

## WYKORZYSTANIE DEZINTEGRACJI HYBRYDOWEJ DO POPRAWY STABILIZACJI BEZTLENOWEJ OSADU ŚCIEKOWEGO

Klaudiusz Grübel<sup>1\*</sup>, Alicja Machnicka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska, ul. Willowa 2, 43-300 Bielsko-Biała

\* Autor do korespondencji e-mail: [kgrubel@ath.bielsko.pl](mailto:kgrubel@ath.bielsko.pl)

### STRESZCZENIE

Zastosowanie chemiczno-termicznej dezintegracji osadu czynnego przed beztlenową stabilizacją osadu czynnego, przyczynia się do intensyfikacji rozkładu związków organicznych i zwiększenia efektywności procesu w porównaniu z fermentacją osadu czynnego surowego. Praca przedstawia wyniki badań wpływu hybrydowego procesu dezintegracji, z wykorzystaniem procesu alkalizacji ( $\text{pH} \approx 9$ ) i zamrażania/rozmróżania suchym lodem (dawka objętościowa suchego lodu do osadu 1 : 0,75) na osad czynny nadmierny oraz na przebieg procesu fermentacji metanowej mezofilowej. W wyniku przeprowadzanych badań stwierdzono, że dla osadu nadmiernego niepoddawane procesowi dezintegracji, wartość ChZT stanowiła średnio  $100 \text{ mg/dm}^3$  natomiast chemiczno-termiczny proces dezintegracji osadu czynnego nadmiernego, skutkował wzrostem stężenia materii organicznej w cieczy nadosadowej (wyrażonej zmianą wartości rozpuszczonego chemicznego zapotrzebowania tlenu – ChZT) do ok.  $1890 \text{ mg/dm}^3$ . Wykorzystanie zdeintegrowanego osadu i doprowadzenie go do reaktorów fermentacyjnych wpływało, w zależności od jego udziału objętościowego w reaktorach, na produkcję biogazu oraz wydatek. Materiał badawczy z dodatkiem 50% osadu po dezintegracji hybrydowej spowodował najwyższy przyrost produkcji biogazu, w porównaniu do pozostałych próbek –  $2,933 \text{ dm}^3$ , (wydajność lepsza o 15,2%), a najwyższy wydatek osiągnięto w próbce z udziałem 30% objętościowych osadu zdeintegrowanego hybrydowo –  $0,482 \text{ dm}^3/\text{g}_{\text{s.m.org. usuniętej}}$ . Zastosowany proces hybrydowy jest łatwy i prosty do implementacji w pełnej skali technicznej, a ponadto, nie wpływa na zmianę wartości pH osadu wprowadzanego do komór fermentacyjnych (suchy lód powoduje neutralizację uprzednio zalkalizowanego osadu).

**Słowa kluczowe:** osad czynny, alkalizacja, zamrażanie/rozmróżanie, fermentacja metanowa

## THE USE OF HYBRID DISINTEGRATION OF ACTIVATED SLUDGE TO IMPROVE ANAEROBIC STABILIZATION PROCESS

### ABSTRACT

The use of chemical-thermal disintegration method of activated sludge against anaerobic stabilization contributes to the intensification of the decomposition of organic compounds and the increase of the efficiency of the whole process. The paper presents the results of research on the impact of the hybrid disintegration method, using alkalization ( $\text{pH} \approx 9$ ) and freezing / thawing with dry ice (dry ice volume 1 : 0.75) on the activated sludge properties and the mesophilic fermentation process. As a result of the conducted tests, it was found that for the raw sludge the COD value constituted on average  $100 \text{ mg/dm}^3$  and the chemical-thermal pretreatment of sludge resulted in an increase of COD value to  $1890 \text{ mg/dm}^3$ . The use of this method of sludge destruction and then their introduction to the fermentation reactors influenced, depending on its volume, on biogas production and biogas yield. The highest increase in biogas production –  $2.933 \text{ dm}^3$  (better production by 15.2% in comparison to raw sample) was recorded for the sample with addition of 50% of hybrid disintegrated sludge. The highest yield of biogas was achieved in the sample with addition of 30% of hybrid disintegrated sludge –  $0.482 \text{ dm}^3/\text{g}_{\text{dry organic matter removed}}$ . The hybrid process of disintegration is easy and simple to implementation in a full technical scale, and moreover, it does not affect on the pH value of sludge introduced into digestion chambers (dry ice neutralizes previously alkaline sludge).

**Keywords:** activated sludge, alkalization, freezing/thawing, methane fermentation

## WPROWADZENIE

Najpowszechniejszym procesem utylizacji osadów ściekowych jest proces fermentacji metanowej, powodujący zmniejszanie biomasy osadów, redukcję organizmów patogennych oraz produkcję biogazu.

