



Wpływ chemiczno-termicznej modyfikacji osadów nadmiernych na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych w procesie fermentacji metanowej

Iwona Zawieja, Paweł Wolski
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Wraz ze wstąpieniem Polski do Unii Europejskiej ustalono, że: osad powstający w wyniku procesu oczyszczania ścieków winien być ponownie wykorzystany w każdym przypadku, gdy jest to właściwe. Sposoby usuwania osadów powinny ograniczać do minimum skutki niekorzystnego wpływu na środowisko [5]. Składowanie osadów o wysokiej zawartości związków organicznych jest niedopuszczalne. Oczyszczalnie ścieków zostały zmuszone do modernizacji istniejących ciągów technologicznych, ponieważ mają określoną kubaturę i przepustowość, co przy wzroście ilości przepływających ścieków ma negatywny wpływ na efekty procesu przeróbki osadów [4]. Przeróbka osadów ściekowych stanowi około 70% kosztów pracy oczyszczalni. Aby proces oczyszczania ścieków był opłacalny w dużych oczyszczalniach (gdzie $Q_{\text{śc}}$ wynosi około $500 \text{ m}^3/\text{d}$) osady wstępne i wtórne stabilizowane są w procesie fermentacji metanowej [2]. Fermentacja metanowa jest powszechnie uważana za technologię ekonomiczną i przyjazną dla środowiska.

Badania dotyczące wpływu wstępnej przeróbki osadów ściekowych na poprawę efektów fermentacji metanowej prowadzone są od ponad kilkunastu lat. Stopień upłynnienia nierozpuszczalnych polimerów organicznych do postaci rozpuszczonej, dostępnych dla mikroorganizmów, ma znaczący wpływ na szybkość biodegradacji osadów oraz efektywność zagęszczania osadów po procesie stabilizacji [3, 10, 17, 24].

Fazami ograniczającymi szybkość beztlenowego rozkładu są faza hydrolityczna i metanogenna.

W celu usprawnienia przebiegu stabilizacji beztlenowej stwierdzono, że poddanie osadów nadmiernych procesowi wstępnej dezintegracji ma znaczący wpływ na efektywność procesu. W wyniku intensyfikacji fazy hydrolizy można zaobserwować wydłużenie fazy metanogennej procesu, znaczny wzrost produkcji biogazu. W dzisiejszych czasach rozwój technologii wpływających na wzrost produkcji biogazu, jako niekonwencjonalnego źródła energii stanowi ważne zagadnienie badawcze [15]. Pozyskiwany biogaz posiada dużą kaloryczność, która pozwala na pokrycie zapotrzebowania energetycznego oczyszczalni ścieków, wytworzenie ciepła użytego do celów grzewczych oraz wytworzenie energii elektrycznej wykorzystywanej do bezpośredniego napędu urządzeń.

Zgodnie z podziałem metod dezintegracji osadów ściekowych [19] wyróżnia się następujące metody: mechaniczne, chemiczne, termiczne i hybrydowe. Z podanych metod jednak tylko nieliczne znajdują praktyczne zastosowanie w procesach technologicznych oczyszczania ścieków, między innymi czynne działanie pola ultradźwiękowego [8, 11]. Jak podaje literatura źródłowa [16, 19] do metod termicznej dezintegracji osadów ściekowych zalicza się między innymi:

- metody niskotemperaturowe – zachodzące w temperaturach poniżej 100°C,
- metody wysokotemperaturowe – zachodzące powyżej 100°C.

Najwcześniej zastosowanie znalazły metody obróbki termicznej. W wyniku zachodzącej hydrolizy termicznej osadów następuje już na etapie procesu kondycjonowania generowanie lotnych kwasów tłuszczowych (LKT). Uzyskana wartość LKT determinuje przebieg hydrolizy biologicznej, stanowiącej pierwszą fazę stabilizacji beztlenowej. Zwiększenie szybkości wytwarzania LKT oraz wzrost ich wartości w kolejnych dobach kwaśnej fermentacji wpływa bezpośrednio na efektywność procesu stabilizacji tj. wzrost produkcji biogazu oraz stopień przefermentowania osadów [2, 13, 19].

Hydroliza termiczna prowadzona przez 20 min w temperaturze 170°C spowodowała ponad 70% zmniejszenie suchej masy przy ponad 3-krotnym zwiększeniu obciążenia komory masą organiczną [23]. Prowadzenie procesu hydrolizy w niższych temperaturach (60–80°C)

wpływa korzystnie na skład otrzymanego hydrolizatu, lecz wymaga dłuższego czasu reakcji (60–120 min) [16, 18]. Kolejną metodą intensyfikacji procesu stabilizacji beztlenowej osadów ściekowych jest metoda wstępnej hydrolizy chemicznej, która wywiera duży wpływ na stopień upłynnienia substancji organicznych zawartych w osadach. W metodzie chemicznej w celu dezintegracji stałej frakcji organicznej wykorzystuje się energie reakcji chemicznych, często powiązane z warunkami, w jakich zachodzi reakcja między innymi jest temperatura, czy też ciśnienie. Chemiczne metody dezintegracji można podzielić na: utleniające (ozonowanie, utlenianie) oraz na hydrolizę kwaśną i zasadową. Środki, które najczęściej wykorzystywane są do przeprowadzenia chemicznej dezintegracji to: O_2 , O_3 , H_2O_2 , HCl , H_2SO_4 , $NaOH$, NH_3 [18, 19, 25]. Liczne badania prowadzone są również nad wpływem odczynika Fentona na podatność osadów ściekowych na biodegradację [6, 7].

