

Małgorzata CIMOCHOWICZ-RYBICKA

Politechnika Krakowska, Katedra Technologii Środowiskowych
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: gosia@vistula.wis.pk.edu.pl

Ocena efektywności procesu przeróbki osadów - aktywność metanogenna

W artykule omówiono podstawowe pojęcia opisujące zagadnienia biologicznego rozkładu związków organicznych w warunkach beztlenowych - biodegradowalność i aktywność. Biodegradowalność można scharakteryzować jako biochemiczny potencjał metanogeny, natomiast aktywność metanogenna jest wskaźnikiem zdolności populacji mikroorganizmów do rozkładu substratu. Przedstawiono również badania nad aktywnością metanogenną osadów, które zostały poddane beztlenowej stabilizacji intensyfikowanej dezintegracją ultradźwiękową. Badania przeprowadzono dla osadów nadmiernych, rzeczywistych, pochodzących z Oczyszczalni Ścieków Kraków Kujawy. Wykazano zależność pomiędzy czasem nadźwiękawiania, amplitudą a aktywnością metanogenną osadów. Określona została graniczna wartość energii właściwej (3 kWh/kg s.m.), po przekroczeniu której zaobserwowano obniżenie aktywności mikroorganizmów.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, stabilizacja beztlenowa, dezintegracja ultradźwiękowa, aktywność metanogenna

Wprowadzenie

Podstawowe pojęcia opisujące zagadnienia biologicznego rozkładu w technologii osadów to: *biodegradowalność*, czyli podatność na biodegradację, oraz *aktywność*, czyli zdolność mikroorganizmów do przeprowadzenia rozkładu badanego materiału, np. osadu ściekowego (w stabilizacji beztlenowej).

Biodegradowalność jest to podatność badanej substancji na rozkład biologiczny (podatność na biodegradację). W przypadku beztlenowego rozkładu substancji organicznej zawartej w osadach ściekowych dzięki biodegradacji można dokonać oceny potencjalnych substratów i optymalizacji fermentacji metanowej [1-3].

Biodegradowalność zazwyczaj wyraża się, porównując masę substancji rozłożonej w okresie czasu do masy, która teoretycznie mogłaby ulec rozłożeniu w proporcjach stechiometrycznych. Można ją zatem wyznaczać zarówno w oparciu o analizę zmian w strukturze związków, jak też przez pomiar ChZT lub BZT₅ (można albo badać, co z czego powstało, albo analizować miarą pośrednią, czyli przez zmianę ChZT) [4, 5]. Biodegradowalność możemy rozpatrywać w trzech kategoriach:

- podstawowej (pierwotnej): chemiczna struktura substancji wyjściowej jest zmieniona w takim stopniu, iż zmieniają się jej cechy właściwe, tworząc przy tym produkty, które mogą być również rozkładalne biologicznie;

- ostatecznej: w przypadku kiedy substancje są rozkładane do związków nieorganicznych lub innych niepodlegających dalszemu rozkładowi biologicznemu;
- potencjalnej: rozkład następuje w określonych przypadkach, tzn. wstępne zaszczerpienie materiału badawczego, wydłużenie czasu trwania rozkładu, zwiększenie dawki substratów.

Z terminem podatności na biodegradację wiąże się ocena efektywności beztlenowej stabilizacji osadu ściekowego, którą możemy określić jako jego potencjał metanogeny. Potencjał ten wyznaczany jest w testach biochemicznych, które w literaturze występują jako biochemiczny potencjał metanogeny (*biochemical methane potential test*) - BMP [5-8].

Aktywność natomiast może być określona jako właściwa szybkość rozkładu substratu w stosunku do całkowitej ilości biomasy (np. masy organicznej) lub do jej części. Aktywność wskazuje na zdolność populacji mikroorganizmów do przeprowadzenia rozkładu materiału badanego. Zazwyczaj jest ona określana jako szybkość właściwa zużywania substratu w odniesieniu albo do całkowitej ilości biomasy (np. sucha masa organiczna), albo do badanej części populacji mikroorganizmów. Aktywność można wyznaczać w warunkach, gdy stężenie substratu jest czynnikiem limitującym proces lub w warunkach przeciwnych - gdy stężenie to nie jest limitujące. Te dwa sposoby podejścia są równoważne, jeżeli można przyjąć założenie, że anabolizm i katabolizm (w przypadku opisywanych badań odpowiednio będą to: wzrost mikroorganizmów i wytwarzanie energii) są ze sobą sprzężone proporcjonalnie, tak jak to ma miejsce w warunkach stanu ustalonego [2].

Ważnym założeniem w wyznaczaniu aktywności jest określenie, czy obiektem badań są zjawiska zachodzące w biomacie jako całości, czy też analizie poddane zostaną poszczególne etapy rozkładu.

Wartość aktywności badanego osadu uzależniona jest od składu oczyszczanych ścieków oraz substratów, na których został wyhodowany [9-11], a także od rodzaju urządzenia, w którym prowadzony jest proces. Aktywność wyrażana jest najczęściej w: $\text{g CH}_4/\text{g s.m.o.} \cdot \text{d}$, $\mu\text{mol CH}_4/\text{g s.m.o. min}$, $\text{ml CH}_4/\text{g s.m.o.} \cdot \text{d}$.