Beztlenowa stabilizacja osadów ściekowych prowadzi do rozkładu przez bakterie, złożonych substancji organicznych, na związki proste, ustabilizowane chemicznie. Jej mechanizm dzieli się na 4 fazy [Ponsá i in. 2008, Adekunle i Okolie 2015, Li i in. 2013, Chandra i in. 2012, Merlin i in. 2014]:

- hydrolizę – proces rozkładu nierozpuszczalnych w wodzie związków organicznych osadu (celuloza, lignina, białka, tłuszcze) do związków rozpuszczalnych w wodzie (kwasy tłuszczowe, alkohole, amoniak). W procesie tym wykorzystywane są enzymy zewnętrzkomórkowe, wydzielane przez bakterie hydrolityczne.
- acidogenezę – proces upłynniania stałych substancji organicznych o mniejszej masie cząsteczkowej, które powstały w trakcie fazy hydrolizy (cukry, aminokwasy i kwasy tłuszczowe) na związki prostsze, wywołane przez bakterie beztlenowe. W wyniku reakcji powstają nowe produkty, tj. kwasy organiczne, alkohole, aldehydy, ketony, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, glicerol oraz aminokwasy.
- octanogenezę – etap powstawania kwasu octowego, wodoru i ditlenku węgla w efekcie zachodzących reakcji kwasów organicznych i alkoholi. W procesie tym, biorą także udział bakterie (np. z rodzaju *Desulfovibrio* i *Desulfotomaculum*) redukujące jon siarczanowy do H<sub>2</sub>S oraz utleniające wodór do H<sub>2</sub>O.
- metanogenezę – proces rozkładu wytworzonych w pierwszej fazie fermentacji kwasów organicznych i innych związków. W wyniku reakcji bakterii metanowych autotroficznych (np. z rodzaju *Methanobacterium*, *Methanococcus*, *Methanogenium*) powstaje łatwopalny gaz pofermentacyjny (biogaz), składający się głównie z metanu i ditlenku węgla.

Ze względów ekonomicznych, stabilizację beztlenową prowadzi się najczęściej w warunkach mezofilowych. W celu przyśpieszenia i intensyfikacji procesu stabilizacji beztlenowej (głównie fazy hydrolitycznej), coraz częściej stosuje się metody wstępnej obróbki osadów ściekowych, prowadzące do uwalniania substancji orga-

nicznych i nieorganicznych w wyniku destrukcji włócznie i rozrywania komórek mikroorganizmów. Ponadto, metody te, wpływają również na dalsze etapy przeróbki osadów ściekowych (zagęszczanie, odwadnianie, suszenie). Do metod tych, należą procesy dezintegracji osadów ściekowych z wykorzystaniem zjawisk: chemicznych – oparte na utlenianiu i hydrolizie [Guangming i in. 2009, Yang i in. 2013, Rani i in. 2014], biologicznych – bazujące na dozowaniu enzymów i wykorzystaniu autolitycznej hydrolizy [Guang-Hui i in. 2008], mechanicznych – wykorzystujące sonifikację, kawitację hydrodynamiczną czy promieniowanie mikrofalowe [Wett i in. 2010], termicznych – polegające na obniżaniu lub podwyższaniu temperatury [Nowicka i Machnicka 2014, Aboulfoth i in. 2015] oraz coraz częściej stosowane metody hybrydowe stanowiące połączenie dwóch lub więcej różnych metod destrukcji [Grübel i in. 2014].

Na skutek intensyfikacji fazy hydrolitycznej podczas fermentacji metanowej, można zaobserwować wydłużanie fazy metanogennej procesu, wzrost produkcji biogazu oraz jego wydatku [Raposo i in. 2012]. Gaz pofermentacyjny, posiada wszechstronne zastosowanie. Najczęściej wykorzystywany jest do wytwarzania energii cieplnej w kotłach do ogrzewania komór fermentacyjnych i pomieszczeń użytkowych, energii mechanicznej w silnikach gazowych do napędu urządzeń i energii elektrycznej, w silnikach i turbinach gazowych sprzężonych z generatorami prądotwórczymi [Pierścieniak i Bartkiewicz 2011]. Wartość opałowa 1 m<sup>3</sup> biogazu wynosi ok. 6–8 kWh [Oh i Logan 2005], a w wyniku jego spalania w silnikach gazowych, można odzyskać ok. 90% energii, w tym 30% energii elektrycznej i 54% energii cieplnej [Krzemień 2012].

Celem zrealizowanych badań było określenie wpływu chemiczno-termicznego procesu dezintegracji osadu czynnego nadmiernego na efektywność fermentacji metanowej mezofilowej na podstawie zmian ilości wyprodukowanego biogazu oraz ubytku materii organicznej.

