

Klaudiusz GRÚBEL¹, Alicja MACHNICKA¹ i Stanisław WACŁAWEK¹

WPLYW ALKALIZACJI OSADU CZYNNEGO NADMIERNEGO NA PRODUKCJĘ BIOGAZU

IMPACT OF ALKALIZATION OF SURPLUS ACTIVATED SLUDGE ON BIOGAS PRODUCTION

Abstrakt: Chemiczna dezintegracja osadu czynnego pod wpływem jego alkalizacji skutkuje destrukcją i rozdrobieniem kłaczków oraz mikroorganizmów, jak również wzrostem stężenia materii organicznej w fazie płynnej osadu. Fermentacja mezofilowa osadu nadmiernego jest najczęstszym procesem wykorzystywanym w średnich i dużych oczyszczalniach ścieków. Zachodzi ona w czterech głównych etapach. Pierwszy etap, tj. hydroliza, powoduje rozkład związków makromolekularnych do monomerów. Etap ten limituje szybkość reakcji następnych procesów: acidogenezy i acetogenezy. Zastosowanie chemicznej dezintegracji osadu ułatwia biologiczną hydrolizę, a także może znacząco wpływać na wzrost tempa stabilizacji. Z przeprowadzonych badań wynika, iż podniesienie odczynu osadu do wartości pH = 9,0 powoduje wzrost stężenia ChZT w cieczy nadosadowej z wartości 101 do 530 mg O₂/dm³. Ponadto w pracy przedstawiono wpływ chemicznej dezintegracji osadu na wzrost produkcji biogazu.

Słowa kluczowe: osad czynny nadmierny, alkalizacja, biogaz

Jedną z najpopularniejszych metod biodegradacji zanieczyszczeń w osadach jest fermentacja beztlenowa. W procesie tym oprócz utylizacji substancji organicznych uzyskuje się biogaz - wartościowe źródło energii odnawialnej [1]. Fermentacja mezofilowa osadu nadmiernego jest najczęstszym procesem wykorzystywanym w średnich i dużych oczyszczalniach ścieków, gdzie hydrauliczny czas zatrzymania wynosi od 20 do 30 dób. Proces ten zachodzi w czterech głównych etapach, z których pierwszy - hydroliza - powoduje rozkład związków wielkocząsteczkowych do monomerów. Etap ten limituje tempo reakcji dla następnych procesów: acidogenezy i acetogenezy.

W celu przyspieszenia degradacji związków makromolekularnych stosuje się metody kondycjonowania osadów polegające na wstępnej dezintegracji osadów. Wśród stosowanych i badanych metod dezintegracji w biotechnologii ścieków należy wymienić: użycie energii termicznej [2, 3], użycie enzymów [4, 5], ozonowanie [6, 7], użycie wysokiego ciśnienia [8, 9], użycie rozdrabniania mechanicznego [10], użycie energii ultradźwięków [11, 12], użycie promieniowania mikrofalowego [13, 14], zakwaszanie [15], alkalizowanie [16].

Dawkowanie odpowiednich reagentów chemicznych do osadów powoduje wzrost lub obniżenie odczynu i przyczynia się tym samym do zmniejszenia albo zaniku aktywności biologicznej większości mikroorganizmów. Dodatkowo ma wpływ na podatność na biodegradację, przez co proces fermentacji beztlenowej może zachodzić sprawniej oraz z większą efektywnością pozyskiwania biogazu [17, 18].

Głównym celem przedstawionej pracy było określenie wpływu dezintegracji chemicznej osadu czynnego nadmiernego na efektywność procesu fermentacji mezofilowej.

¹Zakład Mikrobiologii Środowiskowej, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Wydział Nauk o Materiałach i Środowisku, Akademia Techniczno-Humanistyczna, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, email: kgrubel@ath.bielsko.pl

Cel ten starano się osiągnąć poprzez prowadzenie fermentacji z różnym udziałem objętościowym osadu poddanego działaniu NaOH.