1. Cel i zakres badań

Celem badań było określenie zmian aktywności metanogennej osadu nadmierne, poddanego beztlenowej stabilizacji po zastosowaniu dezintegracji ultradźwiękowej.

Za pomocą testów respirometrycznych badano aktywność metanogeną osadów pochodzących z miejskiej oczyszczalni ścieków Kraków-Kujawy. Badania były prowadzone według planu zakładającego, że w ramach jednej grupy serii będzie zmieniany albo parametr natężenia ultradźwięków, a stała będzie wartość czasu nadźwiękawiania, albo też (w ramach innych grup serii badawczych) zmieniany będzie czas nadźwiękawiania przy niezmiennym natężeniu ultradźwięków. Wykonano kilkanaście serii badawczych, w których każda składała się z 4 serii przeprowadzonych równolegle w respirometrze przy zmieniających się warunkach technologicznych.

2. Metodyka badań

2.1. Założenia do badań testowych

Badania wszystkich serii składały się z dwóch etapów:

- respirometrycznych badań porównawczych produkcji gazu fermentacyjnego: bez dezintegracji oraz po dezintegracji ultradźwiękowej;
- respirometrycznych badań aktywności metanogennej: bez dezintegracji oraz po dezintegracji ultradźwiękowej.

Temperatura inkubacji próbek: 35°C ±0,1°C.

Odczyn: 6,9÷7,6.

Stężenie badanych próbek osadów: 2,5÷5,5 g s.m.o./l (0,25-0,55%).

Stężenie substratów: wzbogacanie próbek - zneutralizowana (pH 7,0) mieszanina kwasów tłuszczowych: octowego i masłowego; stężenie ChZT próbki: 3,0÷÷5,5 gO₂/l.

Substancje mineralne: Roztwór 1: NH₄Cl 170 g/l; MgSO₄·4H₂O 9 g/l; KH₂PO₄ 37 g/l; CaCl₂·2H₂O 8 g/l. Roztwór 2: FeCl₃·4H₂O 2000 mg/l; (NH₄)₆Mo₇O₂·4H₂O 90 mg/l; CoCl₂·6H₂O 2000 mg/l; Na₂SeO₃·5H₂O 100 mg/l; MnCl₂·4H₂O 500 mg/l; NiCl₂·6H₂O 50 mg/l; CuCl₂·2H₂O 30 mg/l; EDTA 1000 mg/l; ZnCl₂ 50 mg/l; HCl 36% 1 ml; H₃BO₃ 50 mg/l; Resazurina 500 mg/l.

Ekstrakt drożdżowy: 0,2 g/l próbki osadu.

Objętość badanych próbek: 0,5 l. Zaszczepianie próbek osadem przefermentowanym: 1 g s.m.o. zaszczepiającego : 1 g s.m.o. zaszczepianego.

Zakres analiz laboratoryjnych: sucha masa (s.m.); sucha masa organiczna (s.m.o.); chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT); zasadowość; pH; skład gazu fermentacyjnego (niewielkie korekty różnicy ciśnień, atmosferycznego i panującego w próbkach, uwzględniano na bieżąco w odczytach).

Częstość wykonywania pomiaru objętości gazu co 2 godziny - rejestrowane automatycznie przez system komputerowy.

Powtórzenia pomiaru: badano jednocześnie 2 próbki o identycznych parametrach nadźwiękawiania nastawianych równolegle (pierwsze próbki w 3 powtórzeniach), jeśli różnica wartości odczytu maksymalnej produkcji gazu w dwóch takich próbkach przekraczałyby 5% tej wartości, wtedy odrzucano próbkę. Gdy wartości uzyskane były zgodne, do dalszych rozważań przyjmowano wartości średnie.

2.2. Stanowisko badawcze i aparatura

Dezintegrację ultradźwiękową osadów pochodzących z oczyszczalni prowadzono przy użyciu generatora ultradźwięków typ UD 11 z przetwornikiem piezoelektrycznym o częstotliwości rezonansowej $f = 22,5$ kHz, ze zmiennym natężeniem ultradźwięków $I = (24\div64) \cdot 10^3 \text{ W/m}^2$, co odpowiadało parametrom ultradźwięków (objętość próbki 130 ml) zestawionych w tabeli 1. Średnica sonotrody wynosiła 0,02 m. Natężenie pola ultradźwiękowego wytwarzane przez dezintegrator UD 11 zmierzone zostało przy użyciu metody termoelektrycznej (weryfikacja w oparciu o badania porównawcze w Instytucie Tele- i Radiotechnicznym w Warszawie) z wykorzystaniem miernika do pomiaru natężenia kawitacji [12].

Tabela 1. Parametry techniczne generatora ultradźwiękowego UD 11

Table 1. Technical parameters of ultrasonic generator UD 11

| I, W/m ² | A, μm |
|---------------------|-------|
| $24 \cdot 10^{-3}$ | 2,9 |
| $34 \cdot 10^{-3}$ | 5,8 |
| $44 \cdot 10^{-3}$ | 8,9 |
| $64 \cdot 10^{-3}$ | 14,5 |

Proces fermentacji osadów i określenie aktywności metanogennej prowadzono na stanowisku badawczym, składającym się z:

- respirometru AER-208 (Challenge Respirometer Systems, USA),
- systemu komputerowego do rejestracji i przetwarzania danych,
- łaźni wodnej z podgrzewaniem i mieszadłem magnetycznym,
- urządzenia grzejąco-chłodzącego (utrzymanie odpowiedniej temperatury).