Związkiem o silnych właściwościach utleniających jest również kwas nadoctowy. Z powodu swoich właściwości chemicznych, kwas nadoctowy należy do grupy reaktywnych związków mikrobójczych. Substancje z tej grupy, do której należą również aldehydy wywierają swój wpływ poprzez chemiczne przekształcenie substancji zawartych w komórce lub/i błonie komórkowej. Ich mechanizm działania jest zatem nieswoisty, przez co istnieje mała możliwość rozwoju oporności. Kwas nadoctowy działa zabójczo lub inaktywująco na szerokie spektrum bakterii, włączając mykobakterie i przetrwalniki bakteryjne, a także na grzyby i wirusy, włączając trudne do inaktywacji wirusy bez toczkowe, jak wirus polio czy wzw typu A. Z uwagi na wysoką reaktywność chemiczną kwas nadoctowy może również wchodzić w reakcje chemiczne z innymi substancjami organicznymi. Podczas działania kwasu nadoctowego następuje tworzenie się rodników, które reagują z grupami funkcyjnymi białek, doprowadzając do ich nieodwracalnego uszkodzenia [1].

Technologię termochemiczną badali m.in. hiszpańscy naukowcy, uzyskując wzrost wartości ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej o 76% w porównaniu z osadem niekondycjonowanym. Efekt taki był wynikiem 1-godzinnego alkalizowania osadu dawką $2,5 \text{ g NaOH/dm}^3$ w temperaturze 170°C i pod ciśnieniem 1 MPa. Szybkość hydrolizy termochemicznej dzięki zastosowaniu 0,03 n NaOH w temperaturze 80°C była w pierwszym dniu badań 2-krotnie większa od szybkości hydrolizy w temperaturze 60°C i aż 40-krotnie większa, niż

w przebiegu mezofilowej fermentacji metanowej. Do obróbki termochemicznej stosowano także KOH, $Mg(OH)_2$ i $Ca(OH)_2$, uzyskując efektywny przyrost ChZT substancji rozpuszczonych odpowiednio o: 51,8; 47,8; 18,3 i 17,1% [16].

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu chemiczno-termicznej modyfikacji osadów nadmiernych na intensyfikację produkcji lotnych kwasów tłuszczowych w procesie 8-dobowej stabilizacji beztlenowej. Efektywność procesu dezintegracji oceniono ponadto na podstawie uzyskanego stopnia dezintegracji oraz odnotowanego po procesie 8-dobowej stabilizacji stopnia przefermentowania osadów.

2. Substrat badań

Substratem badań był nadmierny osad czynny (90%) oraz osad przefermentowany (10%) pełniący rolę zaszczezu. Osady pobrano z Centralnej Oczyszczalni Ścieków P.S.W. „Warta” w Częstochowie. Fermentacji metanowej poddano następujące mieszaniny osadów tj.:

- Mieszanina A – surowy osad nadmierny + osad przefermentowany;
- Mieszanina B – osad nadmierny dezintegrowany termicznie w temperaturze 50°C przez 1,5 h + osad przefermentowany;
- Mieszanina C – osad nadmierny dezintegrowany termicznie w temperaturze 70°C przez 6 h + osad przefermentowany;
- Mieszanina D – osad nadmierny dezintegrowany chemicznie przy użyciu kwasu nadoctowego jako reagenta w ilości 0,1 cm³ CH₃COOOH/dm³ osadu + osad przefermentowany;
- Mieszanina E – osad nadmierny dezintegrowany chemicznie przy użyciu kwasu nadoctowego, jako reagenta w ilości 0,5 cm³ CH₃COOOH/dm³ osadu + osad przefermentowany;
- Mieszanina F – osad nadmierny dezintegrowany chemicznie przy użyciu kwasu nadoctowego, jako reagenta w ilości 2,5 cm³ CH₃COOOH/dm³ osadu + osad przefermentowany;
- Mieszanina G – osad nadmierny dezintegrowany metodą hybrydową tj. dezintegrowany chemicznie przy użyciu kwasu nadoctowego, jako reagenta w ilości 0,5 cm³ CH₃COOOH/dm³ osadu, a następnie dezintegrowany termicznie w temperaturze 70°C przez 6 h + osad przefermentowany;

- Mieszanina H – osad nadmierny dezintegrowany metodą hybrydową tj. dezintegrowany chemicznie przy użyciu kwasu nadoctowego, jako reagenta w ilości $2,5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOOH}/\text{dm}^3$ osadu, a następnie dezintegrowany termicznie w temperaturze 70°C przez 6 h + osad prefermentowany.

W tabeli 1 oraz 2 przedstawiono ogólną charakterystykę osadów użytych do badań, stanowiących substrat do sporządzenia mieszanin poddanych stabilizacji (Mieszanina A–H).

