

Możliwość beztlenowej biodegradacji zanieczyszczeń zawartych w permeacie po nanofiltracji serwatki kwaśnej

*Marcin Zieliński, Marcin Dębowski, Mirosław Krzemieniewski
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

1. Wstęp

Serwatka jest ubocznym produktem przeróbki mleka na twarogi, sery podpuszczkowe czy kazeinę. Stanowi ona od 65% do 80% w stosunku do objętości wykorzystywanego mleka. Taka rozpiętość wynika z technologii produkcji, na którą składają się metody wytrącania białka i stopień jego osuszenia. Ze względu na skład oraz parametry fizyczno – chemiczne, serwatka dzieli się słodką (podpuszczkową) oraz kwaśną (kwasową). Serwatka słodka powstaje w wyniku ścięcia mleka enzymem – podpuszczką, natomiast serwatkę kwaśną uzyskuje się w wyniku koagulacji mleka. Ze względu na znaczną produkcję serów twarogowych i termizowanych, w Polsce wytwarza się duże ilości serwatki kwaśnej [16, 19].

Szacuje się, iż roczna produkcja serwatki w roku 2006 wynosiła w Polsce 3 mld dm^3 . Ze względu na wysoką koncentrację związków organicznych substancja ta stanowi potencjalne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Odpad ten charakteryzuje się wysokim wskaźnikiem BZT_5 wynoszącym od 30 000 do 50 000 $\text{g O}_2/\text{dm}^3$, podczas gdy średnie BZT_5 ścieków mleczarskich mieści się w granicach od 800 do 2000 $\text{g O}_2/\text{dm}^3$ [10].

Odprowadzenie serwatki wraz ze ściekami bezpośrednio do zbiorników wodnych spowoduje daleko idące zmiany i degradację naturalnych ekosystemów. Koniecznością jest poszukiwanie oraz wdrażanie nowych technologii zmierzających do całkowitego zagospodarowania i unieszkodliwienia serwatki. Wiele działań zmierzających w tym kierunku podejmuje się na świecie, wykorzystując głównie techniki membranowe [11, 22]. Procesy te gwarantują uzyskanie dobrej jakości tego wysokowartościowego produktu do dalszego wyko-

rzystania. Również w Polsce pracują w skali przemysłowej urządzenia wykorzystujące technikę membranową, a wiele kolejnych jest projektowanych i uruchamianych w zakładach mleczarskich. Charakterystyczną cechą filtracji membranowej jest to, iż separacja składników ma charakter czysto fizyczny i nie ulegają one przemianom termicznym, chemicznym czy biologicznym. Ze względu na modułową konstrukcję instalacji można ją dostosować do każdej skali produkcyjnej [10].

Produktami otrzymanymi w procesach membranowego przerobu serwatki kwaśnej są cenne surowce: skryształizowany proszek o wysokiej lub niskiej zawartości wapnia, proszek koncentratu białek serwatkowych oraz proszek laktozowy. Wykorzystanie tej technologii wiąże się z powstawaniem dużych ilości produktu odpadowego – permeatu. Charakteryzuje się on wysokimi wartościami wskaźników ChZT, BZT₅, substancji biogennych oraz niskim pH, a to stanowi zagrożenie dla naturalnych ekosystemów i sprawia trudności w prawidłowej eksploatacji biologicznych oczyszczalni ścieków [11].

Istnieje, zatem uzasadniona potrzeba poszukiwania i wdrażania nowych, skutecznych oraz ekonomicznie uzasadnionych technologii pozwalających na degradację zanieczyszczeń zawartych w permeacie pochodzącym z membranowych procesów przeróbki serwatki. Opracowanie wydajnej metody unieszkodliwiania tego typu zanieczyszczeń rozwiąże problemy sektora mleczarskiego związane z zagospodarowaniem i utylizacją tego odpadu. Alternatywą dla obecnie stosowanych systemów tlenowego oczyszczania ścieków, mogą się stać technologie oparte na beztlenowym rozkładzie substancji organicznych [5, 6, 21]. Układy anaerobowe funkcjonują najczęściej jako samodzielne systemy zapewniające jakość ścieków na wymaganym poziomie (ładunek zanieczyszczeń organicznych eliminowany jest w przedziale 70÷90%) lub jako I stopień usuwania zanieczyszczeń, po których następują kolejne etapy oczyszczania. Podstawowymi rozwiązaniami technologicznymi są reaktory kontaktowe, filtry beztlenowe, reaktory fluidalne, reaktory wstępujące typu UASB lub EGSB [8, 9].