Materiał i metodyka badań

Materiałem do badań był osad czynny nadmierny z oczyszczalni ścieków, stosującej zaawansowane procesy biologicznego oczyszczania ścieków, polegające na równoczesnym usuwaniu związków organicznych oraz związków azotu i fosforu. Oczyszczalnia została zaprojektowana dla przepływu 120 000 m³/d. Obecnie ilość dopływających ścieków wynosi ok. 90 000 m³/d, czas zatrzymania ścieków ok. 14 dni, a stężenie osadu czynnego w bioreaktorze 4320÷4640 mg/dm³.

Proces dezintegracji prowadzono za pomocą wodorotlenku sodu 2M. Starano się określić dawkę NaOH niezbędną do utrzymania odczynu osadu na poziomie pH 8÷12. Wskaźnikiem efektywnej dezintegracji było oznaczanie wartości ChZT w cieczy nadosadowej. Przeprowadzono 10 serii badawczych i obliczono odchylenie standardowe.

Proces fermentacji prowadzono dla mieszanin osadu. *Osad czynny nadmierny* poddawano dezintegracji chemicznej (OCND) do wartości pH = 9,0, a następnie mieszano w odpowiednich proporcjach z *osadem czynnym nadmiernym niedezintegrowanym* (OCN) i osadem z WKF (*Wydzielonej Komory Fermentacyjnej*) jako zaszczepek procesu. Odpowiednie mieszaniny próbek osadu zestawiono w tabeli 1.

Mieszanki próbek osadów do fermentacji

Tabela 1

Mixtures of sludge samples for fermentation

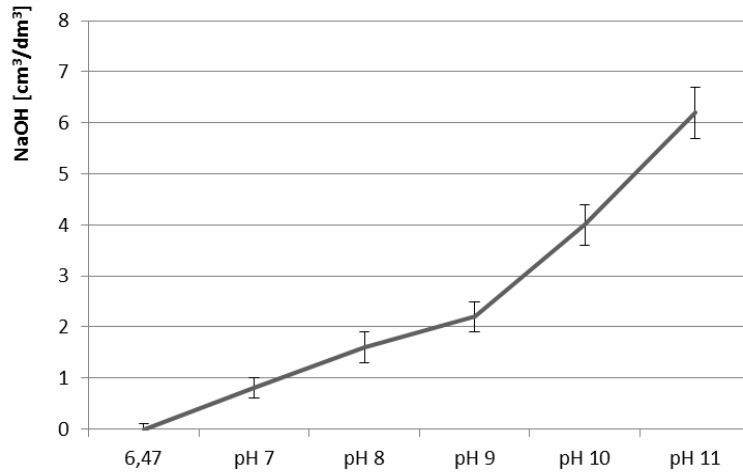
Table 1

Mieszanki osadów	
Zbiornik 1 - objętość 4500 cm ³ OCN - 70%, tj. 3150 cm ³ , WKF - 30%, tj. 1350 cm ³ .	Zbiornik 2 - objętość 4500 cm ³ OCN - 50%, tj. 2250 cm ³ , OCND - 20%, tj. 900 cm ³ , WKF - 30%, tj. 1350 cm ³ .
Zbiornik 3 - objętość 4500 cm ³ OCN - 40%, tj. 1800 cm ³ , OCND - 30%, tj. 1350 cm ³ , WKF - 30%, tj. 1350 cm ³ .	Zbiornik 4 - objętość 4500 cm ³ OCN - 20%, tj. 900 cm ³ , OCND - 50%, tj. 2250 cm ³ , WKF - 30%, tj. 1350 cm ³ .

W każdej z dwóch serii badań przygotowywano 4 próbki osadów, z których 3 zawierały dodatek osadu dezintegrowanego. Przygotowane mieszanki osadów wprowadzono do bioreaktorów na 25 dni, gdzie zachodził proces fermentacji mezofilowej w temperaturze 35 ± 2°C. Podczas prowadzenia procesu odczytywano objętość wydzielającego się biogazu.