Tabela 1. Wybrane parametry fizyczno-chemiczne mieszanin osadów użytych do badań (Mieszanina A, B, C, D)

Table 1. Selected parameters of the physical-chemical sludge mixtures used in the study (mixture of A, B, C, D)

Mieszanina A, Mieszanina B	OSAD PRZEFERMENTOWANY (<i>inoculum</i>)				
	sucha masa	sucha masa min.	sucha masa org.	LKT	ChZT
	g/dm^3	g/dm^3	g/dm^3	$\text{mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$
	18,03	6,38	11,65	822,86	1357,50
	SUROWY OSAD NADMIERNY				
	8,98	1,99	6,99	102,86	165,00
Mieszanina C	OSAD PRZEFERMENTOWANY (<i>inoculum</i>)				
	19,60	7,24	13,36	617,14	1021,00
	SUROWY OSAD NADMIERNY				
	9,81	3,15	6,67	85,71	69,50
Mieszanina D	OSAD PRZEFERMENTOWANY (<i>inoculum</i>)				
	15,30	5,01	10,29	720,00	1125,00
	SUROWY OSAD NADMIERNY				
	18,03	7,61	10,42	102,86	86,00

Tabela 2. Wybrane parametry fizyczno-chemiczne osadów użytych do badań użytych do badań (Mieszanina E, F, G, H)

Table 2. Selected parameters of the physical-chemical sludge mixtures used in the study (mixture of E, F, G, H)

Mieszanina E	OSAD PRZEFERMENTOWANY (<i>inoculum</i>)				
	sucha masa	sucha masa min.	sucha masa org.	LKT	ChZT
	g/dm ³	g/dm ³	g/dm ³	mg CH ₃ COOH/dm ³	mg O ₂ /dm ³
	17,84	5,41	12,43	205,71	1004,00
SUROWY OSAD NADMIERNY					
	10,96	3,29	7,68	120,00	89,00
Mieszanina F	OSAD PRZEFERMENTOWANY (<i>inoculum</i>)				
	10,74	3,49	7,26	257,14	1051,00
	SUROWY OSAD NADMIERNY				
	10,97	3,29	7,68	120,00	96,00
Mieszanina G, Mieszanina H	OSAD PRZEFERMENTOWANY (<i>inoculum</i>)				
	16,97	7,79	9,19	857,14	1026,00
	SUROWY OSAD NADMIERNY				
	8,87	1,97	6,90	154,29	105,00

3. Metodyka badań

Osady poddano dezintegracji metodą termiczną, chemiczną oraz hybrydową, stanowiącą kombinację w/w metod samodzielnych.

W celu określenia najkorzystniejszych warunków termicznego kondycjonowania osady wprowadzono do kolb laboratoryjnych zabezpieczonych przed dostępem powietrza szklanym korkiem z rurką manometryczną i umieszczono w łaźni wodnej. Objętość próbki wynosiła 500 ml.

Przy określeniu najkorzystniejszych warunków kwaśnej dezintegracji osadów nadmiernych wykorzystano kwas nadoctowy. Był to preparat o nazwie handlowej STERIDIAL W – 15, jest on koncentratem, który zawiera 15% roztwór kwasu nadoctowego i nadtlenek wodoru w mieszaninie równowagowej. Jest preparatem żrącym i posiada silne właściwości utleniające [14, 22]. Czas dezintegracji kwaśnej wynosił 24 godziny, proces prowadzony był w temperaturze otoczenia.

W przypadku dezintegracji chemiczno-termicznej efekt lizy komórek, zainicjowany poprzez dodanie kwasu nadoctowego został zintensyfikowany poprzez hydrolizę termiczną. W pierwszym etapie osady (500 ml) poddano modyfikacji chemicznej wybraną dawką reagenta, następnie poddano obróbce termicznej.

W badaniach zastosowano następujące warunki kondycjonowania:

- metoda termiczna: temperatura 50°C, czas ogrzewania 1,5 h oraz temperatura 70°C, czas ogrzewania 6 h;
- metoda chemiczna: dawka reagenta 0,1 cm³ CH₃COOOH/dm³ osadu, 0,5 cm³ CH₃COOOH/dm³ osadu i 2,5 cm³ CH₃COOOH/dm³ osadu, czas modyfikacji metodą chemiczną 24 h w temperaturze otoczenia.
- metoda hybrydowa: dezintegracja chemiczna przy użyciu kwasu nadoctowego, jako reagenta w ilości 0,5 cm³ CH₃COOOH/dm³ osadu i 2,5 cm³ CH₃COOOH/dm³ osadu wspomagana dezintegracją termiczną w temperaturze 70°C przez 6 h.

W celu określenia wpływu chemicznej modyfikacji osadów prowadzonej kwasem nadoctowym, na wzrost podatności osadów nadmiernych na biodegradację, uzyskana po procesie dezintegracji wartość LKT oraz ChZT została skorygowana o wartość tych parametrów pochodzącą z wprowadzonej do osadów dawki kwasu nadoctowego. Zgodnie z Appels L. i in. [12] założono, że kwas nadoctowy w środowisku wodnym ulega całkowitemu rozkładowi do kwasu octowego. Wartość dodatkowego ChZT pochodzącą z wprowadzonej dawki reagenta można obliczyć z zależności 1,07 g O₂/g CH₃COOH. W przeprowadzonych obliczeniach uwzględniono ponadto procentową zawartość kwasu nadoctowego w preparacie oraz jego gęstość.

W celu zaobserwowania zmian struktury osadów wykonano preparaty mikroskopowe. Do obserwacji struktury osadów posłużył mikroskop Olympus BX 41 z oprzyrządowaniem do wykonywania zdjęć. Obserwacje prowadzono stosując 10-krotne powiększenie.

