

Iwona ZAWIEJA¹, January BIEN¹ i Małgorzata WORWAĞ¹

POZYSKIWANIE LOTNYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH W PROCESIE STABILIZACJI BEZTLENOWEJ OSADÓW POCHODZĄCYCH Z PRZEMYSŁU SPOŻYWCZEGO

RECEIVING OF VOLATILE FATTY ACIDS DURING THE PROCESS OF OXYGEN-FREE STABILIZATION OF SEWAGE SLUDGE COMING FROM FOOD INDUSTRY

Abstrakt: Konwencjonalny proces stabilizacji beztlenowej jest często czasochłonny i ma małą efektywność. Dokonany przegląd literaturowy, a także przeprowadzone badania własne sugerują, że ultradźwiękowe kondycjonowanie stanowi nową drogę do skrócenia czasu oraz zwiększenia efektywności procesu stabilizacji beztlenowej osadów, powstających w procesie oczyszczania tak ścieków bytowo-gospodarczych, jak i przemysłowych. Uzyskanie znacznego wzrostu stopnia przefermentowania podczas stabilizacji beztlenowej osadów kondycjonowanych polem ultradźwiękowym (UD), w odniesieniu do redukcji substancji organicznych odnotowanych podczas stabilizacji beztlenowej osadów niepreparowanych, wynika z kombinacji działania zarówno hydrolizy biologicznej, stanowiącej pierwszy etap procesu, jak również zjawiska hydrolizy sonochemicznej, mającej miejsce podczas procesu preparowania. Poddanie osadów kondycjonowaniu badaną metodą wpływa na znaczną intensyfikację fazy hydrolizy, czego wyrazem był odnotowany w kolejnych dniach prowadzenia procesu stabilizacji beztlenowej wzrost tempa produkcji oraz stężenia lotnych kwasów tłuszczowych, warunkujący bezpośrednio zwiększenie efektywności fermentacji, tj. stopnia przefermentowania osadów oraz jednostkowej produkcji biogazu. Stabilizacji beztlenowej, w warunkach statycznych, poddano nadmierny osad czynny powstający w wyniku oczyszczania mieszaniny ścieków bytowo-gospodarczych oraz przemysłowych powstających na terenie zakładu produkującego soki oraz napoje. Proces prowadzono zarówno w kolbach laboratoryjnych, stanowiących modele komór fermentacyjnych, jak również w komorze fermentacyjnej firmy Applicon.

Słowa kluczowe: stabilizacja beztlenowa, hydroliza, lotne kwasy tłuszczowe, działanie pola ultradźwiękowego, biogaz

Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach wprowadza pojęcie komunalnych osadów ściekowych jako pochodzących z oczyszczalni ścieków osadów z komór fermentacyjnych oraz innych instalacji służących do oczyszczania ścieków komunalnych oraz innych ścieków o składzie zbliżonym do składu ścieków komunalnych, do których można zaliczyć ścieki pochodzące między innymi z [1]: przetwórstwa mleka, owoców i warzyw, produkcji i butelkowania napojów bezalkoholowych oraz alkoholowych, przemysłu mięsnego, produkcji pasz zwierzęcych z surowców roślinnych, produkcji żelatyny oraz klejów ze skór i kości zwierzęcych, słodowni, przetwórstwa ryb, produkcji tłuszczów roślinnych i zwierzęcych, cukrowni.

Składowanie osadów ściekowych na składowiskach lub ich przyrodnicze wykorzystanie należy poprzedzić procesami przemiany, które wyeliminują uciążliwość wynikającą z ich rozkładu, a także zapobiegną mikrobiologicznemu rozkładowi [2]. Najpowszechniej stosowanym procesem biochemicznej stabilizacji osadów ściekowych jest proces fermentacji metanowej [3]. Proces fermentacji metanowej polega na rozkładzie makromolekularnych substancji organicznych przez różne grupy bakterii do związków