Stosowanie systemów beztlenowych jest uzasadnione ze względu na uzyskiwane efekty technologiczne i ekonomiczne. Niska energochłonność, pięciokrotnie mniejszy w stosunku do systemów tlenowych przyrost biomasy osadu, ograniczenie rozprzestrzeniania się aerozoli i odorów oraz szybki rozruch nawet po długiej przerwie w eksploatacji to dodatkowe atuty przemawiające za upowszechnianiem metod beztlenowych w technologii oczyszczania ścieków przemysłowych [1, 2, 18, 19]. Uniwersalność oraz przedstawione zalety układów anaerobowych uzasadniają podjęcie prób związanych z wykorzystaniem tej technologii do degradacji zanieczyszczeń powstających podczas membranowego rozdziału serwatki kwaśnej. Tym bardziej, iż problem zagospodarowania

tego odpadu staje się istotnym elementem wpływającym na funkcjonowanie zakładów przemysłowych branży mleczarskiej.

Celem pracy jest określenie możliwości wykorzystania technologii bez-tlenowej do rozkładu zanieczyszczeń zawartych w permeacie pochodzącym z membranowego rozdzielania serwatki kwaśnej.

2. Metodyka badań

W doświadczeniu analizowano możliwość unieszkodliwiania w warunkach beztlenowych permeatu pochodzącego z nanofiltracji serwatki kwaśnej. Czas trwania eksperymentu wynosił 27 dni, wykorzystane stanowiska badawcze odpowiadały skali laboratoryjnej.

Wartości wskaźników zanieczyszczeń w unieszkodliwianym permeacie oraz skład chemiczny badanego surowca przedstawiono w tabeli 1. Badany permeat charakteryzował się stosunkiem BZT₅ do ChZT wynoszącym 0,63. Natomiast stosunek związków organicznych łatwo rozkładalnych określonych jako BZT₅ do azotu był na poziomie 10,5.

Tabela 1. Charakterystyka permeatu pochodzącego z procesu nanofiltracji serwatki kwaśnej wykorzystywanego w eksperymencie

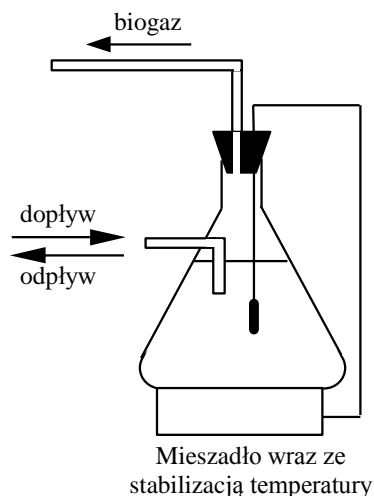
Table 1. Characteristic of permeate obtained from sour whey nanofiltration used in the experiment

Wskaźnik	Jednostka	Wartość średnia	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Odchylenie standardowe
ChZT	mg O ₂ /dm ³	1990	1984	1996	8,48
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	1265	1252	1278	18,38
N _{całk}	mg N/dm ³	120	113	127	9,90
P _{całk}	mg P/dm ³	37,7	32,4	43	7,49
Sucha masa	%	0,165	0,162	0,167	0,003
Białka	%	0,050	0,042	0,058	0,011
Laktoza	%	0,042	0,048	0,036	0,008
Popiół	%	0,053	0,054	0,051	0,002
Tłuszcz	%	0,02	0,018	0,022	0,003
Kwas mlekowy	%	0,04	0,043	0,037	0,004
pH	–	–	5,2	4,8	–

W doświadczeniu zastosowano modelowy reaktor beztlenowy o objętości czynnej 2,0 dm³ (rysunek 1). Wykorzystywana biomasa fermentacyjna pochodziła z komory oczyszczającej ścieki mleczarskie. Stosowany układ technologiczny pracował w warunkach mezofilowych w temperaturze 32°C. Stała temperatura przebiegu reakcji została zapewniona dzięki wykorzystaniu mieszadła wyposażonego w termostat.