Proces fermentacji metanowej prowadzony był w ośmiu szklanych kolbach laboratoryjnych, które pełniły rolę komór fermentacyjnych. Przed rozpoczęciem procesu kolby laboratoryjne o objętości 0,5 dm³ zostały zabezpieczone przed dostępem powietrza korkami o średnicy 33 mm oraz szklanymi rurkami manometrycznymi, co umożliwiło od-

Wpływ powstającego biogazu. Umieszczone w cieplarni laboratoryjnej w temperaturze 37°C kolby mieszane były ręcznie, jednokrotnie w ciągu doby w celu wymieszania całej objętości osadów, przeciwdziałania powstawaniu kożucha oraz niedopuszczenia do powstania obszarów przeciążonych ładunkiem zanieczyszczeń. Wykonano następujące oznaczenia fizyczno-chemiczne [9, 20, 21]:

- suchej masy, suchej masy organicznej, suchej masy mineralnej wg PN-EN-12879,
- lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) metodą destylacji z parą wodną wg PN-75/C-04616/04,
- chemicznego zapotrzebowania tlenu metodą dwuchromianową wg ISO 7027.

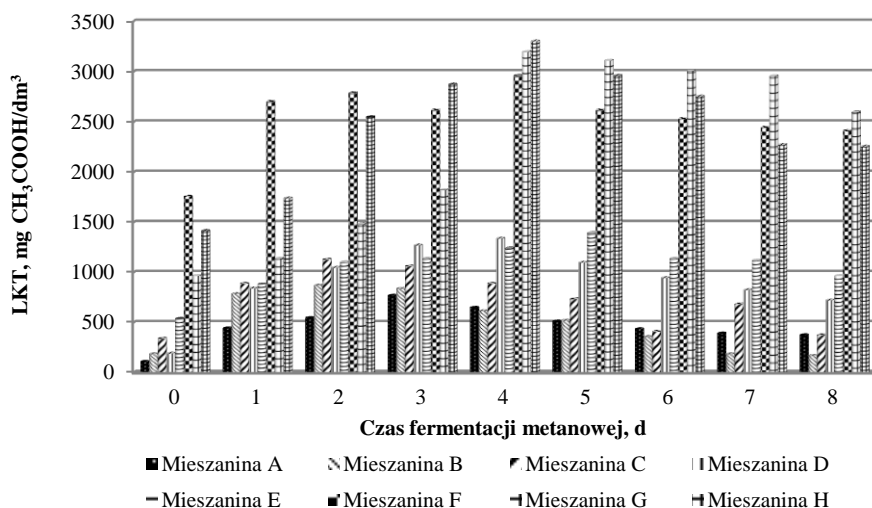
4. Wyniki badań

Poddanie osadów nadmiernych termicznej, chemicznej oraz termiczno-chemicznej dezintegracji, przed procesem stabilizacji beztlenowej, przyczyniło się do zwiększonego generowania lotnych kwasów tłuszczowych oraz do intensyfikacji rozkładu związków organicznych zawartych w osadach nadmiernych w odniesieniu do przebiegu procesu stabilizacji beztlenowej surowych osadów nadmiernych. Stabilizacja beztlenowa wymaga zniszczenia ścian komórkowych mikroorganizmów zawartych w osadzie nadmiernym. Efekt ten został osiągnięty poprzez poddanie osadów działaniu w/w metod dezintegracji. Wpływ dezintegracji na przebieg procesu stabilizacji beztlenowej oceniono na podstawie zaobserwowanego wzrostu wartości ChZT wody osadowej w stosunku do wartości początkowej. Aby określić efektywność przebiegu procesu stabilizacji beztlenowej za parametr kontrolny przyjęto wartość LKT, która w odniesieniu do wartości początkowej odnotowanej w dobie zainicjowania procesu wzrastała w kolejnych dniach jego prowadzenia. Ocenie poddano również stopień przefermentowania osadów. Dla badanych mieszanin po 8 dobach prowadzenia procesu stabilizacji uzyskano następujący stopień przefermentowania osadów:

- Mieszanina A – 16,88%,
- Mieszanina B – 30,76%,
- Mieszanina C – 33,63%,
- Mieszanina D – 18,63%,

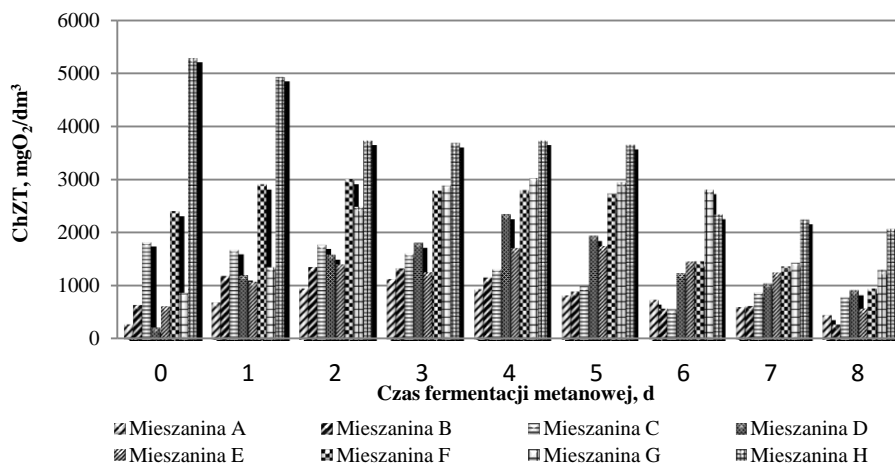
- Mieszanina E – 27,36%,
- Mieszanina F – 35,09%,
- Mieszanina G – 37,12%,
- Mieszanina H – 39,87%.