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 73 34 wew. 64

prosty, głównie metanu i ditlenku węgla [3]. Stosowanie fermentacji metanowej prowadzi do zmian składu osadu oraz fazy gazowej [4]. Zaobserwowano w procesie fermentacji metanowej redukcję związków organicznych o około 50%, a także zmniejszenie ilości szkodliwej materii biologicznej [2]. Ważnym czynnikiem pod względem energetycznym jest ilość odzyskiwanej energii w formie lotnych kwasów tłuszczowych [5]. Unieszkodliwienie osadów metodą fermentacji metanowej jest bardzo korzystnym energetycznie procesem, gdyż nie wymaga dostarczania dużych dawek energii, a produktem reakcji zachodzących w tym procesie jest wysoce energetyczny biogaz [6]. Wadą procesu jest niewielka szybkość degradacji zawartych w osadach związków organicznych [7]. Dlatego też osady należy poddać procesowi kondycjonowania warunkującemu bezpośrednio wzrost ich podatności na biodegradację. Fazą limitującą proces fermentacji jest faza hydrolityczna. Zwiększenie stopnia dezintegracji osadów ściekowych przed procesem fermentacji metanowej wpływa na intensyfikację procesu hydrolizy, wynikiem czego jest wzrost stężenia oraz tempa przyrostu lotnych kwasów tłuszczowych, stanowiących półprodukt fermentacji oraz substrat dla bakterii metanogennych.

Część doświadczalna

Substrat badań

Przedmiotem badań był nadmierny osad czynny, pochodzący z oczyszczalni ścieków funkcjonującej przy zakładach Jurajskiej Spółdzielni Pracy w Myszkowie. Badania prowadzono na mieszaninie osadów nadmiernych oraz przefermentowanych, które poddano mezofilowej fermentacji metanowej, mającej charakter okresowy. Osady nadmierne stanowiły 90% mieszaniny, natomiast pozostałe 10% stanowiły osady przefermentowane pełniące rolę materiału zaszczipiającego.

Metodyka badań

Prowadzone badania miały na celu zbadanie przebiegu procesu hydrolizy w stabilizacji beztlenowej osadów ściekowych oraz określenie efektywności procesu fermentacji metanowej. Badania prowadzono w skali laboratoryjnej w warunkach mezofilowych w dziesięciu szklanych kolbach, stanowiących modele komór fermentacyjnych. Jednocześnie prowadzono badania w zakresie oceny efektywności fermentacji metanowej w bioreaktorze firmy Applikon.

W pierwszym etapie procesowi 10-dniowej stabilizacji poddano mieszaninę osadów przefermentowanych oraz niekondycjonowanych osadów nadmiernych - Mieszanina I. Kolejny etap stanowił proces stabilizacji mieszaniny osadów przefermentowanych oraz osadów nadmiernych, poddanych czynnemu działaniu pola ultradźwiękowego. W celu określenia najlepszych parametrów kondycjonowania osadów dokonano doboru najkorzystniejszej amplitudy drgań i czasu sonifikacji. Kryterium doboru szukanych parametrów stanowił wzrost stężenia substancji organicznych w wodzie osadowej osadów nadmiernych po nadźwiękawianiu, wyrażony wzrostem wartości ChZT wody osadowej. Do badań użyto dezintegratora ultradźwiękowego typu VC-750. W badaniach zastosowano następujące amplitudy drgań: 15,3 μm ; 21,4 μm ; 30,5 μm oraz 36,6 μm ; których działanie zbadano dla czasu nadźwiękawiania $t = 30 \div 360$ s. W drugim etapie badań, na podstawie

dokonanej optymalizacji parametrów pola ultradźwiękowego, stabilizacji beztlenowej poddano Mieszaninę II, tj. osady nadmierne kondycjonowane polem ultradźwiękowym o amplitudzie 36,6 μm oraz czasie ekspozycji 240 s.

Dokonano oznaczenia następujących parametrów fizyczno-chemicznych: odczyn pH przy użyciu pH-metru Cole-Parmer Instrument Company Model 59002-00 wg normy PN-91/C-04540/05 [8]; sucha masa, sucha masa organiczna, sucha masa mineralna metodą bezpośrednią wagową wg normy PN-EN-12879 [9]; lotne kwasy tłuszczowe LKT wg normy PN-75/C-04616/04 [10]; zasadowość wg normy PN-74/C-04540/00 [11]; kwasowość wg normy PN-74/C-04540/00 [12]; chemiczne zapotrzebowanie na tlen oznaczone metodą dwuchromianową ChZT-Cr (wg PN-74/C-04578/03) [13]; azot amonowy PN-ISO 5664:2002 [14]; azot ogólny wg PN-73/C-04576/14 [15].