Cykl pracy reaktora składał się z czterech faz:

- faza napełniania i mieszania 0,25 h,
- faza mieszania 23,0 h,
- faza sedimentacji 0,5 h,
- faza spustu 0,25 h.



Rys. 1. Schemat reaktora beztlenowego wykorzystywanego w doświadczeniu
Fig. 1. Diagram of anaerobic reactor used in the experiment

Obciążenie reaktora ładunkiem zanieczyszczeń organicznych utrzymywane było na poziomie 1000 mg ChZT/dm³, a stężenie biomasy w reaktorze utrzymywało się na poziomie 5000 mg s.m./dm³. Czas zatrzymania testowanego permeatu w układzie technologicznym wynosił 24 h.

W trakcie eksperymentu oceniano stopień usunięcia substancji organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT z badanego permeatu. Dodatkowo kontrolowano pH ścieków oczyszczonych oraz ilość i skład powstającego biogazu.

Analizę statystyczną uzyskanych wyników wykonano w oparciu o pakiet STATISTICA 7.1 PL. Weryfikację hipotezy dotyczącej rozkładu każdej badanej zmiennej określono na podstawie testu W Shapiro – Wilka. W celu stwierdzenia istotności różnic między zmiennymi przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Sprawdzenia jednorodności wariancji

w grupach dokonano z wykorzystaniem testu Levene'a. W celu określenia istotności różnic między analizowanymi zmiennymi test RIR Tukeya. W testach przyjęto poziom istotności na poziomie $\alpha = 0,05$.

3. Omówienie wyników i dyskusja

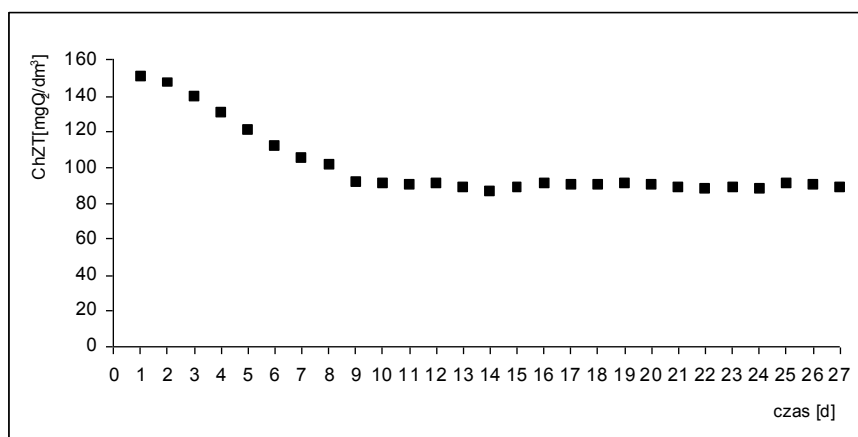
Podstawowymi składnikami decydującymi o wartości ChZT w stosowanym podczas eksperymentu permeacie są substancje białkowe oraz cukry (laktoza), w znacznie mniejszym stopniu tłuszcze. Związane jest to z faktem, iż większość związków występuje tu w postaci rozpuszczonej. Sprawność usunięcia tego rodzaju zanieczyszczeń wyrażonych wskaźnikiem ChZT w eksploatowanym reaktorze modelowym była bardzo wysoka i wahała się od 95,4 do 95,6% (rysunek 2). W trakcie eksploatacji reaktora modelowego nie stwierdzono negatywnego wpływu składu substratu na procesy oczyszczania.