2.3. Wyznaczanie aktywności metanogennej

Aktywność metanogenna była obliczana na podstawie ilości metanu wytworzonego z próbek osadów w czasie trwania testów porcjowych i wyrażona w g ChZT_{CH₄}/g s.m.o. · d. W oparciu o wykresy jego ilości w przeliczeniu na jednostkę czasu określano przedziały maksymalnej produkcji metanu oraz wyznaczano wielkość współczynnika R wyrażoną w ml CH₄/h. Aktywność metanogenną biomasy obliczono wg równania [13-15]:

$$AKT = (R \cdot 24) / (W \cdot V \text{ s.m.o.})$$

gdzie:

- AKT - aktywność metanogenna osadu, g ChZT_{CH₄}/g s.m.o. · d,
R - wielkość wyznaczona z krzywej sumowej produkcji gazu, ml CH₄/h,
W - współczynnik przeliczeniowy ml CH₄/ChZT (dla 35°C przyjęto 418 ml CH₄/ChZT),
V - objętość czynna próbki, l,
s.m.o. - sucha masa organiczna w próbce, g s.m.o./l.

3. Analiza wyników badań

3.1. Parametry badań

Ze względu na znaczną ilość uzyskanych wyników i konieczność ich czytelnego przedstawienia zaprezentowano schemat archiwizacji wyników dla wybranej serii - K21. Wyniki dotyczą serii testów aktywności, pomijając wykresy produkcji gazu z badań fermentacyjnych poprzedzających bezpośrednio testy aktywności. Natomiast dyskusja obejmuje wszystkie wyniki uzyskane podczas przeprowadzonych doświadczeń.

Zestawienie parametrów badań serii K21 przedstawiono w tabeli 2.

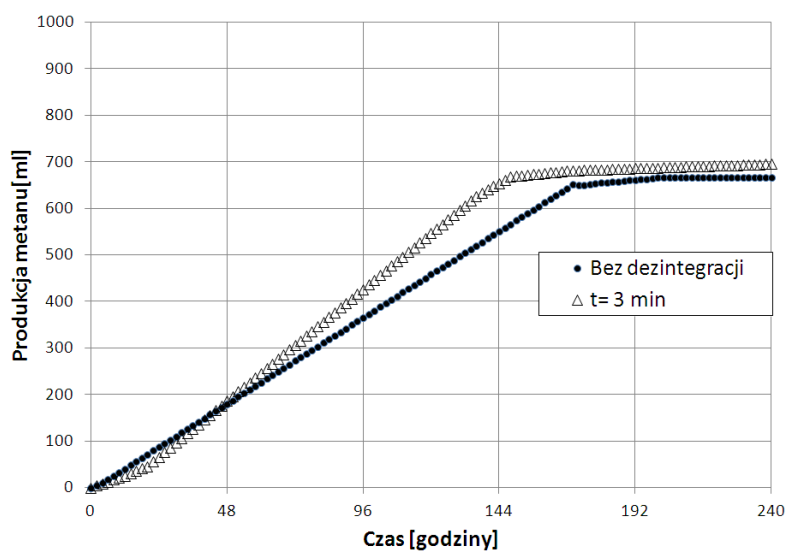
Tabela 2. Grupa serii K21 - zestawienie parametrów badań

Table 2. Group series K21 - summary of test parameters

| Parametr | Seria K21-1 | Seria K21-2 | Seria K21-3 | Seria K21-4 |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Czas od poboru do dezintegracji h | 2,35 | 2,35 | 2,35 | 2,35 |
| Natężenie ultradźwięków W/m ² | 24·10 ³ | 24·10 ³ | 24·10 ³ | 24·10 ³ |
| Czas nadźwiękawiania min | 3 | 5 | 7 | 9 |
| Zanurzenie sonotrody cm | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Czas fermentacji dni | 20 | 22 | 21 | 19 |
| Czas trwania testu aktywności dni | 10 | 13 | 13 | 13 |

3.2. Prezentacja wyników

Wyniki badań serii K21-1 w zakresie aktywności metanogennej przedstawiono na rysunku 1, natomiast szczegółowe wyniki badań grupy serii K21 zestawiono w tabeli 3.