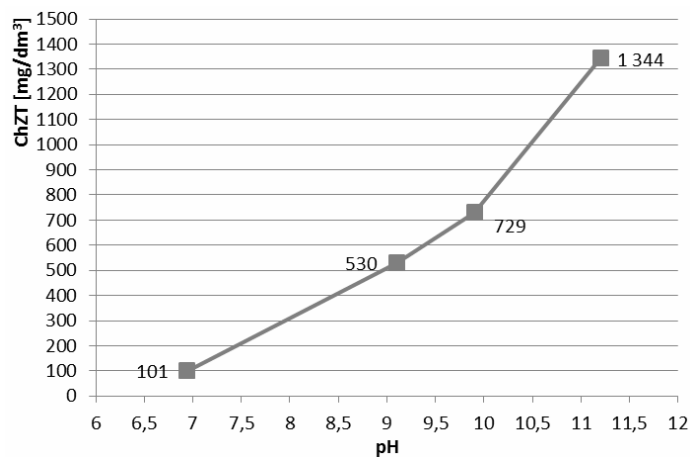
Omówienie wyników badań

Dezintegrację chemiczną prowadzono z wykorzystaniem wodorotlenku sodu, który dozowano do osadu czynnego w celu uzyskania wartości pH = 9, 10, 11 oraz 12. Ilość dozowanego wodorotlenku sodu w przeliczeniu na miligramy została przedstawiona na rysunku 1.



Rys. 1. Dawkowanie wodorotlenku sodu do osadu czynnego nadmiernego

Fig. 1. Dosing of sodium hydroxide to surplus activated sludge



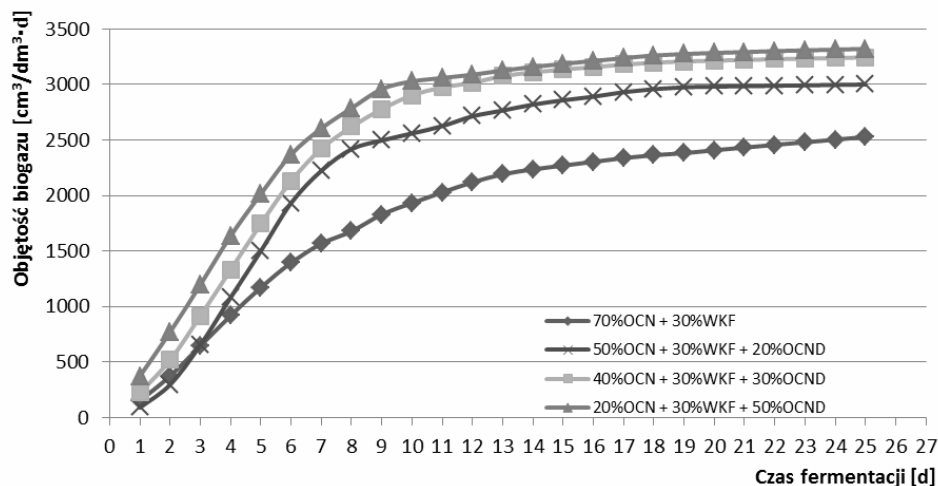
Rys. 2. Uwolnienie materii organicznej (ChZT) w procesie alkalizacji

Fig. 2. Release of COD during alkalization process

Jak wynika z rysunku 1, aby uzyskać wartość $\text{pH} = 9$, konieczne jest zadozowanie $2,2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ osadu. Równocześnie taka ilość NaOH powoduje gwałtowny wzrost stężenia materii organicznej w cieczy (wyrażonej jako ChZT) o $429 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (rys. 2).