## MATERIAŁ I METODY

Substratem do badań był osad czynny nadmierny, kierowany do komory fermentacji oraz osad przefermentowany pełniący rolę zaszczeptu, odprowadzany z zamkniętej komory fermentacji. Osady ściekowe pobierano z oczyszczalni ście-

ków zlokalizowanej w województwie śląskim, której praca opiera się na zintegrowanych procesach zapewniających skuteczną eliminację zanieczyszczeń. Obecnie, wydajność oczyszczalni wynosi 90 000 m<sup>3</sup>/dobę w porze suchej, a w okresie deszczowym – 124 000 m<sup>3</sup>/dobę. Podstawowymi wskaźnikami charakteryzującymi badane osady ściekowe były: pH 7,1 ± 0,2, sucha pozostałość 11,81 ± 0,51 g/dm<sup>3</sup>, sucha pozostałość organiczna 8,16 ± 0,62 g/dm<sup>3</sup>, chemiczne zapotrzebowanie tlenu 100 ± 4 mg/dm<sup>3</sup>, azot amonowy 2,4 ± 0,2 mg/dm<sup>3</sup>, fosforany 13,7 ± 0,5 mg/dm<sup>3</sup>.

### Alkalizacja

W celu chemicznego preparowania osadu czynnego, w analizach wykorzystywano 2M wodorotlenek sodu, niezbędny do utrzymania określonej wartości pH ≈ 9 przez 30 minut. Dawka zastosowanego 2M NaOH wynosiła 14,6 – 15,3 mmol/dm<sup>3</sup>.

### Zamrażanie/rozmarzanie

Dezintegrację termiczną, przeprowadzano z wykorzystaniem zestalonego ditlenku węgla, który mieszano z osadem czynnym nadmiernym w proporcji 1 : 0,75. Kondycjonowaną próbkę poddawano rozmrażaniu w temperaturze pokojowej do momentu całkowitego wysublimowania suchego lodu.

### Hybrydowa dezintegracja

Dezintegrację hybrydową osadu czynnego wykonano w dwóch etapach. W pierwszej kolejności przeprowadzano lizę chemiczną kłaczek i mikroorganizmów z użyciem 2M wodorotlenku sodu (pH ≈ 9 utrzymywane przez 30 minut), a następnie osad poddawano zamrażaniu/rozmarzaniu suchym lodem (stosunek objętościowy osadu do suchego lodu 1 : 0,75).

### Fermentacja metanowa

Analiza wpływu hybrydowej dezintegracji osadu czynnego na produkcję biogazu podczas fermentacji metanowej, prowadzona była z wykorzystaniem termostatowych bioreaktorów doświadczalnych (5 dm<sup>3</sup>), umieszczanych w warunkach mezofilowych (35 ± 1 °C). Komory fermentacyjne wypełniano mieszaniną osadu przefermentowanego (OP) i niepoddanego dezintegracji (OND) oraz z udziałem objętościowym (20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%) osadu dezintegrowanego hybrydowo (ODH), czyli:

- mieszanina 1 – 80% OND + 20% OP,
- mieszanina 2 – 10% OND + 20% OP + 70% ODH,
- mieszanina 3 – 20% OND + 20% OP + 60% ODH,
- mieszanina 4 – 30% OND + 20% OP + 50% ODH,
- mieszanina 5 – 40% OND + 20% OP + 40% ODH,
- mieszanina 6 – 50% OND + 20% OP + 30% ODH,
- mieszanina 7 – 60% OND + 20% OP + 20% ODH.

### Metody analityczne

W próbkach przed i po procesie dezintegracji i/lub fermentacji wykonano badania jakości osadu/mieszanin (sucha masa, sucha masa substancji mineralnych i organicznych, chemiczne zapotrzebowanie tlenu) w oparciu o procedury zawarte w Standard Methods for Examination of Water and Wastewater [Rice i in. 2012].

Proces fermentacji był prowadzony przez 21 dni w 5 powtórzeniach. Objętość wydzielającego się biogazu odczytywano codziennie (metoda wypierania cieczy) oraz analizowano jego skład (analizator Das Data GFM 416). Po procesie fermentacji dla każdej z mieszanin obliczono wydatki produkcji biogazu.

## DYSKUSJA WYNIKÓW

W biotechnologii osadów ściekowych, stosuje się metody dezintegracyjne, przede wszystkim, w celu rozrywania osłon komórkowych mikroorganizmów i destrukcji kłaczek osadu czynnego przed procesami stabilizacji beztlenowej, co powoduje przyśpieszenie hydrolizy związków komórkowych poprzez uwalnianie produktów wewnątrzkomórkowych (kwasów nukleinowych, białek, węglowodanów, lipidów) do cieczy nadosadowej. Dlatego liza komórek mikroorganizmów wywołana procesami dezintegracji, może zostać wykorzystywana, jako narzędzie dostarczające organiczne substancje komórkowe (substrat) dla biomasy, znajdującej się w bioreaktorach [Grübel i Suschka 2015].