Rys. 1. Seria K21-1. Badania aktywności metanogennej osadu - natężenie ultradźwięków 24·10³ W/m²; czas nadźwiękawiania t = 3 min

Fig. 1. Series K21-1. Sludge methanogenic activity test - ultrasound intensity 24·10³ W/m²; sonication time t = 3 min

Tabela 3. Wybrane parametry osadów nadmiernych poddawanych dezintegracji ultradźwiękowej w ramach badań grupy serii K21

Table 3. Selected parameters of excess sludge subjected to ultrasonic disintegration - group series K21

| Parametr | Bez dezintegracji | Seria K21-1 | Seria K21-2 | Seria K21-3 | Seria K21-4 |
|--|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Czas nadźwiękawiania min | 0 | 3 | 5 | 7 | 9 |
| Natężenie ultradźwięków 10^3 W/m^2 | – | $24 \cdot 10^3$ | $24 \cdot 10^3$ | $24 \cdot 10^3$ | $24 \cdot 10^3$ |
| Produkcja gazu fermentacyjnego | | | | | |
| Produkcja gazu po 300 h ml | 614 | 695 | 690 | 825 | 835 |
| Zwiększenie produkcji gazu po 300 h % | – | 13,1 | 11 | 34,5 | 35 |
| Średnia zawartość metanu w gazie fermentacyjnym % | 68 | 69 | 72 | 67 | 70 |
| Test aktywności metanogennej | | | | | |
| s.m.o. stężenie początkowe g/l | 4,63 | 4,70 | 4,50 | 4,83 | 4,45 |
| s.m.o. stężenie końcowe g/l | 4,0 | 4,30 | 3,89 | 4,31 | 4,05 |
| Wartość współczynnika R ml CH_4/h | 3,63 | 5,73 | 5,88 | 7,99 | 8,14 |
| Aktywność metanogenna $\text{g ChZT}_{\text{CH}_4}/\text{g s.m.o.} \cdot \text{d}$ | 0,095 | 0,140 | 0,149 | 0,190 | 0,210 |

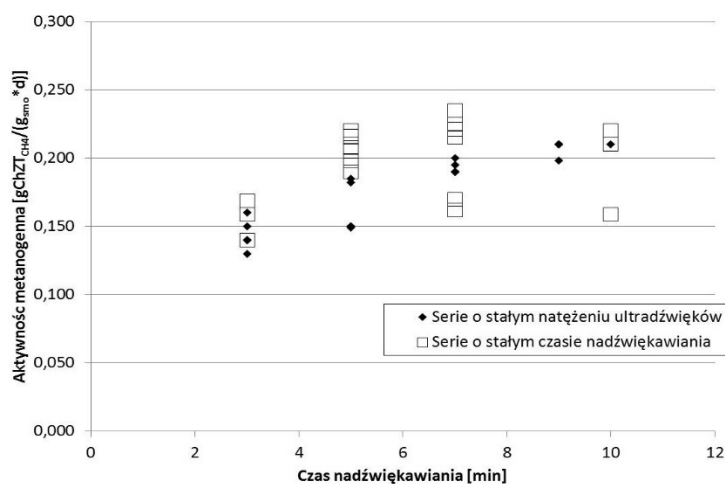
Na podstawie powyższych wyników wstępnie stwierdzono, że zastosowanie dezintegracji ultradźwiękowej w badanym zakresie natężenia ultradźwięków $24 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2$ przy zwiększającym się czasie nadźwiękawiania powoduje wzrost produkcji gazu fermentacyjnego do 35% w odniesieniu do próbki niedezintegrowanej. Zarówno w próbkach niepoddawanych dezintegracji, jak i w próbkach nadźwiękawianych stwierdzano zmniejszanie się dynamiki produkcji gazu około 120-140 godziny testu. Ponadto zaobserwowano, że przy założonym natężeniu ultradźwięków równym $24 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2$ przy zwiększaniu czasu nadźwiękawiania powyżej 7 minut nie występuje istotny wzrost produkcji gazu.

Analogiczne serie badawcze przeprowadzono dla przypadku o stałym czasie nadźwiękawiania, a różnej amplitudzie (natężeniu) ultradźwięków.

3.3. Dyskusja wyników

3.3.1. Wpływ amplitudy (natężenia) ultradźwięków i czasu nadźwiękawiania na aktywność metanogenną

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki wartości zmierzonej aktywności metanogennej w poszczególnych próbkach w zależności od czasu nadźwiękawiania.

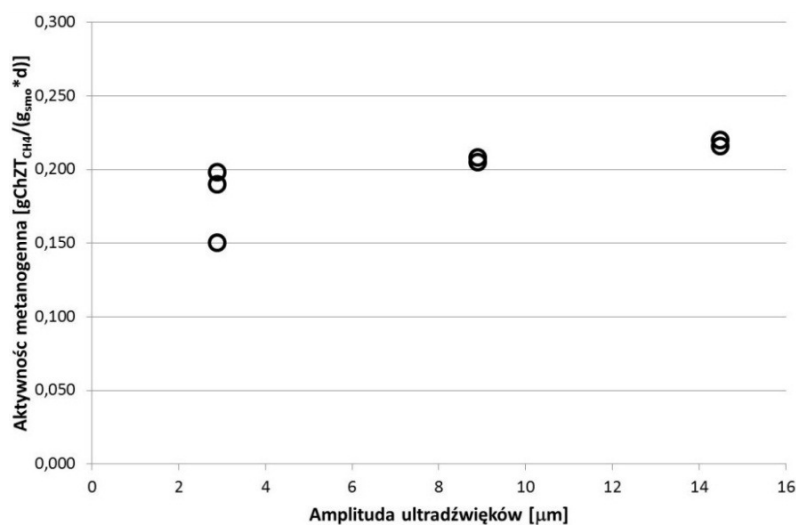


Rys. 2. Zestawienie wyników badań aktywności metanogennej osadu nadmiernego w zależności od czasu nadźwiękawiania