Wyniki badań

Przeprowadzenie procesu stabilizacji beztlenowej osadów niekondycjonowanych

Procesowi stabilizacji beztlenowej poddano mieszaninę niekondycjonowanych osadów nadmiernych oraz osadów przefermentowanych, pełniących rolę *inoculum* (Mieszanina I). W trakcie badań zaobserwowano skokowe zmiany wartości wybranych parametrów fizyczno-chemicznych. Zmiany te mogą wynikać z niejednorodnej struktury osadów. Nadmierne osady ściekowe dość trudno ulegają w warunkach beztlenowych biochemicznemu rozkładowi. Świadczy o tym, uzyskany w dziesiątym dniu prowadzenia procesu stabilizacji Mieszaniny I, stopień przefermentowania osadów. W związku z tym, na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż niezbędne jest, w celu zwiększenia efektywności procesu, poddanie osadów procesowi wstępnego kondycjonowania z wykorzystaniem czynnego działania pola UD.

Tabela 1

Wybrane parametry fizyczno-chemiczne mieszaniny niekondycjonowanych osadów nadmiernych oraz osadów przefermentowanych (Mieszanina I), poddanej procesowi fermentacji metanowej

Table 1

Selected physico-chemical parameters of the mixture of nonpretreatment excess sludge and digested sludge (Mixture I) subjected to the methane fermentation

Wskaźnik/ jednostka	Czas fermentacji metanowej [d]										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sucha masa, [g/dm ³]	18,3	16,4	16,3	15,8	14,9	14,2	13,5	13,7	13,8	13	12,8
Sucha masa organiczna [g/dm ³]	17,5	15,1	14,8	14	13,2	12,6	11,4	11,6	11,8	11,4	11,1
Sucha masa mineralna [g/dm ³]	2,2	1,3	1,5	1,8	1,7	1,6	2,1	2,1	2,0	1,6	1,7
Kwasowość [meq/dm ³]	2,4	4,4	4,8	5,6	5,2	4,8	4,4	5,2	5,2	5,6	5,6
Zasadowość [mg CaCO ₃ /dm ³]	1660	1860	1960	2140	2160	2200	2240	2280	2260	2280	2280
ChZT [mg O ₂ /dm ³]	834	1055	1048	1041	862	1120	718	195	181	172	164
Lotne kwasy tłuszczowe (LKT) [mg CH ₃ COOH/dm ³]	360	360	737	720	634	771	805	360	205	154	102
Azot Kjeldahla [mg N/dm ³]	302	355	406	436	431	459	464	518	478	504	498
Azot amonowy [mg N-NH ₄ ⁺ /dm ³]	20,1	280	324	364	434	439	448	452	478	503	517
Odczyn pH	7,68	7,54	7,45	7,42	7,44	7,40	7,38	7,30	7,49	7,47	7,43

Podczas procesu fermentacji metanowej Mieszaniny I prowadzonego w kolbkach fermentacyjnych odnotowano ok. 37% stopień przefermentowania osadów. Stężenie

lotnych kwasów tłuszczowych wzrastało do 6 dnia prowadzenia procesu, w którym osiągnęło wartość 805 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$. Od siódmego dnia stężenie LKT systematycznie spadało i w 10 dniu procesu wyniosło 102 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$. Podczas procesu stabilizacji beztlenowej, prowadzonego w bioreaktorze, uzyskano, po 25 dniach procesu, ok. 43% stopień przefermentowania osadów. Analiza osadów po 25 dniach wykazała, że stężenie LKT w ostatnim dniu fermentacji metanowej wyniosło 445 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$.

Tabela 2

Wybrane parametry fizyczno-chemiczne mieszaniny kondycjonowanych osadów nadmiernych oraz osadów przefermentowanych (Mieszanina II), poddanej procesowi fermentacji metanowej

Table 2

Selected physico-chemical parameters of the mixture of pretreatment excess sludge and digested sludge (Mixture II) subjected to the methane fermentation

Wskaźnik/ jednostka	Czas fermentacji metanowej [d]										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sucha masa [g/dm^3]	20,3	18,9	18,4	18,3	18	17,1	16,3	15,7	15,6	15,5	14,65
Sucha masa organiczna [g/dm^3]	15,9	15,7	14,6	13,8	13,4	12,9	12,5	11,7	11,0	10,5	9,6
Sucha masa mineralna [g/dm^3]	4,4	3,2	3,8	4,5	4,6	4,2	3,8	3,6	4,4	4,2	3,55
Kwasowość [meq/dm^3]	3,6	3,8	4,4	4,5	4,4	4,0	3,2	3,1	3,0	2,9	3,0
Zasadowość [$\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$]	1480	1500	1760	2000	2000	2240	2400	2500	2440	2200	2160
ChZT [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]	1244	3290	3487	2825	2523	2668	1727	938	892	887	975
Lotne kwasy tłuszczowe (LKT) [$\text{mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$]	943	1474	1714	1568	1448	1603	1311	1097	688	651	658
Azot Kjeldahla [$\text{mg N}/\text{dm}^3$]	319	319	386	439	414	428	476	504	562	586	604
Azot amonowy [$\text{mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$]	213	224	224	280	336	380	397	403	408	420	420
Odczyn pH	7,4	7,8	7,87	7,89	7,78	7,86	8,11	8,07	7,93	8,14	7,82