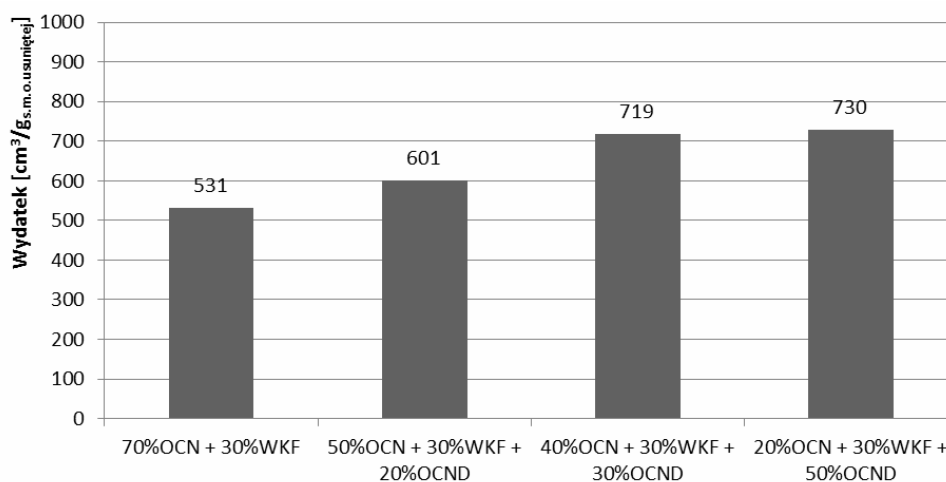
Na podstawie otrzymanych wyników zmian wartości ChZT zdecydowano o wprowadzeniu do procesu fermentacji mezofilowej osadu dezintegrowanego chemicznie do wartości $\text{pH} = 9,0$. Wynikało to ponadto z konieczności utrzymania pH niezagrażającego aktywności bakterii prowadzących metanogenezę.

Wpływ dawki osadu czynnego nadmiernego alkalizowanego na produkcję biogazu przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Produkcja biogazu

Fig. 3. Biogas production



Rys. 4. Wydatek produkcji biogazu

Fig. 4. Biogas yield

Wprowadzenie do mieszaniny fermentacyjnej części osadu nadmiernego alkalizowanego powodowało wzrost produkcji biogazu. Najintensywniejsza produkcja biogazu miała miejsce przy wypełnieniu bioreaktora: 20% OCN + 30% WKF + 50% OCND oraz 40% OCN + 30% WKF + 30% OCND (rys. 3). Różnica między wartościami

wydzielonego biogazu z mieszanin jest jednak tak niewielka, że nie jest uzasadnione wprowadzanie 50% udziału objętościowego osadu alkalizowanego.

Chcąc poznać ilość materii organicznej, która została przekształcona w biogaz, poddano analizie wartość wydatku produkcji biogazu (rys. 4).

Wartość wydatku również potwierdza pozytywny wpływ alkalizacji osadu na proces fermentacji mezofilowej. Największy wzrost wydatku miał miejsce w próbce z osadem czynnym z dodatkiem OCND 50% oraz z dodatkiem OCND 30%. W obu przypadkach wartości wydatku wynosiły około 720 cm³/g s.m.o. usuniętej. Potwierdza to również brak konieczności doprowadzenia do procesu fermentacji udziału 50% objętościowych osadu alkalizowanego. Procentowo, wydatek z mieszaniny 50% OCN + 30% WKF + 20% OCND był o 13% większy niż z mieszaniny bez osadu alkalizowanego. Przy udziale 30% OCND i 50% OCND wydatek wzrósł odpowiednio o 35 i 36%.

Wnioski

1. Chemiczna dezintegracja osadu czynnego nadmiernego wprowadziła do fazy płynnej osadu ładunek materii organicznej (ChZT). Zalkalizowanie osadu do wartości pH = 9 spowodowało wzrost ChZT z 101 do 530 mg O₂/dm³.
2. Wprowadzenie do mieszaniny fermentacyjnej części osadu nadmiernego alkalizowanego spowodowało:
 - a) wzrost produkcji biogazu. Najintensywniejsza produkcja biogazu miała miejsce przy wypełnieniu bioreaktora: 20% OCN + 30% WKF + 50% OCND oraz 40% OCNR + 30% WKF + 30% OCND. Produkcja biogazu wyniosła odpowiednio 3322 i 3244 cm³/dm³ · d;
 - b) wzrost wydatku. Największy wzrost wydatku miał miejsce w próbce z osadem czynnym z dodatkiem OCND 50% oraz z dodatkiem OCND 30% - wyniósł on odpowiednio 35 i 36%.

Podziękowania

Praca zrealizowana w ramach projektu badawczego pt. Nowe kierunki efektywnych rozwiązań w procesach gospodarki osadami ściekowymi, akronim: Routes, w ramach 7. Program Ramowy; COOPERATION (ENV.2010.3.1.1-2), Kontrakt nr 265156.