Fig. 2. Test results of excess sludge - methanogenic activity depending on the sonication time

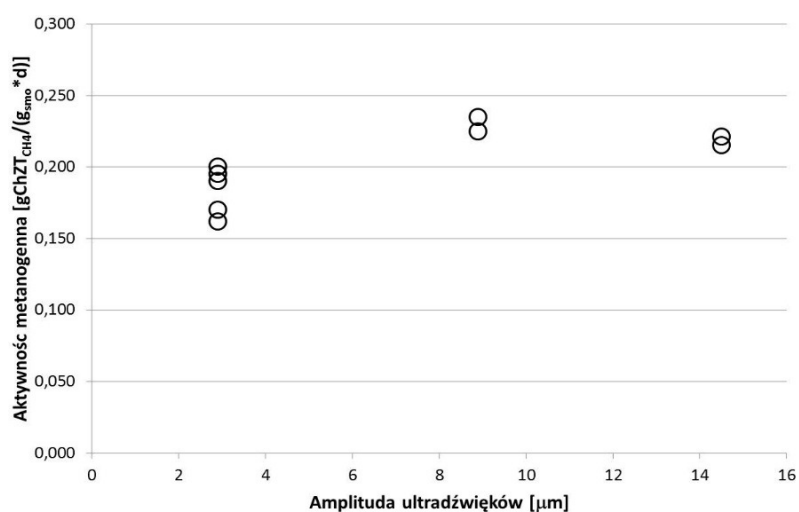
W oparciu o uzyskane dane sprawdzano ewentualne istnienie zależności o charakterze regresyjnym dla dwóch grup przypadków:

- 1) zależności aktywności metanogennej od zmienianej amplitudy przy stałym czasie nadźwiękawiania:
 - a) dla czasu $t = 5$ min (rys. 3),
 - b) dla czasu $t = 7$ min (rys. 4).



Rys. 3. Sprawdzenie zależności aktywności metanogennej od amplitudy drgań. Stała wartość czasu nadźwiękawiania $t = 5$ min

Fig. 3. Methanogenic activity dependence on the ultrasonic amplitude. Constant value of sonication time $t = 5$ min



Rys. 4. Sprawdzenie zależności aktywności metanogennej od amplitudy drgań. Stała wartość czasu nadźwiękawiania $t = 7$ min

Fig. 4. Methanogenic activity dependence on the ultrasonic amplitude. Constant value of sonication time $t = 7$ min

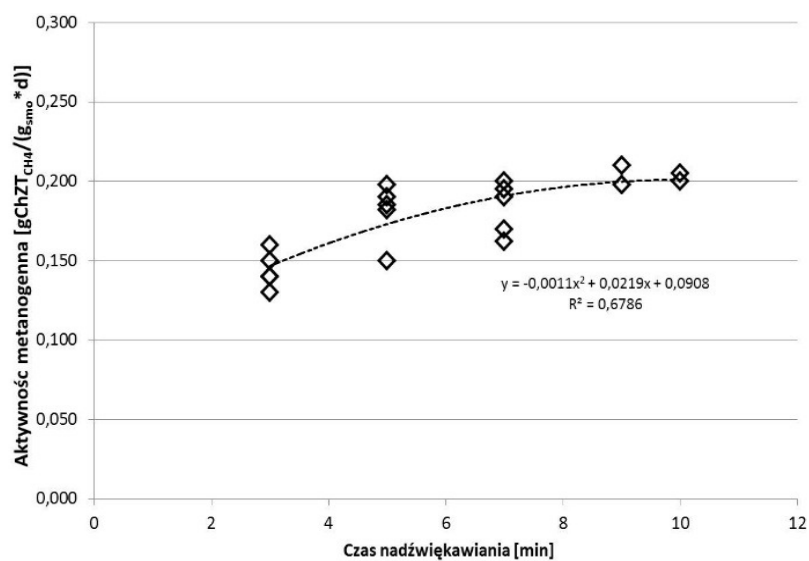
Przebieg zależności pomiędzy tymi parametrami wstępnie potwierdza założenie, że dla danego osadu istnieje graniczna wartość parametru nadźwiękawiania, po przekroczeniu której maleje aktywność metanogenna. Relatywnie niewielka liczebność zbiorów danych nie pozwala na uogólnienie zależności w postaci równań regresyjnych pokazanych na tych rysunkach. Można zauważyć, że przekroczenie wartości amplitudy równej $8,9 \mu\text{m}$ nie powoduje wzrostu aktywności, a w przypadku czasu nadźwiękawiania 7 minut wręcz obserwuje się wyraźne obniżenie wartości aktywności.

2) zależności aktywności metanogennej od czasu nadźwiękawiania przy stałej wartości amplitudy drgań:

- a) dla amplitudy $2,9 \mu\text{m}$ (rys. 5),
- b) dla amplitudy $8,9 \mu\text{m}$ (rys. 6),
- c) dla amplitudy $14,5 \mu\text{m}$ (rys. 7).