Tabela 3

Wybrane parametry fizyczno-chemiczne Mieszaniny I (niekondycjonowane osady nadmierne) oraz Mieszaniny II (kondycjonowane ultradźwiękowo osady nadmierne), poddanych procesowi fermentacji metanowej (bioreaktor - 25 dni)

Table 3

Selected physico-chemical parameters of Mixture I (nonpretreatment excess sludge) and Mixture II (ultrasonic pretreatment sludge) subjected to the methane fermentation process (bioreactor - 25 days)

Wskaźnik/jednostka	Czas fermentacji metanowej			
	Mieszanina I		Mieszanina II	
	0	25	0	25
Sucha masa [g/dm^3]	17,5	11,5	30,3	14,5
Sucha masa organiczna [g/dm^3]	15,3	8,7	15,9	7,03
Sucha masa mineralna [g/dm^3]	2,2	2,8	13,4	5,5
Kwasowość [meq/dm^3]	2,4	3,2	3,6	3,9
Zasadowość [$\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$]	1660	2540	1480	2630
ChZT [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]	834	708	1244	814
Lotne kwasy tłuszczowe (LKT) [$\text{mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$]	205	445	943	702
Azot Kjeldahla [$\text{mg N}/\text{dm}^3$]	302	610	319	798
Azot amonowy [$\text{mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$]	20,1	52,64	213	602
Odczyn pH	7,68	7,7	7,4	7,37

W kolejnym etapie procesowi fermentacji metanowej poddano osady nadmierne, kondycjonowane polem ultradźwiękowym (Mieszanina II) o amplitudzie drgań 36,6 μm oraz czasie nadźwiękowania wynoszącym 240 s. W przypadku Mieszaniny II, po okresie 10-dniowej stabilizacji, odnotowano ok. 40% stopień przefermentowania osadów. Stężenie lotnych kwasów tłuszczowych przed procesem stabilizacji beztlenowej wynosiło 943 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$. W drugim dniu procesu wartość stężenia LKT osiągnęła swoje maksimum - 171 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$. Ostatecznie stężenie LKT w 10 dniu wyniosło 658 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$.

W przypadku procesu prowadzonego w komorze fermentacyjnej dla Mieszaniny II po 25 dniach procesu uzyskano ok. 56% stopień przefermentowania osadów. Stężenie lotnych kwasów tłuszczowych w 25 dniu stabilizacji wynosiło 702 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$.

W tabelach 1 oraz 2 zestawiono wyniki uzyskane podczas stabilizacji beztlenowej prowadzonej w kolbach laboratoryjnych, natomiast w tabeli 3 przedstawiono wyniki uzyskane podczas prowadzenia fermentacji metanowej w bioreaktorze w czasie 25 dni.

Podsumowanie

Wstępne kondycjonowanie polem ultradźwiękowym osadów nadmiernych wpłynęło na poprawę stopnia ich dezintegracji. Zintensyfikowany został proces hydrolizy. Nastąpił wzrost stężenia lotnych kwasów tłuszczowych w kolejnych dniach prowadzenia procesu, ponadto odnotowano wzrost stopnia przefermentowania osadów oraz zwiększoną produkcję biogazu. Optymalna skuteczność nadźwiękowania osadów osiągnięta została dla amplitudy drgań pola UD 36,6 μm oraz czasu ekspozycji równego 240 s. W przypadku procesu stabilizacji beztlenowej osadów niekondycjonowanych (Mieszanina I) największa wartość stężenia LKT została odnotowana w szóstym dniu prowadzenia procesu. W przypadku osadów kondycjonowanych polem ultradźwiękowym o amplitudzie 36,6 μm oraz czasie ekspozycji 240 s (Mieszanina II) największa wartość stężenia LKT odnotowana została już w drugim dniu prowadzenia fermentacji metanowej. Dla badanych mieszanin, po 25 dniach prowadzenia procesu otrzymano następujący stopień przefermentowania osadów: Mieszanina I - 43%, Mieszanina II - 56%.