Jak wspomniano we wstępie, chemiczna przeróbka osadów ściekowych, polegająca na dozowaniu reagentów chemicznych np. NaOH (alkalizacja), powoduje zmianę odczynu, zmianę przepuszczalności osłon komórkowych i chemiczną lizę komórek, a także ogranicza dynamikę biologiczną bakterii. Yi i in. [2013] wykazali, że wstępna obróbka osadu ściekowego w procesie hybrydowym (0,05 g/dm<sup>3</sup> NaOH + temperatura 70 °C) uszkadza jego strukturę oraz uwalnia związki wewnątrzkomórkowe mikroorganizmów

do cieczy osadowej. Zastosowany proces, powodował redukcję ogólnej zawiesiny o 21% oraz zwiększenie szesnastokrotnie wartości ChZT. Ponadto, przeprowadzany testu BMP (biochemiczny potencjał metanu) wykazał wzrost produkcji biogazu o 83% oraz spadek materii organicznej (część lotna) o 27,1%. Z kolei Kim i in. [2013] wykazali, że zastosowanie dezintegracji chemicznej, skutecznie wpływa na proces biodegradacji materii organicznej podczas fermentacji metanowej oraz na intensyfikację produkcji biogazu.

Podstawowe systemy zamrażania/rozmarzania osadów ściekowych, stosowane m.in. przed beztlenową stabilizacją, znajdują coraz szersze zainteresowanie ze względu na możliwość redukcji bakterii chorobotwórczych, zmniejszanie biomasy osadów oraz zwiększanie produkcji biogazu [Diak i in. 2011]. Cechą szczególną niskotemperaturowego kondycjonowania osadów ściekowych jest wykorzystanie jak najefektywniejszego czynnika wymrażającego np. ciekłego azotu [Chen i in. 2001], zamrażalnika laboratoryjnego [Montusiewicz i in. 2010] czy basenu wypełnionego wodą i glikolem etylenowym [Lee i Hsu 1994]. W celu uzyskania wysokiego stopnia dezintegracji w technologii przeróbki osadów, w ostatnich latach, pojawiła się możliwość użycia suchego lodu [Nowicka i Machnicka 2014].

Dodatkowym atutem jego zastosowania jest fakt, iż należy on do substancji nieklasyfikowanych jako niebezpieczny (nieklasyfikowany jako drażniący dla skóry, oczu, dróg oddechowych oraz nieklasyfikowany jako uczulający dla skóry i po narażeniu wziewnym) zgodnie z dyrektywami [Dyrektywa Parlamentu Europejskiego 1999/45/WE] i kryteriami rozporządzenia [Rozporządzenie Komisji Unii Europejskiej nr 453/2010]. Suchy lód nie znajduje się w wykazie substancji, które mogą powodować efekt cieplarniany [Rozporządzenie Komisji Unii Europejskiej nr 842/2006] oraz nie jest niebezpieczny dla warstwy ozonowej [Rozporządzenie Komisji Unii Europejskiej nr 1005/2009].

Przeprowadzane analizy, zmierzały do oceny możliwości zastosowania chemiczno-termicznego (hybrydowego) procesu dezintegracji osadu czynnego nadmiernego, przed procesem fermentacji metanowej mezofilowej, w celu intensyfikacji stabilizacji beztlenowej osadów.

Potwierdzając efektywność zastosowanych metod dezintegracji osadu nadmiernego, wykonywano oznaczenia parametru ChZT fazy płynnej osadu (ChZT). W wyniku destrukcji alkalicznej i termicznej, zaobserwowano zwiększanie uwalniania substancji organicznych i enzymów wewnątrzkomórkowych oraz wzrost wartości materii organicznej w porównaniu do osadu niedezintegrowanego. Dla osadu nadmiernego niepoddawanego procesowi dezintegracji, wartość ChZT stanowiła średnio 100 mg/dm<sup>3</sup>. Chemiczna destrukcja (pH ≈ 9) powodowała intensyfikację uwalniania materii organicznej do poziomu średnio 760 mg/dm<sup>3</sup>, a proces zamrażania/rozmarzania do wartości ok. 810 mg/dm<sup>3</sup> (stosunek objętościowy osadu do suchego lodu 1 : 0,75). Wykorzystując kombinację metod, następowało wzmożone podwyższanie wartości rozpuszczonego ChZT (efekt synergiczny) do ok. 1890 mg/dm<sup>3</sup>, w odniesieniu do zastosowania dwóch procesów dezintegracji oddzielnie (tab. 1).

Gao [2011] przeprowadził badania laboratoryjne, polegające na porównaniu zamrażania/rozmarzania osadów ściekowych (-18 °C) z metodami chemicznymi (zakwaszenie i alkalizacja) i termicznymi (60 °C), jako wstępnej ich przeróbki. Wykazał, że proces dezintegracji niskotemperaturowej powoduje 8-krotny wzrost ChZT w cieczy osadu, a połączenie hydrolizy alkalicznej z termiczną, przyczynia się do jeszcze większej rozpuszczalności materii organicznej w supernatancie.