Innym czynnikiem, który mógł wpływać bezpośrednio na procesy fermentacyjne i powodować bezpośrednio ograniczenie sprawności usunięcia ChZT był niski odczyn analizowanego permeatu (pH 4,8÷5,2). Zastosowane niskie obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń pozwalało jednak na utrzymanie odczynu w granicach obojętnego, czyli optymalnego dla przebiegu procesów fermentacyjnych bez dodatkowej korekty odczynu.

Inni badacze prowadzili dokładne badania określające podatność ścieków mleczarskich na rozkład beztlenowy. Doświadczenie koncentrowało się na identyfikacji mechanizmów inhibitujących procesy fermentacji metanowej [14, 17]. Zbadano biochemiczne aspekty rozkładu poszczególnych zanieczyszczeń obciążających ścieki mleczarskie oraz ich wpływ na aktywność mikroorganizmów. Prowadzone doświadczenie wykazało, iż główny komponent ścieków mleczarskich jakim jest kazeina, miała inhibitujący wpływ na mikroorganizmy osadu, jeśli nie były one wcześniej aklimatyzowane do tego substratu. Aktywność proteolityczna bakterii aklimatyzowanych do kazeiny była wysoka, a jej degradacja zachodziła najszybciej po 10 minutach kontaktu i wynosiła 91÷93% [17].

Stężenie substancji organicznych wyrażonych jako ChZT w permeacie po nanofiltracji serwatki kwaśnej mieściło się w granicach od 1987 do 1992 mg O_2/dm^3 (tabela 1). W trakcie trwania doświadczenia wyraźnie zaznaczyły się dwa okresy, różniące się istotnie ($p < 0,05$) uzyskiwanym efektem technologicznym (rysunek 2). Okres pierwszy przebiegał przez pierwszych 9 dni pracy reaktora beztlenowego. W tym czasie następowało wpracowanie osadu i stabilizacja pracy układu technologicznego. Notowane stężenia po 24 h zatrzymania substratu w systemie mieściły się w granicach od 151 do 92 mg O_2/dm^3 , co odpowiadało sprawności usunięcia w zakresie od 92,4 do 95,4% (rysunek 2). W tej części eksperymentu obserwowany procent usunięcia ChZT rósł istotnie ($p < 0,05$) z każdym kolejnym dniem prowadzenia procesu. Po tym okresie

doświadczenia, praca urządzenia pozwalała na uzyskiwanie stałych, wysokich efektów technologicznych, o czym świadczą wyniki badań. Sprawność usunięcia zanieczyszczeń wyrażonych wskaźnikiem ChZT z permeatu ustabilizowała się i przebiegała z analogiczną wydajnością do końca cyklu eksperymentalnego. Zanotowany procent usunięcia ChZT wynosił od 95,4 do 95,6%, a notowane wartości na odpływie wynosiły średnio $95,5 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (rysunek 2). W tym okresie doświadczenia nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w uzyskiwanych efektach usunięcia ChZT z permeatu.



Rys. 2. Zmiany wartości ChZT w czasie trwania eksperymentu

Fig. 2. Changes of COD value during the experiment

Podobne efekty oczyszczania ścieków pochodzących z branży mleczarskiej uzyskali Gavala i współpracownicy, którzy przeprowadzili doświadczenie mające na celu sprawdzenie maksymalnego ładunku zanieczyszczeń w ściekach z wytwórni serów. Maksymalna efektywność eliminacji materii organicznej wynosząca 98% uzyskano przy obciążeniu na poziomie $6,2 \text{ kg ChZT}/\text{m}^3$ i czasie zatrzymania 6 dni. Wzrost stężenia substancji organicznych w ściekach surowych skutkowało spadkiem sprawności oczyszczania, zmniejszeniem wydajności produkowanego gazu fermentacyjnego oraz wzrostem kwasowości środowiska w komorze reakcji [4].