Podziękowania

Badania przeprowadzono w ramach BW-401/202/07.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. DzU 2002.212.1799.
- [2] Skalmowski K.: Poradnik gospodarowania odpadami. Wyd. Verlag Dashofer, Warszawa 1999.
- [3] Janosz-Rajczyk M., Dąbrowska L. i Płoszaj J.: *Zmiany zawartości metali ciężkich podczas fermentacji metanowej kondycjonowanych osadów ściekowych*. Inż. Ochr. Środow., 2003, 6(2), 157-166.
- [4] Magrel L.: *Metodyka oceny efektywności procesu fermentacji metanowej wybranych osadów ściekowych*. Wyd. Polit. Białostockiej, Białystok 2002.
- [5] Ying-Chih Chiu, Cheng-Nan Chang i Shwu-Jiuan Huang: *Usprawnienie odzyskiwania lotnych kwasów z poddawanych beztlenowych fermentacji osadów ściekowych*. Mater. Konf. Osady ściekowe - odpad czy surowiec? Wyd. Polit. Częstochowskiej, Częstochowa 1997, 16-24.
- [6] Bień J.B. i Zawieja I.: *Wpływ alkalicznego kondycjonowania osadów nadmiernych na intensyfikację produkcji biogazu w procesie stabilizacji beztlenowej*. Inż. Ochr. Środow., 2005, 8(2), 201-209.

- [7] Tiehm A., Nickel K. i Neis U.: *The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge*. Water Sci. Technol., 1997, **36**(11), 121-128.
- [8] Polskie Normy (PN-91/C-04540/05), Wydawnictwo Normalizacyjne, Warszawa 1991.
- [9] Polskie Normy (PN-EN-12879), Wydawnictwo Normalizacyjne, Warszawa 2004.
- [10] Polskie Normy (PN-75/C-04616/04), Wydawnictwo Normalizacyjne, Warszawa 1975.
- [11] Polskie Normy (PN-74/C-04540/00), Wydawnictwo Normalizacyjne, Warszawa 1974.
- [12] Polskie Normy (PN-74/C-04540/00), Wydawnictwo Normalizacyjne, Warszawa 1974.
- [13] Polskie Normy (PN-74/C-04578/03), Wydawnictwo Normalizacyjne, Warszawa 1974.
- [14] Polskie Normy (PN-ISO 5664:2002), Wydawnictwo Normalizacyjne, Warszawa 2002.
- [15] Polskie Normy (PN-73/C-04576/14), Wydawnictwo Normalizacyjne, Warszawa 1973.

RECEIVING OF VOLATILE FATTY ACIDS DURING THE PROCESS OF OXYGEN-FREE STABILIZATION OF SEWAGE SLUDGE COMING FROM FOOD INDUSTRY

Faculty of Environmental Engineering and Protection, Czestochowa University of Technology

Abstract: The traditional oxygen-free stabilization process is often time-consuming and is not very effective. The review of the accessible literature and own research suggest that the ultrasonic conditioning is the new way to shorten the time and to increase the efficiency of oxygen-free stabilization process of sewage sludge, which arises both during the process of treating domestic and technological sewage. The obtaining of the significant increase of the fermentation degree during the oxygen-free stabilization process of sewage sludge conditioned by means of ultrasonic field (UF) in relation to the reduction of organic substances observed during the oxygen-free stabilization process of non-prepared sewage sludge is caused by the combination of working both of: biological hydrolysis, which is the first stage of the process, and of: the phenomenon of sonochemical hydrolysis which takes places during the preparation process. The conditioning of sewage sludge by means of the examined method has the influence on the considerable intensification of hydrolysis phase. This is expressed by the increase in production rate and in concentration of volatile fatty acids which was observed on the following days of carrying out the oxygen-free stabilization process. The excessive activated sludge, in static conditions, was subject of oxygen-free stabilization process. The excessive activated sludge arose as the result of treating the mixture of domestic sludge and technological sludge arising in the company which produces juices and drinks. The process was carried out both in laboratory flasks, which were the models of sludge digestion chamber, as well as in the sludge digestion chamber of Applicon company.

Keywords: oxygen-free stabilization, hydrolysis, volatile fatty acids (LKT), ultrasonic field, biogas