Literatura

- [1] Bień J. Osady ściekowe. Teoria i praktyka. Częstochowa: Wyd Politechniki Częstochowskiej; 2002.
- [2] Wilson ChA, Novak JT. 2009;43:4489-4498. DOI: 10.1016/j.watres.2009.07.022
- [3] Appels L, Degrève J, van Der Bruggen B, van Impe J, Dewil R. 2010; 101:5743-5748. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.068.
- [4] Barjenbruch M, Kopplow O. Adv Environ Res. 2003;7:715-720. DOI: 10.1016/S1093-0191(02)00032-1.
- [5] Roman HJ, Burgess JE, Pletschke BI. Enzyme treatment to decrease solids and improve digestion of primary sewage sludge. African J Biotechnol. 2006;5:963-967.
- [6] Weemaes M, Grootaerd HM, Simoens F, Verstraeta W. 2000;34:2330-2336. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00373-5.
- [7] Campos JL, Otero L, Franco A, Mosquera-Corral A, Roca E. 2009;100:1069-1073. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.07.056.
- [8] Grübel K, Machnicka A, Suschka J. Scum hydrodynamic disintegration for waste water treatment efficiency upgrading. Ecol Chem Eng S. 2009;16:359-367.

- [9] Machnicka A, Grübel K, Suschka J. The use of disintegrated foam to accelerate anaerobic digestion of activated sludge. *Arch Environ Protect*. 2009;35:11-19.
- [10] Müller J. Disintegration as key-stop in sewage sludge treatment. *Water Sci Technol*. 2000;41:123-139.
- [11] Antoniadis A, Poullos I, Nikolakaki E, Mantzavinos D. *J Hazard Mater*. 2007;146:492-495. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.065.
- [12] Zhang G, Zhang P, Yang J, Chena Y. *J Hazard Mater*. 2007;145:515-519. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.133.
- [13] Janosz-Rajczyk M, Tomska A. Wpływ pola magnetycznego na proces oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. *Gaz, Woda i Techn Sanit*. 2006;2:28-31.
- [14] Kennedy KJ, Thibault G, Droste RL. Microwave enhanced digestion of aerobic SBR sludge. *Water SA*. 2007;33:261-270.
- [15] Woodard SE, Wukasz RF. A hydrolysis/thickening/filtration process for the treatment of waste activated sludge. *Water Sci Technol*. 1994;30:29-38.
- [16] Vlyssides AG, Karlis PK. Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion. *Bioresour Technol*. 2004;91:201-206.
- [17] Zielewicz E, Fukas-Płonka Ł, Janik M, Sorys P. Stan i perspektywy dezintegracji osadów w Polsce, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Materiały konferencyjne, Katowice; 2009.
- [18] Bień J, Zawieja I, Wolski P. Pozyskiwanie biogazu z osadów ściekowych - metody intensyfikacji. Zintegrowane, inteligentne systemy wykorzystania energii odnawialnej. Materiały konferencyjne. Częstochowa-Podlesice; 2005.

IMPACT OF ALKALIZATION OF SURPLUS ACTIVATED SLUDGE ON BIOGAS PRODUCTION

Faculty of Materials and Environmental Sciences, Institute of Engineering and Environmental Protection
University of Bielsko-Biala

Abstract: Chemical disintegration of surplus activated sludge by alkalization results in destruction and disruption of the flocs and microorganisms as well as increase concentration of organic matter in supernatant. The mesophilic anaerobic sewage sludge digestion is an established process, most often applied at medium and large municipal sewage treatment plants. Four major steps of anaerobic digestion are distinguished. The first hydrolysis step leads to solubilization of insoluble particulate matter and biological decomposition of organic polymers to monomers or dimers. The hydrolysis step is recognized as the rate-limiting step of the following second and third steps, the processes of acidogenesis and acetogenesis. Chemical disintegration activates biological hydrolysis and, therefore, it can significantly increase the stabilization rate of the secondary sludge. It has been shown that when the activated sludge was subjected to alkalization to pH 9.0 value, the COD concentration increased from 101 mg/dm³ to 530 mg/dm³ in sludge supernatant. The paper presents a potential application of chemical disintegration for sewage sludge (mainly activated sludge) to upgrading biogas production.

Keywords: surplus activated sludge, alkalization, biogas