Na rysunku 1 przedstawiono zmiany wartości lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), natomiast na rysunku 2 zmiany wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen odnotowane w kolejnych dobach prowadzenia procesu stabilizacji beztlenowej badanych mieszanin.



Rys. 1. Zmiany wartości lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) odnotowane podczas 8-dobowej stabilizacji beztlenowej badanych mieszanin (Mieszanina A–H)
Fig. 1. Changes in the volatile fatty acids (VFAs) recorded during the 8-daily anaerobic stabilization examined mixtures (Mixture A–H)

W przypadku stabilizacji beztlenowej surowych osadów nadmiernych (Mieszanina A) maksymalną wartość LKT oraz ChZT wynosząco odpowiednio 771 mg CH₃COOH/dm³ oraz 1123 mg O₂/dm³ odnotowano w 3 dobie procesu. Wartość początkowa tych wskaźników wynosiła 111 mg CH₃COOH/dm³ oraz 288 mg O₂/dm³.



Rys. 2. Zmiany wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) odnotowane podczas 8-dobowej stabilizacji beztlenowej badanych mieszanin (Miesz. A–H)

Fig. 2. Changes in the chemical oxygen demand (COD) recorded during the 8-daily anaerobic stabilization examined mixtures (Mixture A–H)

Zaobserwowano wzrost wartości lotnych kwasów tłuszczowych w przypadku każdej z mieszanin, której podstawowy substrat tj. osad nadmierny został poddany dezintegracji, jedną z badanych metod (rys. 1). W przypadku Miesz. B maksymalną wartość LKT oraz ChZT wynosząco odpowiednio 874 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ oraz 1344 mg O_2/dm^3 odnotowano w 2 dobie procesu. Wartość początkowa tych wskaźników wynosiła 189 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ oraz 640 mg O_2/dm^3 . Termiczne kondycjonowanie w temperaturze 50°C (Miesz. B) spowodowało 22% wzrost wartości LKT zaobserwowany w 2 dobie procesu w stosunku do wartości początkowej.

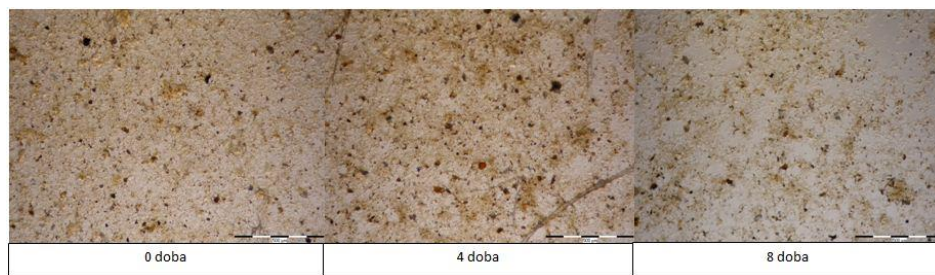
W przypadku Miesz. C maksymalną wartość LKT oraz ChZT wynosząco odpowiednio 1131 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ oraz 1778 mg O_2/dm^3 odnotowano w 2 dobie procesu. Wartość początkowa tych wskaźników wynosiła 343 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ oraz 1826 mg O_2/dm^3 . Dezintegracja termiczna przeprowadzona w temperaturze 70°C wpłynęła na wzrost wartości LKT o 30% w stosunku do wartości początkowej. Kolejne metody, które zostały przeprowadzone to chemiczna dezintegracja osadów ściekowych z zastosowaniem reagenta w ilości 0,1; 0,5 i 2,5 cm^3

$\text{CH}_3\text{COOOH}/\text{dm}^3$ osadu. Odnosząc się do metody chemicznej z zastosowaniem reagenta w ilości $0,1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOOH}/\text{dm}^3$ osadu (Mieszanina D) zanotowano wzrost wartości LKT o 15% tj. z wartości początkowej $194 \text{ mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ do wartości maksymalnej $1342 \text{ mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ w 4 dobie procesu. Natomiast o 41% nastąpił wzrost przy użyciu reagenta w ilości $0,5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOOH}/\text{dm}^3$ osadu (Mieszanina E) tj. z wartości $540 \text{ mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ do wartości maksymalnej $1398 \text{ mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ uzyskanej w 5 dobie procesu. Najbardziej skuteczna okazała się metoda chemiczna z zastosowaniem dawki reagenta $2,5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOOH}/\text{dm}^3$ osadu (Mieszanina F), w przypadku której wzrost wartości LKT wyniósł 60% w stosunku do wartości początkowej wynoszącej $1761 \text{ mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$. Natomiast w przypadku badanych Mieszanin D, E oraz F maksymalną wartość ChZT wynoszącą 2347, 1747 oraz 2789 odnotowano odpowiednio dla mieszaniny D oraz F w 4 dobie stabilizacji, natomiast w przypadku Mieszaniny E w 5 dobie procesu.