W innym przypadku reaktor anaerobowy wykorzystano do oczyszczania ścieków pochodzących z wytwórni serów. Stężenie substancji organicznych wyrażonych jako ChZT wynosiło we tym przypadku $33000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ [12]. Eliminacja zanieczyszczeń organicznych w strefie beztlenowej wynosiła 86%. Reaktor typu UASB funkcjonuje z powodzeniem w Wielkiej Brytanii, gdzie wykorzystywany jest do degradacji zanieczyszczeń zawartych w serwatce oraz

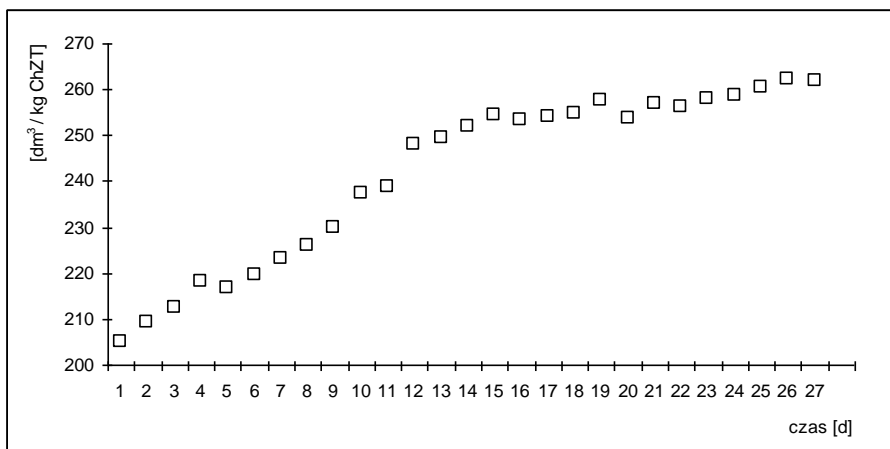
ściekach z wytwórni śmietany. Aby poprawić efektywność biodegradacji zanieczyszczeń zastosowano recyrkulację osadu oraz system tlenowej denitryfikacji. Przy czasie zatrzymania 20 dni uzyskuje się redukcję stężenia ChZT na poziomie 95% [12].

W Finlandii natomiast, wybudowano filtr beztlenowy, w których zawartość substancji węglowych wyrażonych wskaźnikami ChZT i BZT₅ wynosiła odpowiednio 2000 mg O₂/dm³ i 1200 mg O₂/dm³. Rozkład zanieczyszczeń zachodził w warunkach fermentacji mezofilowej. Głównymi problemami, które zanotowano podczas eksploatacji instalacji filtracyjnej były wahania wartości odczynu, wymywanie osadu z komory reakcji oraz akumulacja substancji tłuszczowych na wypełnieniu i zapychanie przestrzeni filtracyjnych. W celu wyeliminowania przedstawionych trudności system filtracyjny zastąpiono reaktorem beztlenowym [20].

Wartości pH ścieków oczyszczonych przez cały okres trwania doświadczenia oscylowały blisko odczynu obojętnego. Zanotowane wartości tego parametru mieściły się w granicach od pH 7,02 do pH 7,09. Zgodnie z danymi prezentowanymi w literaturze jest to zakres parametru, który zapewnia optymalny przebieg procesu fermentacji metanowej [1,4,5,13].