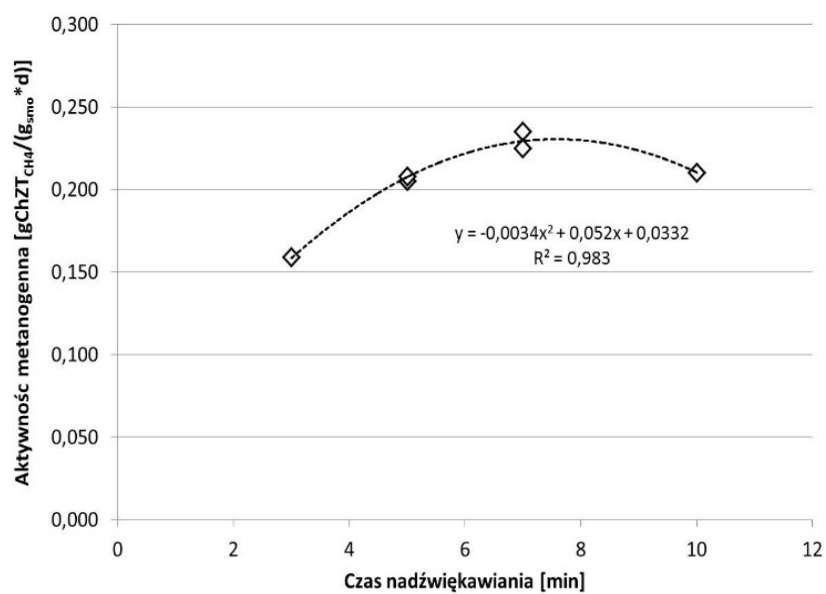
Przebieg zależności pomiędzy czasem sonikacji a wielkością aktywności metanogennej dla stałych wartości amplitudy pozwala na wykazanie istotnej zależności pomiędzy tymi parametrami:

- dla amplitudy drgań równej $2,9 \mu\text{m}$ nie obserwowano istotnych różnic aktywności pomiędzy 9- a 10-minutowym nadźwiękawianiem;
- dla amplitudy drgań równej $8,9 \mu\text{m}$ przekroczenie czasu nadźwiękawiania 7 minut powodowało obniżanie się aktywności osadu (we wszystkich badanych seriach);
- dla amplitudy drgań równej $14,9 \mu\text{m}$ już zastosowanie czasu sonikacji równego 5 minut nie powodowało zwiększenia aktywności metanogennej, a po przekroczeniu czasu 7 minut zaobserwowano obniżanie aktywności.



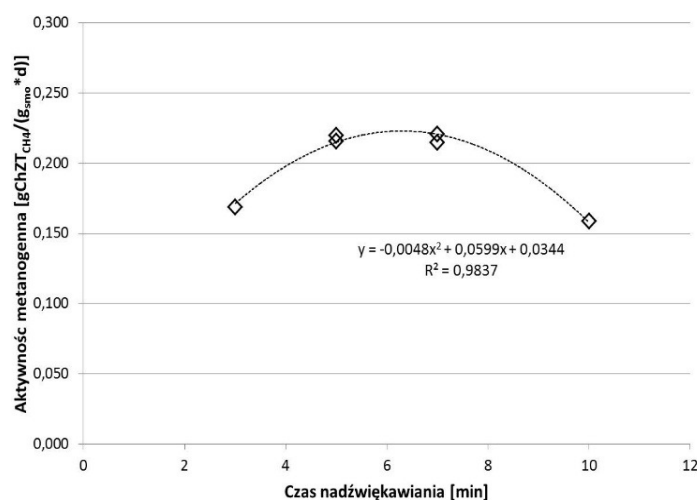
Rys. 5. Sprawdzenie zależności aktywności metanogennej od czasu nadźwiękowania. Stała wartość amplitudy drgań 2,9 μm

Fig. 5. Methanogenic activity dependence on the sonication time. Constant value of ultrasonic amplitude 2.9 μm



Rys. 6. Sprawdzenie zależności aktywności metanogennej od czasu nadźwiękowania. Stała wartość amplitudy drgań 8,9 μm

Fig. 6. Methanogenic activity dependence on the sonication time. Constant value of ultrasonic amplitude 8.9 μm



Rys. 7. Sprawdzenie zależności aktywności metanogennej od czasu nadźwiękawiania. Stała wartość amplitudy drgań 14,5 μm

Fig. 7. Methanogenic activity dependence on the sonication time. Constant value ultrasonic amplitude 14.5 μm

3.3.2. Zależność aktywności metanogennej od energii właściwej

Znając parametry sonotrody oraz sterowalnych wielkości procesowych: amplitudy (natężenia) i czasu nadźwiękawiania oraz stężenie suchej masy osadu przed nadźwiękawianiem obliczono wartość energii właściwej.

Ponieważ w praktyce rzadko stosuje się energię właściwą sonikacji powyżej 2 kWh/kg s.m. [16-18], obliczenia prowadzono z wyłączeniem prób, w których zastosowana wartość przekroczyła 5 kWh/kg s.m. (uwzględniając, że tak wysoka wartość parametru nie jest uzasadniona, szczególnie w warunkach technicznych). Wyniki przedstawiono na rysunku 8.