Połączenie metody chemicznej dezintegracji z termiczną dezintegracją przyczyniło się do wzrostu wartości LKT oraz ChZT, w odniesieniu do wartości tych parametrów uzyskanych podczas stabilizacji beztlenowej osadów dezintegrowanych metodą samodzielną. W osadzie nadmiernym dezintegrowanym metodą hybrydową tj. dezintegrowanym chemicznie przy użyciu kwasu nadoctowego, jako reagenta w ilości $0,5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOOH}/\text{dm}^3$ osadu, a następnie dezintegrowanym termicznie w temperaturze 70°C przez 6 h (Mieszanina G) stwierdzono najwyższą wartość LKT oraz ChZT odpowiednio $3198 \text{ mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ oraz $3036 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ w 4 dobie procesu fermentacji. Wartość początkowa tych wskaźników wynosiła $969 \text{ mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ oraz $2883 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Dla Mieszaniny H najwyższa wartość LKT $3304 \text{ mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ została osiągnięta w 4 dobie fermentacji, odnotowano 43% wzrost wartości LKT w odniesieniu do wartości początkowej, wynoszącej $1418 \text{ mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$. Natomiast maksymalna wartość ChZT została osiągnięta w zerowej dobie fermentacji i wynosiła $5300 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, po której odnotowano tendencję spadkową i w 8 dobie wartość ChZT wyniosła $2083 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

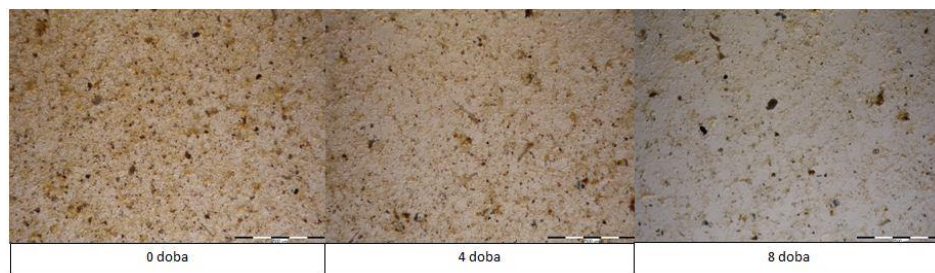
Dezintegracja termiczna, chemiczna oraz termiczno-chemiczna wpłynęła na zmianę struktury osadów nadmiernych, co potwierdziły przeprowadzone obserwacje mikroskopowe (Rysunek 3, 4, 5). Zauważono, że struktura niekondycjonowanych osadów nadmiernych charakteryzuje się licznymi skupiskami fazy stałej oraz widocznymi przestrzeniami

fazy ciekłej. Osady poddane dezintegracji termicznej, chemicznej oraz hybrydowej charakteryzują się znacznym rozdrobnieniem fazy stałej i widocznymi przestrzeniami fazy ciekłej. Spowodowane jest to dyspergującym działaniem zastosowanych metod preparowania osadów, co warunkuje przebieg hydrolizy kwaśnej w trakcie fermentacji metanowej. Liza komórek mikroorganizmów wpływa na zwiększenie stopnia minimalizacji cząstek osadów, pozostałych do unieszkodliwiania. Największy stopień upłynnienia osadów zaobserwowano dla Mieszanki H tj. osadów nadmiernych dezintegrowanych chemicznie przy użyciu kwasu na-doctowego, jako reagenta w ilości 2,5 cm³ CH₃COOOH/dm³ osadu, a następnie dezintegrowanych termicznie w temperaturze 70°C przez 6 h.



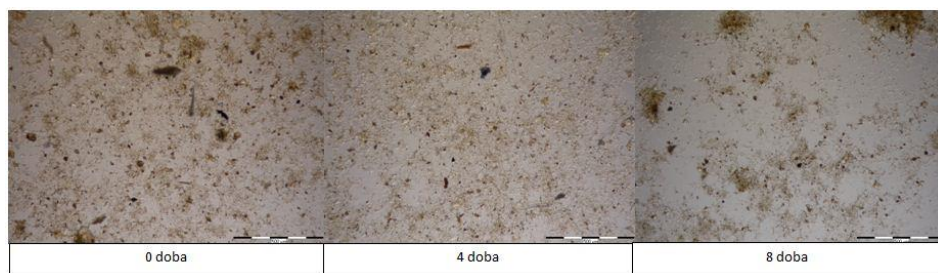
Rys. 3. Struktura surowych osadów nadmiernych (Mieszanka A) poddanych 8-dobowej stabilizacji beztlenowej

Fig 3. The structure of raw excess sludge (Mixture A) submitted 8-daily anaerobic stabilization



Rys. 4. Struktura osadów nadmiernych dezintegrowanych termicznie w temperaturze 70°C przez 6 h (Mieszanka C) poddanych 8-dobowej stabilizacji beztlenowej

Fig 4. The structure of thermally disintegrated excess sludge by heat at 70°C for 6 hours (Mixture C) undergoing 8-daily anaerobic stabilization



Rys. 5. Struktura osadów nadmiernych dezintegrowanych metodą hybrydową tj. dezintegrowanych chemicznie przy użyciu kwasu nadoctowego, jako reagenta w ilości $2,5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOOH} / \text{dm}^3$ osadu, a następnie dezintegrowanych termicznie w temperaturze 70°C przez 6 h (Mieszania H) poddanych 8-dobowej stabilizacji beztlenowej