Jak wspomniano wcześniej, celem pracy było wykazanie wpływu zastosowania metody hybrydowej dezintegracji na przebieg fermentacji, co wyrażono na podstawie zmian produkcji biogazu oraz wydatku biogazu, a co za tym idzie redukcji suchej masy organicznej.

**Tabela 1.** Wpływ metody dezintegracji na wartość ChZT  
**Table 1.** Influence of disintegration methods on COD value

Próbka	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>
Osad surowy (OND)	100 ± 4
Osad dezintegrowany chemicznie (pH ≈ 9)	760 ± 28
Osad dezintegrowany termicznie (stosunek objętościowy osadu do suchego lodu 1 : 0,75)	810 ± 32
Osad dezintegrowany hybrydowo (ODH)	1890 ± 73

Wprowadzenie do mieszanki fermentacyjnej części osadu dezintegrowanego hybrydowo, powodowało intensywniejszą produkcję biogazu, w porównaniu do powstawania biogazu z komory z osadem niedezintegrowanym (rys. 1).

Analizując wyniki przedstawione na rysunku 1 (uśredniony przebieg produkcji biogazu dla 5 serii badawczych) można odnotować znaczący wpływ dawki osadu dezintegrowanego na produkcję biogazu. We wszystkich reaktorach, w których znajdował się osad dezintegrowany hybrydowo, można zauważyć w pierwszych 10 dobach większą i wzmożoną produkcję biogazu aniżeli dla próbki porównawczej (80% OND + 20% OP).

Pomimo, tak intensywnej produkcji w pierwszym okresie fermentacji, zsumowana ilość wyprodukowanego biogazu dla dwóch najwyższych dawek osadu dezintegrowanego okazała się mniejsza w odniesieniu do próby kontrolnej (rys. 2).

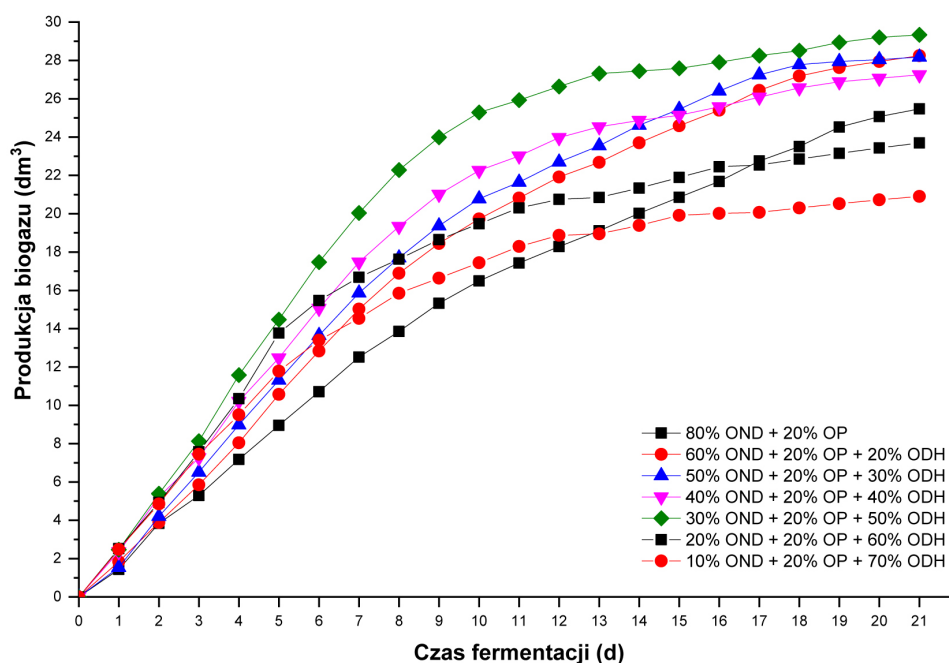
W próbie porównawczej (80% OND + 20% OP), po 21 dniach trwania procesu w temperaturze  $35 \pm 1$  °C, uzyskano średnią produkcję biogazu wynoszącą  $2,547 \text{ dm}^3$  (rys. 2). Na podstawie otrzymanych wyników na rysunku 2, stwierdzono także, że w bioreaktorze (warunki mezofilowe) z dezintegrowanym hybrydowo osadem w objętości 70% (10% OND + 20% OP + 70% ODH), odnotowano produkcję biogazu w ilości  $2,090 \text{ dm}^3$ . W komorach fermentacyjnych, w których dawka objętościowa osadu poddawana

hybrydowej dezintegracji zajmowała 60%, 50%, 40%, 30% i 20% uzyskano produkcję biogazu odpowiednio:  $2,369 \text{ dm}^3$ ,  $2,933 \text{ dm}^3$ ,  $2,725 \text{ dm}^3$ ,  $2,805 \text{ dm}^3$  oraz  $2,825 \text{ dm}^3$ .