Wykazana zależność pomiędzy aktywnością metanogeną a energią właściwą ultradźwięków określa istotnie statystycznie równanie regresyjne w postaci:

$$y = -0,0121x^2 + 0,0727x + 0,111 \quad (R^2 = 0,8565) \quad (1)$$

Ponieważ wartość wyrazu wolnego jest praktycznie równa średniej wartości aktywności metanogennej w próbach osadu niepoddawanych dezintegracji, można powyższe równanie zapisać w bardziej uogólnionej postaci:

$$\text{AKT}(E_s) = \text{AKT}(0) + A \cdot E_s + B \cdot E_s^2 \quad (2)$$

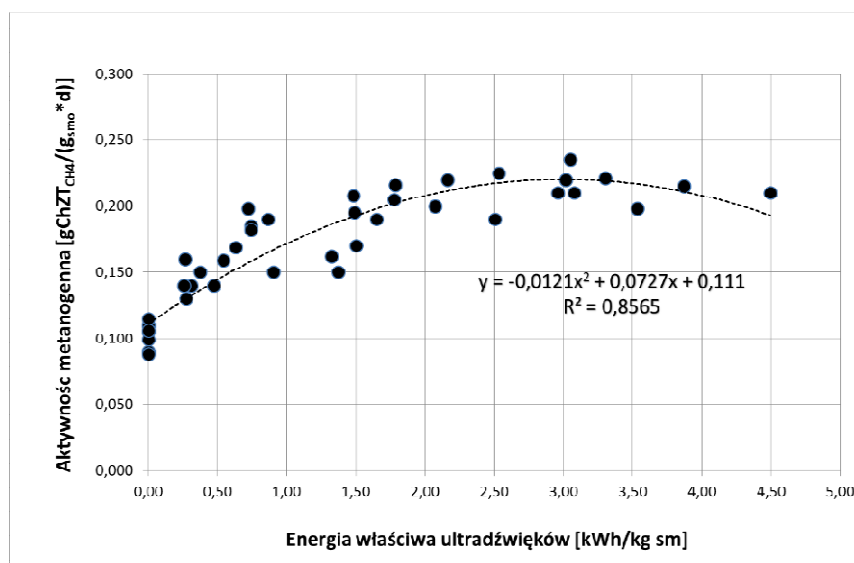
gdzie:

AKT(E_s) - aktywność metanogenna osadu po zastosowaniu energii właściwej równej E_s ,

AKT(0) - aktywność metanogenna osadu niepoddawanego dezintegracji,

E_s - energia właściwa, kWh/kg s.m._{osadu},

A, B - współczynniki regresyjne.



Rys. 8. Wyznaczenie zależności aktywności metanogennej od wartości wprowadzonej energii

Fig. 8. Relationship between methanogenic activity and input energy

Wnioski

1. Aktywność metanogenna może być wykorzystana jako wskaźnik do oceny efektywności stabilizacji beztlenowej osadów ściekowych z zastosowaniem dezintegracji ultradźwiękowej.
2. Wyższe wartości aktywności metanogennej uzyskuje się, zwiększając wartość amplitudy przy niższych wartościach czasu nadźwiękawiania (w założonym przedziale dla badanego osadu), natomiast jednoczesne zwiększanie czasu nadźwiękawiania i amplitudy powoduje - po przekroczeniu wartości granicznych - obniżanie aktywności.
3. Wartości aktywności metanogennej osadów z komór fermentacyjnych utrzymywały się na poziomie od ok. 0,1 g ChZT_{CH₄}/g s.m.o.·d dla osadów niezintegrowanych do 0,2±0,21 g ChZT_{CH₄}/g s.m.o.·d dla dezintegrowanych.
4. W początkowej fazie wydatkowania energii zjawiskom uwalniania łatwo przyswajalnych związków węgla, będących substratami do produkcji metanu, towarzyszy korzystne z procesowego punktu widzenia podnoszenie wartości aktywności metanogennej. Jednakże po przekroczeniu granicznej wartości wykorzystania energii dla danego osadu dominują procesy destrukcji komórek, a zdolność komórek osadu do produkcji metanu ulega obniżeniu.
5. Dla badanego osadu nadmiernego (z Oczyszczalni Ścieków Kraków Kujawy) można stwierdzić, że przekroczenie wartości energii właściwej równej 3 kWh/kg s.m. osadu skutkowało obniżaniem aktywności metanogennej.