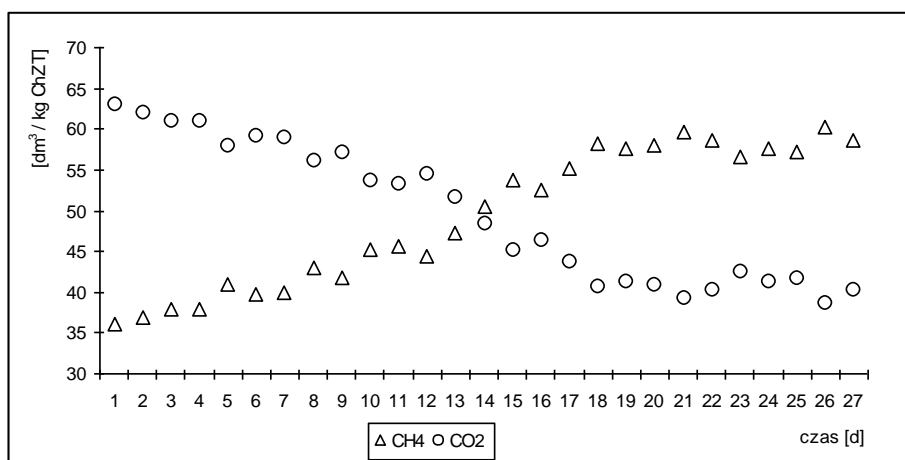
Ilość powstającego biogazu w przeliczeniu na usuniętą ilość zanieczyszczeń organicznych wyrażony wskaźnikiem ChZT zmieniała się w zakresie od 205 dm³/kg ChZT na początku eksperymentu do maksymalnie 262 dm³/kg ChZT w końcowej fazie badań. Przy czym ilość powstającego biogazu wzrastała przez pierwsze 12 dni pomiarów utrzymując się następnie na wyrównanym poziomie. Średnia ilość biogazu powstającego z 1 kg usuniętego ładunku po ustabilizowaniu się procesu wynosiła 256,2 dm³/kg ChZT (Rys. 3).

W trakcie eksperymentu zmieniał się wzajemny stosunek jego podstawowych składników to jest metanu i dwutlenku węgla. Zawartość pozostałych gazów to jest siarkowodoru i amoniaku w trakcie całych badań nie przekraczała 1%. Skład powstającego biogazu ustabilizował się około 17 dnia eksperymentu, średnio metan stanowił 56,7% natomiast dwutlenek węgla 42,3% mieszaniny (Rys. 4). Ilość biogazu wytwarzanego w procesie anaerobowym jest różna w zależności od wykorzystywanego substratu. Przykładowo podczas fermentacji ścieków syntetycznych uzyskanych na bazie octanu Hsu i Shieh [7] stwierdzili powstawanie 360 dm³ CH₄/kgChZT, natomiast w przypadku ścieków syntetycznych z dominującym udziałem glukozy jako źródła węgla Michaud i in. [15] otrzymali 350 dm³ CH₄/g ChZT. Borzacconi i in. [3] szacując możliwości pozyskiwania energii ze ścieków z przemysłu spożywczego przemysłu spożywczego podają realną wielkość produkcji biogazu w ilości 0,4 m³/kg ChZT usuniętego o zawartości metanu 65%.



Rys. 3. Ilość powstającego biogazu w przeliczeniu na usunięty ładunek ChZT [dm³/kg ChZT]

Fig. 3. Amount of generated biogas re-calculated on COD removed [dm³/kg COD]



Rys. 4. Zawartość metanu oraz dwutlenku węgla w biogazie

Fig. 4. Contents of methane and carbon dioxide in biogas

Yu i Fang [23] wykorzystali reaktor beztlenowy o przepływie wstępującym do przeprowadzenia pierwszego etapu beztlenowego rozkładu zanieczyszczeń w ściekach mleczarskich w warunkach termofilowych. Wyniki badań pokazują, iż stopień kwasogenezы zmniejszał się wraz ze wzrostem zawartości zanieczyszczeń organicznych w ściekach. Przy obciążeniu 4 kg ChZT/m³ · d