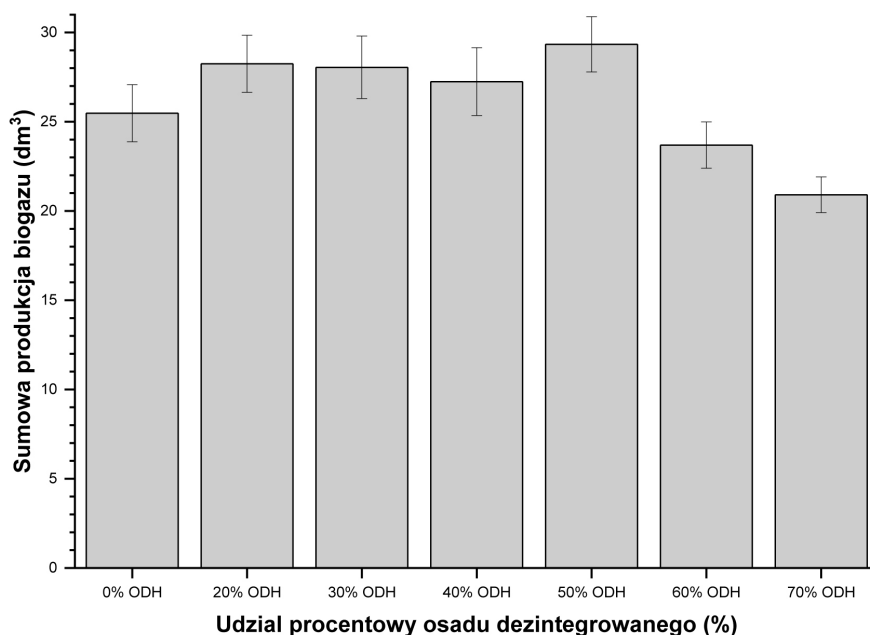
Prowadzona codziennie analiza składu powstającego biogazu wykazała nieznaczną zmianę w odsetku zawartości metanu w mieszaninach. Zawartość metanu wahała się od 59–62% dla próby porównawczej, a w mieszaninach z udziałem osadu dezintegrowanego hybrydowo mieściła się w granicach 61–64%. Taki udział pożądanego metanu w procesie fermentacji jest najczęściej odnotowywany także przez innych badaczy, niezależnie od prowadzonego procesu fermentacji z udziałem osadów przetwarzanych i/lub kofermentacji. Przykładowo, Kalemba i Barbusiński [2016 i 2017], odnotowali nieznaczny wzrost udziału metanu w biogazie przy kofermentacji mieszanki osadów ściekowych z odpadem mięsnym i/lub sopszkiem.

Zgodnie z uzyskanymi wynikami, przedstawionymi na rysunkach 1 i 2 oraz z uwzględnieniem ilości zredukowanej suchej masy organicznej, wyliczano wydatek produkcji biogazu (rys. 3).

Największy wydatek gazu pofermentacyjnego w ilości  $0,482 \text{ dm}^3/\text{g}_{\text{s.m.org. usuniętej}}$ , zaobserwowano dla komory fermentacyjnej (umieszczonej w warunkach mezofilowych), w której ilość osadu dezintegrowanego hybrydowo stanowiła 30% (50% OND + 20% OP + 30%

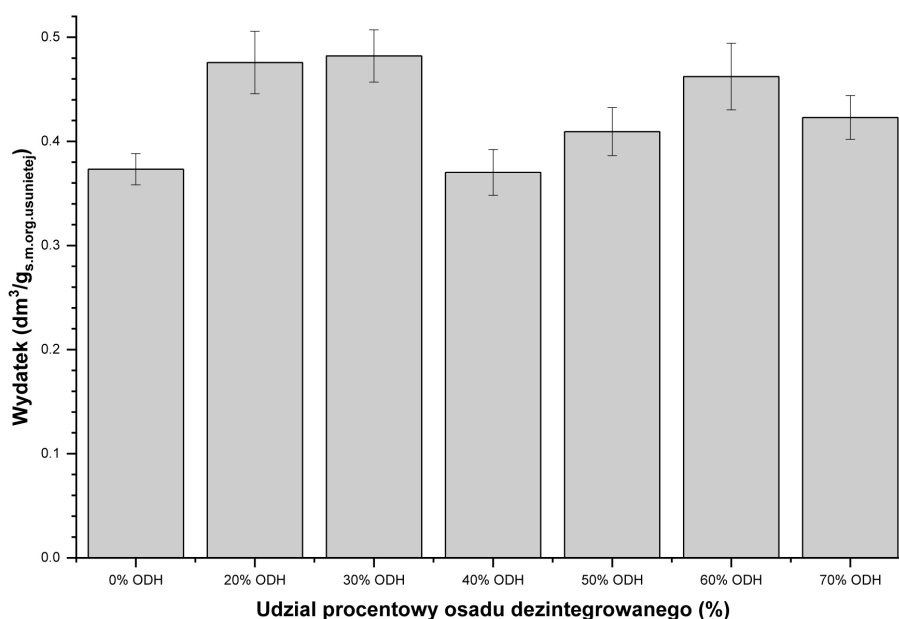


Rys. 1. Produkcja biogazu w czasie fermentacji metanowej mezofilowej  
Fig. 1. Biogas production during mesophilic anaerobic digestion



