOŚCI ENERGETYCZNEJ SYSTEMÓW Z
POMPAMI CIEPŁA POWIETRZE/WODA

Małgorzata Szulgowska-Zgrzywa
WROCLAW 2019