usunięcie ChZT kształtowało się na poziomie 60,8%, natomiast przy 24 kg ChZT/m³ · d spadła do wartości 27,1%. Z doświadczenia wynikało, iż węglowodany obecne w ściekach w środowisku reaktora były degradowane najszybciej, a poziom rozkładu białek i tłuszczu zmniejszał się wraz ze wzrostem tego rodzaju substancji w ściekach. Zaobserwowano, że stopień degradacji substancji białkowych następował w momencie całkowitego rozkładu węglowodanów [23]. Ponadto wzrost ciśnienia parcjalego wodoru w reaktorze prowadził do inhibicji dalszego rozkładu aminokwasów. Przy ładunku równym 24 kg ChZT/m³ · d sprawność biodegradacji węglowodanów wynosiła 92,1%, a przy zastosowaniu obciążenia równego 4 kg ChZT/m³ · d osiągnęła wartość 98,7%. Stopień rozkładu białek spadł z 89,2% dla obciążenia 4 kg ChZT/m³ · d do 67,1% w przypadku zastosowania wariantu 24 kg ChZT/m³ · d. Wzrost tego parametru technologicznego spowodował również ograniczenie sprawności rozkładu związków tłuszczowych z 42,9% do 18,0% [23].

4. Podsumowanie i wnioski

Wykorzystanie technik membranowych do utylizacji serwatki kwaśnej cieszy się stale rosnącym zainteresowaniem. Jednak oprócz wielu licznych zalet tej technologii (odzysk białek serwatkowych) pojawia się problem z zagospodarowaniem powstającego w procesie permeatu. Produkt ten charakteryzują znaczne stężenia wskaźników zanieczyszczeń głównie związków organicznych i konieczne jest jego oczyszczenie przed wprowadzeniem odbiornika.

Przeprowadzone badania wykazały, że odpowiednio prowadzony proces beztlenowy pozwala na skuteczną utylizację permeatu. Stosunkowo niskie koszty inwestycyjne budowy instalacji przy wysokiej efektywności oczyszczania i niewielkich kosztach eksploatacyjnych sprawiają, że technologia beztlenowa jest bardzo konkurencyjna w stosunku do innych dostępnych układów. Nie bez znaczenia jest możliwość pozyskiwania znacznych ilości energii w postaci biogazu, który może być bez problemu spalany w większości kotłowni gazowych. Instalacja do beztlenowej utylizacji permeatu nie wymaga budowy licznych skomplikowanych technicznie obiektów. Należy jednak przestrzegać pewnych zasad. Przede wszystkim prowadzenie procesu fermentacji metanowej wymaga stałej kontroli odczynu dopływających ścieków, a ilość dostarczanych do reaktora zanieczyszczeń powinna być w miarę równomierna. W związku z tym należy wybudować zbiornik retencyjno wyrównawczy. Po drugiej wielkości i obciążeniu reaktora biologicznego należy dobrać odpowiednio do ilości zanieczyszczeń wynikającej z jakości permeatu oraz możliwej temperatury prowadzenia procesu.

Procesy beztlenowego rozkładu wydają się być odpowiednia i perspektywiczna technologią oczyszczania ścieków mleczarskich, co potwierdzają przytoczone przykłady eksploatacji fermentatorów w skali technicznej oraz badania laboratoryjne. Charakterystyka permeatu powstającego podczas membranowego rozdziału serwatki oraz rezultaty uzyskane podczas opisanego doświadczenia wskazują, iż technologia ta może zostać z powodzeniem zaadaptowana do rozkładu zanieczyszczeń zawartych w tym substracie. Ewentualne niepowodzenia w stosowaniu tej techniki, związane są głównie z nadmierną ilością związków tłuszczowych, białkowych i niskim odczynem.

Podziękowania

Publikacja powstała przy wsparciu Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