Rys. 2. Ilość wyprodukowanego biogazu w czasie fermentacji metanowej mezofilowej

Fig. 2. Biogas production after mesophilic anaerobic digestion



Rys. 3. Zmiany wydatku w porównaniu do różnych ilości dodanego ODH

Fig. 3. Changes in yield of biogas after addition of various amounts of disintegrated sludge

ODH). W pozostałych bioreaktorach, wydatek biogazu wynosił: 0,475 dm<sup>3</sup>/g<sub>s.m.org.usuniętej</sub> (60% OND + 20% OP + 20% ODH), 0,370 dm<sup>3</sup>/g<sub>s.m.org.usuniętej</sub> (40% OND + 20% OP + 40% ODH), 0,409 dm<sup>3</sup>/g<sub>s.m.org.usuniętej</sub> (30% OND + 20% OP + 50% ODH), 0,462 cm<sup>3</sup>/g<sub>s.m.org.usuniętej</sub> (20% OND + 20% OP + 60% ODH). Najniższy wzrost wydatku (ok. 12,3%) odnotowano dla mieszaniny z udziałem 70% objętościowych (10% OND + 20% OP + 70% ODH) (rys. 3).

## WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, że hybrydowy – chemiczno-termiczny – proces dezintegracji jest skuteczną metodą mogącą mieć zastosowanie w procesach przeróbki osadów ściekowych, a uzyskane wyniki pozwalają na sformułowanie wniosków:

1. Zastosowanie procesu hybrydowej dezintegracji, powoduje efekt synergiczny i przy-

- czynia się do większej destrukcji mikroorganizmów i kłaczków osadu czynnego co związane było ze wzmożonym uwalnianiem materii organicznej. Wzrost wartości ChZT o  $1790 \text{ mg/dm}^3$  został zaobserwowany przy jednoczesnym użyciu alkalizacji ( $\text{pH} \approx 9$ ) i termicznej dezintegracji (stosunek objętościowy osadu do suchego lodu 1 : 0,75).
- Zwiększanie udziału osadu poddanego dezintegracji hybrydowej podczas procesu stabilizacji beztlenowej, skutkowało intensyfikacją produkcji biogazu. Dla mieszaniny z udziałem 50% objętościowo osadu po wstępnej obróbce, odnotowano najwyższy przyrost produkcji biogazu –  $2,933 \text{ dm}^3$  (lepsza wydajność o 15,2%).
  - W każdej mieszaninie z udziałem osadu po procesie dezintegracji hybrydowej nastąpił wzrost wydatku. Najwyższy wydatek stwierdzono w próbce z udziałem 30% objętościowo osadu zdeintegrowanego hybrydowo –  $0,482 \text{ dm}^3/\text{g}_{\text{s.m.org. usuniętej}}$ \*
  - Gao W. 2011. Freezing as a combined wastewater sludge pretreatment and conditioning method. *Desalination*, 268(1-3), 170-173.
  - Grübel K., Machnicka A., Nowicka E., Waclawek S. 2014. Mesophilic-thermophilic fermentation process of waste activated sludge after hybrid disintegration. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 21(1), 125-136.
  - Grübel K., Suschka J. 2015. Hybrid alkali-hydrodynamic disintegration of waste-activated sludge before two-stage anaerobic digestion process. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7258-7270.
  - Guang-Hui Y., Pin-Jing H., Li-Ming S., Yi-Shu Z. 2008. Extracellular proteins, polysaccharides and enzymes impact on sludge aerobic digestion after ultrasonic pretreatment. *Water Research*, 42(8-9), 1925-1934.
  - Guangming Z., Jing Y., Huanzhi L, Jie Z. 2009. Sludge ozonation: Disintegration, supernatant changes and mechanisms. *Bioresource Technology*, 100(3), 1505-1509.
  - Kalembe K., Barbusiński K. 2016. Próba współfermentacji osadów ściekowych z odpadami mięsnymi. *Ochrona Środowiska*, 38(4), 21-24.
  - Kalembe K., Barbusiński K. 2017. Próba współfermentacji osadów ściekowych i sopsotoku – produktu ubocznego rafinacji olejów roślinnych. *Ochrona Środowiska*, 39(4), 47–50.
  - Kim S., Choi K., Kim J.O., Chung J. 2013. Biological hydrogen production by anaerobic digestion of food waste and sewage sludge treated using various pretreatment technologies. *Biodegradation*, 24, 753-764.
  - Krzemień J. 2012. Production and utilisation of biogas at wastewater treatment plants in the Silesian province. *Environmental Protection and Natural Resources*, 54, 210-220.
  - Lee D.J., Hsu Y.H. 1994. Fast Freeze/Thaw Treatment on Excess Activated Sludges: Floc Structure and Sludge Dewaterability. *Environmental Science and Technology*, 28(8), 1444-1449.
  - Li G., Li J., Han X. 2013. Efficiencies of Mesophilic Two-Phase Anaerobic Digestion of Pretreated Surplus Sludge. *International Journal of Environmental Science and Development*, 4(5), 576-581.
  - Merlin Ch.P., Gopinath L.R., Divya D. 2014. A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 167-173.
  - Montusiewicz A., Lebiocka M., Rożej A., Zacharska E., Pawłowski L. 2010. Freezing/thawing effects on anaerobic digestion of mixed sewage sludge. *Bioresource Technology*, 101(10), 3466-3473.