Fig. 5. The structure of excess sludge disintegrated by hybrid method i.e. chemically disintegrated using peracetic acid as a reagent in an amount of $2.5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOOH} / \text{dm}^3$ of sludge then thermally disintegrated at 70°C for 6 hours (Mixture H) exposed 8-daily anaerobic stabilization

5. Podsumowanie i wnioski

Poddanie osadów dezintegracji metodą termiczną, chemiczną oraz hybrydową, stanowiącą połączenie w/w metod samodzielnych wpłynęło na znaczną intensyfikację fazy hydrolitycznej procesu stabilizacji beztlenowej. Wynikiem wzrostu podatności substancji organicznych zawartych w osadach nadmiernych na biodegradację był wzrost ilości oraz tempa generowania lotnych kwasów tłuszczowych z osadów poddanych modyfikacji w odniesieniu do stabilizacji beztlenowej osadów surowych. Wspomaganie działania hydrolizy kwaśnej hydrolizą termiczną w połączeniu z działaniem hydrolizy biologicznej, stanowiącej pierwszą fazę procesu fermentacji metanowej wpłynęło na uzyskanie największego, spośród badanych metod dezintegracji, wzrostu produkcji LKT z preparowanych osadów, co korelowało z uzyskaną wartością ChZT oraz otrzymanym stopniem przefermentowania osadów.

Na podstawie uzyskanych wyników badań sformułowano następujące wnioski:

1. W przypadku procesu stabilizacji beztlenowej termicznie dezintegrowanych osadów nadmiernych, przy użyciu temperatury 50°C i czasu ogrzewania 1,5 h (Mieszanie B) oraz 70°C i czasu ogrzewania 6 h (Mieszanie C) uzyskano stopień przefermentowania wyno-

- szący odpowiednio: 30,76% oraz 33,63%. Dla badanych osadów tj. Mieszanina B oraz C maksymalną wartość lotnych kwasów tłuszczowych tj. 874 i 1131 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ uzyskano w 2 dobie procesu.
2. W przypadku prowadzenia procesu stabilizacji beztlenowej kondycjonowanych chemicznie osadów nadmiernych tj. Mieszanina D, E oraz F odpowiednio dawką 0,1; 0,5; 2,5 $\text{cm}^3 \text{CH}_3\text{COOOH}/\text{dm}^3$ osadu największy stopień przefermentowania osadów wynoszący 35,09% uzyskano dla Mieszaniny F, dla której w 2 dobie procesu uzyskano maksymalną wartości LKT wynoszącą 2961 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$.
 3. W przypadku przebiegu procesu stabilizacji osadów dezintegrowanych samodzielną metodą kwaśną oraz metodą hybrydową łączącą dezintegrację kwaśną i dezintegrację termiczną, w obu przypadkach dawką 0,5 $\text{cm}^3 \text{CH}_3\text{COOOH}/\text{dm}^3$ osadu (odpowiednio Mieszanina E oraz G) uzyskano dla metody hybrydowej wzrost stopnia przefermentowania osadów wynoszący około 10%. Natomiast w przypadku przebiegu stabilizacji beztlenowej osadów dezintegrowanych samodzielną metodą kwaśną oraz hybrydową łączącą dezintegrację kwaśną i dezintegrację termiczną, stosując w obu przypadkach dawkę 2,5 $\text{cm}^3 \text{CH}_3\text{COOOH}/\text{dm}^3$ osadu (odpowiednio Mieszanina F oraz H) uzyskano dla metody hybrydowej wzrost stopnia przefermentowania osadów wynoszący około 5%. Dla Mieszaniny G oraz H maksymalną wartość lotnych kwasów tłuszczowych odpowiednio 3198 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ oraz 3304 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ uzyskano w 4 dobie procesu.

Badania przeprowadzono w ramach BS – PB – 401/303/12.

Literatura

1. **Bering H.:** *100 lat kwasu nadoctowego, stara substancja z nowymi perspektywami.* Aseptyka, nr 2, 15–17 (2003).
2. **Bień J. B.:** *Osady ściekowe – teoria i praktyka.* Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2002.
3. **Bień J., Kamizela T., Kowalczyk M., Mrowiec M.:** *Possibilities of gravitational and mechanical separation of sonicated activated sludge suspensions.* Environment Protection Engineering, 35(2), 67–7 (2009).
4. Dezintegracja osadów ściekowych – informacje podstawowe, <http://www.oczyszczanie-ściekow.pl>, 05.2011.