Literatura

1. **Austermann-Haun U.:** *Anaerobic processes in wastewater treatment as sources of energy*. III Samorządowe Forum Ekologiczne pt.: Gospodarka Wodno – Ściekowa i Odpadami w Zlewniach Jezior. Rybaki 10 – 11. 10. 2002. 93÷104.
2. **Baumann U., Muller M. T.:** *Determination of anaerobic biodegradability with a simple continuous fixed-bed reactor*. Wat. Res., 31, 1997. 1513÷1517.
3. **Borzacconi L., Lopez I., Vifias M.:** *Application of anaerobic digestion to the treatment of agroindustrial effluents in Latina America*. Wat. Sci. Tech., 32, 1995. 105÷111.
4. **Gavala H. N., Kopsinis H., Skiadas I. V., Stamatelatos K., Lyberatos G.:** *Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor*. J. Agric. Engng. Res., 73, 1999. 59÷63.
5. **Han S. K., Shin H. S., Song Y. C., Lee C. Y., Kim S. H.:** *Novel anaerobic process for the methane and compost from food waste*. Proceeding of 9th World Congress on Anaerobic Digestion. Antwerp, Belgium, 02. – 06. 09, 2001. 645 ÷650.
6. **Hawkes R. F., Donnelly T., Anderson G. K.:** *Comparative performance of anaerobic digesters operating on ice – cream wastewater*. Wat. Res., 29, 1995. 525÷533.
7. **Hsu Y., Shieh W. K.:** *Start-up of anaerobic fluidized bed reactors with acetic acid as the substrate*. Biotechnol. Bioeng., 41, 1993. 347÷353.
8. **Janczukowicz W., Jędrzejewska M., Krzemieniewski M., Pesta J.:** *Możliwości zastosowania procesu beztlenowego rozkładu zanieczyszczeń w przemyśle mleczarskim*. Przegląd Mleczarski, 1, 2003. 30÷34.
9. **Jeszka J.:** *Characterization of granular sludge from UASB reactor*. Krajowa Konferencja Naukowo – Techniczna, Częstochowa 29 –30. 06. 1993. 295÷302.
10. **Jędrzejewska M., Krzemieniewski M., Janczukowicz W., Pesta J.:** *Zastosowanie separacji membranowej oraz beztlenowych procesów rozkładu w technologii zagospodarowania serwatki kwaśnej*. Ekotechnika, 1, 2003. 12÷14.

11. **Kroll J., Budzyński J.:** *Zastosowanie procesów membranowych w przetwórstwie serwatki.* Przegląd Mleczarski, 2, 2001. 66÷68.
12. **Kubicki M.:** *Ochrona Środowiska w przemyśle mleczarskim.* Fundacja Programów Pomocy dla Rolnictwa, 1997.
13. **Lettinga G., Hulshoff L. W.:** *UASB-process design for various types of wastewaters.* Wat. Sci. Technol., 24, 1991. 87÷107.
14. **Lin C. Y., Chen C. C.:** *Effect of heavy metals on the methanogenic UASB granule.* Wat. Res., 33, 1998. 409÷416.
15. **Michaud S., Bernet N., Buffiere I., Roustan M., Moletta R.:** *Methane yield as a monitoring parameter for the start-up of anaerobic fixed film reactor.* Wat. Res., 36, 2002. 1385÷1391.
16. **Oziemkowski P.:** *Odwrócona osmoza, ultraosmoza i elektrodializa w technologii przerobu serwatki.* Przemysł Spożywczy, 2, 1994. 45÷51.
17. **Perle M., Kimchie S., Shelef G.:** *Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater.* Wat. Res., 29, 1995. 1549÷1554.
18. **Piechocki J.:** *Niekonwencjonalne źródła energii.* III Samorządowe Forum Ekologiczne pt.: Gospodarka Wodno – Ściekowa i Odpadami w Zlewniach Jezior. Rybaki 10 – 11. 10., 2002. 105÷129.
19. **Popko R., Popko H., Hys L.:** *Kierunki przemysłowego przetwórstwa serwatki.* Przegląd Mleczarski, 10, 1992. 230÷236.
20. **Ruffer H., Rosenwinkel K. H.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych.* Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO. Bydgoszcz 1998.
21. **Sharma V. K., Testa C., Castelluccio G.:** *Anaerobic treatment of semi-solid organic waste.* Energy Conversion and Management, 1999. 40, 369 – 384.
22. **Surówka K.:** *Procesy membranowe i ich wykorzystanie w przemyśle spożywczym.* Przemysł Spożywczy, 4, 1993. 93÷97.
23. **Yan J. Q., Liao P. H., Lo K. V.:** *Methane production from cheese whey.* Biomass, 17, 1988. 185÷202.