Literatura

- [1] Bougrier C. et al., Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability, *Chemical Engineering and Processing* 2006, 45.
- [2] Rozzi A., Remigi E., Methods of assessing microbial activity and inhibition under anaerobic conditions: a literature review, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2004, 3.
- [3] Cimochowicz-Rybicka M., Rybicki S., Application of sludge methanogenic activity to predict its ability to digestion process, *Materiały Konferencyjne: Polish-Swedish Seminar, Sustainable Municipal Sludge and Solid Waste Handling*, E. Plaza, E. Levlin, B. Hultman, (eds), TRITA-AMI REPORT 3063, 1999, 33-42.
- [4] Pagga U., Testing biodegradability with standardized methods, *Chemosphere* 1997, 35, 2953-2972.
- [5] Weemaes M. et al., Anaerobic digestion of ozonized biosolids, *Water Research* 2000, 34, 8.
- [6] Jenses P.D., Ge H., Batstone D.J., Assessing the role of biochemical methane potential tests in determining anaerobic degradability rate and extent, *Water Science & Technology*, 2011, 64.
- [7] Raposo F. et al., Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2011, 86, 8.
- [8] Young J.C., Cowan R.M., *Respirometry for Environmental Science and Engineering*, SJ Enterprises, Springdale (USA) 2004.
- [9] Heidrich Z., *Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych*, Monografie, Seria: Wodociągi i Kanalizacja nr 4, Warszawa 1999.
- [10] Ho J., Sung S., Methanogenic activities in anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) treating synthetic municipal wastewater, *Bioresource Technology* 2010, 01.
- [11] Lozano C.J.S. et al., Microbiological characterization and specific methanogenic activity of anaerobe sludges used in urban solid waste treatment, *Waste Management* 2009, 29.
- [12] Tal-Figiel B., *Intensyfikacja procesu ekstrakcji ciecz-ciecz w polu ultradźwiękowym*, Monografia 87, Politechnika Krakowska, Kraków 1989.
- [13] Lettinga G., Hulshoff Pol L.W., *Anaerobic Reactor Technology*, Materiały Szkoleniowe: International Course on Anaerobic Wastewater Treatment, IHE Delft, Wageningen Agricultural University, Holand 1991.
- [14] Cimochowicz-Rybicka M., Rybicki S.M., Application of respirometric tests for assessment of methanogenic bacteria activity in wastewater sludge processing, *Journal of Ecological Engineering* 2013, 14, 3.
- [15] Cimochowicz-Rybicka M., Rybicki S.M., Application of the sludge methanogenic activity tests to improve overall methane production using sludge sonication, *Materiały Konferencyjne: 4th IWA-ASPIRE*, Tokyo 2011.
- [16] Bougrier C., Carrère H., Delgenès J.P., Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment, *Chemical Engineering Journal* 2005, 106, 2.
- [17] Carrère H., Dumas C., Battimelli A., Batstone D.J., Delgenès J.P., Steyer J.P., Ferrer I., Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review, *Journal Hazardous Materials* 2010, 15, 183.
- [18] Zielewicz E., *Dezintegracja ultradźwiękowa osadu nadmiernego w pozyskiwaniu lotnych kwasów tłuszczowych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.

Evaluation of Sludge Disposal Effectiveness - Methanogenic Activity

The article presents basic concepts concerning issues of biological decomposition of organic compounds under anaerobic conditions: biodegradability and activity. In the case of anaerobic decomposition of organic substances contained in sewage sludge due to biodegra-

dition, potential substrates can be assessed and methane fermentation can be optimized. Whereas the activity of the population indicates the ability of the microorganisms to carry out the decomposition of the substrate. It is generally defined as the specific rate of consumption of the substrate, or with respect to the total amount of biomass or to a test portion of the population of microorganisms. The value of the activity of sludge depends on the composition of the treated wastewater and substrates on which it is grown, as well as on the type of device in which the process is carried out. The activity is expressed mostly by $\text{g COD}_{\text{CH}_4}/\text{g} \cdot \text{VSS} \cdot \text{d}$ and also by $\mu\text{mol CH}_4/\text{g} \cdot \text{VSS} \cdot \text{min}$, $\text{ml CH}_4/\text{g} \cdot \text{VSS} \cdot \text{d}$.

In addition, the paper presents a study of the methanogenic activity of excess sludge from the municipal wastewater treatment plant (WWTP) in Krakow. The samples of sludges were stabilized anaerobically after applying ultrasonic disintegration. Methanogenic activity was tested according to the changing conditions of the process: the amplitude (intensity) of ultrasound and sonication time. It was found that increase of both intensity (amplitude) of sound and sonication time resulted in methanogenic activity growth. However, for each type of biomass there was a limiting value at which activity ceased to increase. In consequence of using the process of ultrasonic disintegration, a greater production of methane in the test samples even up to 35% was achieved. The values of the activity of methanogenic sludge from the digesters remained at a level of ca. $0.1 \text{ g COD}_{\text{CH}_4}/\text{g} \cdot \text{VSS} \cdot \text{d}$ and $0.2 \div 0.21 \text{ g COD}_{\text{CH}_4}/\text{g} \cdot \text{VSS} \cdot \text{d}$ for non-disintegrated and disintegrated sludge, respectively. The relationship between the activity value and the amount of specific energy was shown as well. It was observed that in the initial phase of expenditure of energy, phenomena easily assimilable carbon release was accompanied by raising of methanogenic activity - a beneficial effect. However, after exceeding the limit value of specific energy, for a given sludge sample equal to $3 \text{ kWh/kg} \cdot \text{TSS}$ cell destruction processes were dominated. The ability of the sludge to produce methane decreased. There has been an adverse effect - reducing the efficiency of generation of methane, despite the expenditure of energy.

Keywords: sewage sludge, anaerobic stabilization, ultrasonic disintegration, methanogenic activity