## LITERATURA

- Aboulfoth A.M., El Gohary E.H., El Monayeri O.D. 2015. Effect of thermal pretreatment on the solubilization of organic matters in a mixture of primary and waste activated sludge. *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 9(1), 82-88.
- Adekunle K.F., Okolie J.A. 2015. A Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 6(3), 205-212.
- Chandra R., Takeuchi H., Hasegawa T. 2012. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1462-1476.
- Chen L.C., Chian C.Y., Yen P.S., Chu C.P., Lee D.J. 2001. High-speed sludge freezing. *Water Research*, 35(14), 3502-3507.
- Diak J., Örmeci B., Proux C. 2011. Freeze-thaw treatment of RBC sludge from a remote mining exploration facility in subarctic Canada. *Water Science and Technology*, 63(6), 1309-1313.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego 1999/45/WE z dnia 31 maja 1999 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych Państw Członkowskich odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania preparatów niebezpiecznych. <http://www.msds-europe.com/data/files/186290273.pdf>.

20. Nowicka E., Machnicka A. 2014. The influence of mechanical and thermal disintegration on gravitational separation of surplus sludge. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 21(4), 651-660.
21. Nowicka E., Machnicka A. 2014. Wpływ dezintegracji osadu nadmiernego suchym lodem na uwalnianie materii organicznej i nieorganicznej. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 8, 307-310.
22. Oh S.E., Logan B.E. 2005. Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. *Water Research*, 39(19), 4673-4682.
23. Pierścieniak M., Bartkiewicz B. 2011. Management of biogas produced in the methane fermentation process in wastewater treatment plants. *Environmental Protection and Natural Resources*, 47, 47-61.
24. Ponsá S., Ferrer I., Vázquez F., Font X. 2008. Optimization of the hydrolytic-acidogenic anaerobic digestion stage (55 degrees C) of sewage sludge: influence of pH and solid content. *Water Research*, 42(14), 3972-3980.
25. Rani R.U., Kumar S.A., Kaliappan S., Yeom I.T., Banu R.J. 2014. Enhancing the anaerobic digestion potential of dairy waste activated sludge by two step sono-alkalization pretreatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(3), 1065-1074.
26. Raposo F., De la Rubia M.A., Fernández-Cegri V, Borja R. 2012. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 861-877.
27. Rice E.W., Baird R.B., Eaton A.D., Clesceri L.S. (Eds.). 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Publishing Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, New York.
28. Rozporządzenie Komisji Unii Europejskiej nr 1005/2009 z dnia 16 września 2009 r. w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową (wersja przekształcona). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=celex:32009R1005>.
29. Rozporządzenie Komisji Unii Europejskiej nr 453/2010 z dnia 12 maja 2010 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH). <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:133:0001:0043:pl:PDF>.
30. Rozporządzenie Komisji Unii Europejskiej nr 842/2006 z dnia 17 maja 2006 w sprawie niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych. [http://prozon.org.pl/files/File/F-gazy/1.032\\_F-gazy\\_842-2006.pdf](http://prozon.org.pl/files/File/F-gazy/1.032_F-gazy_842-2006.pdf).
31. Wett B., Phothilangka P., Eladawy A. 2010. Systematic comparison of mechanical and thermal sludge disintegration technologies. *Waste Management*, 30(6), 1057-1062.
32. Yang Q., Yi J., Luo K., Jing X., Li X., Liu Y., Zeng G. 2013. Improving disintegration and acidification of waste activated sludge by combined alkaline and microwave pretreatment: Process Safety and Environmental Protection, 91(6), 521-526.
33. Yi H., Han Y., Zhuo Y. 2013. Effect of combined pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 716-721.