5. Dz. U. L. 135 z 30 maja 1991 r. (Polskie Wydanie Specjalne, Rozdział 15, Tom 02, P. 26–30).
6. **Erden Kaynak G., Filibelt A.:** *Assessment of fenton process as a minimization technique for biological sludge: Effects on anaerobic sludge bioprocessing.* Journal of Residuals Science and Technology, Volume 5, Issue 3, 151–160 (2008).
7. **Erden, G., Filibeli, A.:** *Improving anaerobic biodegradability of biological sludges by Fenton pre-treatment: Effects on single stage and two-stage anaerobic digestion.* Desalination, Volume 251, Issue 1-3, 58–63 (2010).
8. **Grosser A., Kamizela T., Neczaj E.:** *Oczyszczanie ścieków z produkcji płyt pilśniowych wspomagane polem ultradźwiękowym w reaktorze SBR.* Inżynieria i Ochrona Środowiska, Tom 12, nr 4, 295–305 (2009).
9. International Measurements Standards ISO 7027.
10. **Kim D.-H., Jeong E., Oh S.-E., Shin H.-S.:** *Combined (alkaline + ultrasonic) pretreatment effect on sewage sludge disintegration.* Water Research, Volume 44, Issue 10, 3093–3100 (2010).
11. **Kwarciak A., Bohdziewicz J., Mielczrek K., Puszczalo E.:** *Influence of Ultrasound Field on Co-Treatment Efficiency of Landfill Leachate and Synthetic Wastewater in Hybrid System Biological – Nanofiltration Process.* Polish J. of Environ. Stud. Vol.18, nr 3A, 214–219 (2009).
12. **Appels L., Van Assche A., Willems K., Degreve J., Van Impe J., Dewil R.:** *Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge.* Bioresource Technology, 102, 4124–4130 (2011).
13. **Malej J.:** *Generowanie lotnych kwasów tłuszczowych ze strumienia ścieków surowych oraz niektóre problemy ścieków dowożonych taborem asenizacyjnym.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 3, 103–128 (2001).
14. **Meyer B.:** *Kwas nadoctowy jako substancja czynna w dezynfekcji.* Asceptyka, nr 3, 10–11 (2002).
15. **Myszograj S.:** *Biochemical methane potential as indicator of biodegradability of organic matter in anaerobic digestion process.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection), 13, 1245–1260 (2011).
16. **Myszograj S.:** *Fermentacja metanowa osadów ściekowych hydrolizowanych termochemicznie.* Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, tom 10, nr 2, 141–152 (2007).
17. **Neczaj E., Kacprzak M., Lach J., Okoniewska E.:** *Effect of sonication on combined treatment of landfill leachate and domestic sewage in SBR reactor.* Desalination, Vol. 204, 227–233 (2007).

18. **Neyens E., Baeyens J.:** *A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewater ability.* Journal of Hazardous Materials, B98, 51–67 (2003).
19. **Podedworna J., Umiejewska K.:** *Technologia osadów ściekowych.* Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2008.
20. *Polskie Normy (PN-75/C-04616/04),* Wydawnictwo Normalizacyjne, Warszawa.
21. *Polskie Normy (PN-EN-12879),* Wydawnictwo Normalizacyjne, Warszawa.
22. **Rajczyk-Janosz M., Wiśniowska E., Wolczyński M.:** *Wpływ kondycjonowania osadów ściekowych kwasem nadoctowym na zmiany ich właściwości fizyczno-chemicznych.* Inżyniera i Ochrona Środowiska, t. 12, nr 1, 51–63 (2009).
23. **Skiadas I., Gavalá H., Lu J., Ahring B.:** *Thermal pretreatment of primary and secondary sludge at 70°C prior to anaerobic digestion.* 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 1121–1124 (2004).
24. **Wolski P., Wolny L.:** *Effect of disintegration and fermentation on the susceptibility of sewage sludge to dewatering.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection), 13, 1697–1706 (2011).
25. **Yang S.-S., Guo W.-Q., Cao G.-L., Zheng H.-S., Ren N.-Q.:** *Simultaneous waste activated sludge disintegration and biological hydrogen production using an ozone/ultrasound pretreatment.* Bioresource Technology, 124, 347–354 (2012).

Effect of Chemical-thermal Modification of Excess Sludge on the Volatile Fatty Acids Generation During Methane Fermentation Process

Abstract

Kinetics of the changes taking place in the anaerobic sludge stabilization condition for the slow pace of biochemical decomposition of organic substances, affecting the length of time required to stop sludge digesters. The method of chemical-thermal treatment of sludge, increases the degree of disintegration of the particles, determining the acceleration of the hydrolysis process, the process of limiting the anaerobic stabilization. The use of excess sludge hybrid treatment prior to anaerobic stabilization process affects the intensification of subsequent phases of methane fermentation. The aim of the study was to determine the effect of chemical-thermal sludge modified in the following during the hydrolysis process increase the production of volatile fatty acids, and

also obtained at this stage of the process, the digested degree of sludge. Excess sludge, which has been conditioned against anaerobic stabilization process was more susceptible to the generation of volatile fatty acids. Ability to transform organic matter is an important factor in the process of anaerobic stabilization. The effect of increase in susceptibility to biodegradation of excess sewage was evaluated on the basis of COD and VFA levels in sewage sludge that have been submitted to processes of disintegration of thermal, chemical, and chemical-thermal, relative to baseline. In the case of 8-daily methane fermentation of raw sewage over-the maximum rate of COD and VFA 1123 mg O₂/dm³, respectively, and 771.43 mg CH₃COOH/dm³ recorded on the 3rd day of the process. During the 8-daily anaerobic digestion of excess sewage disintegrated by hybrid method, i.e. with peracetic acid at a dose of 2.5 cm³ CH₃COOOH/dm³ of sludge and then heat at 70°C for a period of 6 h maximum COD value was recorded in the age of initiation of the process – 5,616.67 mg O₂/dm³, while the maximum value of the VFA – 3600 mg CH₃COOH/dm³ on the 4th day of the process.