

Klaudiusz GRÜBEL¹, Katarzyna ODRZYWOLSKA¹, Lucyna PRZYWARA¹
i Mariusz KUGLARZ¹

WPLYW PROCESU HYBRydOWEJ DEZINTEGRACJI NA FERMENTACJĘ TERMOFILOWĄ OSADÓW ŚCIEKOWYCH

IMPACT OF HYBRID DISINTEGRATION ON THERMOPHILIC DIGESTION OF ACTIVATED SLUDGE

Abstrakt: Ze względu na wzrastającą ilość osadów ściekowych wymagających zagospodarowania nieustannie poszukuje się nowych metod pozwalających na ich lepsze kondycjonowanie. Do takich metod należy zaliczyć różnego rodzaju metody dezintegracji osadów. W podjętych badaniach starano się określić wpływ hybrydowego procesu dezintegracji (połączenie procesu chemicznego z termicznym) na przebieg procesu fermentacji termofilowej osadów ściekowych. Proces hybrydowej dezintegracji osadu czynnego skutkuje uwolnieniem materii organicznej i polimerów z osadu do cieczy nadosadowej. W przeprowadzonych badaniach odnotowano wzrost wartości ChZT z 94 do 1730 mg O₂/dm³. Zostało również wykazane, że proces stabilizacji beztlenowej osadu czynnego w warunkach termofilowych z udziałem osadu poddanego dezintegracji hybrydowej skutkuje wzrostem produkcji biogazu, udziału metanu oraz zmianą usuwania materii organicznej. Zmiany te są ściśle zależne od dawki osadu poddanego dezintegracji.

Słowa kluczowe: dezintegracja chemiczna, dezintegracja termiczna, fermentacja termofilowa

Wprowadzenie

Proces fermentacji jest w dalszym ciągu wiodącym procesem rozkładu beztlenowego materii organicznej, przeprowadzonym w większości oczyszczalni na świecie. Do prowadzenia procesu fermentacji metanowej wykorzystuje się dwa optymalne (rozpowszechnione w skali technicznej) przedziały temperatur, tj. temperaturę dla warunków mezofilowych około 35°C i temperaturę dla warunków termofilowych około 55°C [1]. Najczęściej wykorzystywany jest zakres mezofilowy temperatur, ponieważ pomiędzy 30 a 40°C aktywność mikroorganizmów jest względnie stała. Jednakże warunki mezofilowe nie pozwalają na pełną higienizację fermentowanego materiału, a poprawa stanu sanitarnego substratów stwierdzana w czasie fermentacji mezofilowej jest głównie wywołana konkurencją mikroorganizmów. Wysoką higienizację fermentowanego materiału zapewnia natomiast prowadzenie procesu w warunkach termofilowych. W tym przypadku układy enzymatyczne mikroorganizmów mezofilnych ulegają nieodwracalnemu uszkodzeniu. Ponadto proces termofilowy charakteryzuje się wyższą wydajnością rozkładu materii organicznej, krótszym czasem retencji hydraulicznej, a także wyższą produkcją biogazu [2-12]. Porównanie procesów mezofilowego i termofilowego przedstawiono w tabeli 1.

¹ Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 57, email: kgrubel@ath.bielsko.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

Tabela 1

Porównanie procesów fermentacji mezofilowej i termofilowej w oparciu o wybrane parametry operacyjno-kontrolujące [2-12]

Table 1

Comparison of thermophilic and mesophilic digestion based on selected parameters of operational control [2-12]

Parametr	Fermentacja mezofilowa	Fermentacja termofilowa
Optymalny zakres temperatury [°C]	35-40	55-60
Tolerowany zakres fluktuacji temperatury [°C]	3-5	1-2
Zakres pH	7,2-8,0	7,2-8,5
Hydrauliczny czas zatrzymania [d]	15-25	3-10
Maksymalna redukcja ChZT [%]	65-85	85-95
Maksymalna redukcja BZT ₅ [%]	60-80	80-90
Maksymalna redukcja materii organicznej [%]	45-55	55-70
Produkcja biogazu [m ³ /Mg materii organicznej]	920-980	950-1000
Zawartość metanu w biogazie [%]	60-70	70-85
LKT [mg CH ₃ COOH/dm ³]	1500-2500	3000-4000
Zasadowość [mg CaCO ₃ /dm ³]	4000-6000	3000-5000

W ostatniej dekadzie podjęto wiele badań dotyczących możliwości intensyfikacji procesu fermentacji. Jednym z takich rozwiązań procesowych jest wykorzystanie metod dezintegracji, polegających na ingerencji w strukturę i morfologię osadów ściekowych przy pomocy oddziaływań zewnętrznych, takich jak fizyczne, chemiczne i biologiczne [13]. Takie kondycjonowanie osadów może w znaczący sposób wpłynąć na proces ich stabilizacji beztlenowej [14, 15]. Zostało wykazane, iż takie działanie wpływa pozytywnie na jakość osadów, wzrost produkcji biogazu w trakcie procesu fermentacji z udziałem tak kondycjonowanych osadów oraz obniżenie zawartości materii organicznej w suchej masie osadu przefermentowanego [16-19].

Nową możliwością wykorzystania dezintegracji jest łączenie ze sobą procesów - tworzenie procesu hybrydowego - mające na celu efektywniejszą destrukcję osadów. Do takich rozwiązań należy połączenie procesu chemicznego z procesem termicznym, tj. wzrostem temperatury.

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano do dezintegracji środki o silnych właściwościach utleniających, tj. nadsiarczan sodu (PDS, Na₂S₂O₈), który dysocjuje w fazie ciekłej do sodu i anionów nadsiarczanowych, które są mocnym i stabilnym utleniaczem, oraz jego termiczną aktywację [20, 21]. Z wcześniej przeprowadzonych badań wynika, iż zastosowanie tej metody dezintegracji pozytywnie wpływa na uwalnianie materii organicznej (białek, protein) z osadów ściekowych [21, 22], zwiększa stopień zagęszczania osadów [21, 22] oraz usuwa/utlenia skutecznie zanieczyszczenia [23]. Oprócz bezpośredniego utleniania, nadsiarczan sodowy może ulec przekształceniu do rodników siarczanowych i rodników hydroksylowych, w ten sposób dostarcza wolnych rodników podczas reakcji. Mechanizm jest podobny do reakcji (tzw. reakcja Fentona) otrzymywania rodników hydroksylowych (OH[•]): S₂O₈²⁻ + czynnik → SO₄^{•-} + (SO₄^{•-} lub SO₄²⁻) [20]. Rodnik siarczanowy jest jednym z najsilniejszych utleniaczy o potencjale redoks, który szacuje się na 2,6 V, podobny do rodnika hydroksylowego (2,7 V) [20]. Dlatego też celem prowadzonych badań było określenie wpływu chemicznej dezintegracji przy pomocy termicznie aktywowanego nadsiarczanu sodu (PDS) na proces fermentacji.

Materiał i metodyka

Materiałem badawczym był osad czynny nadmierny recykulowany o stężeniu suchej masy - średnio - $9,52 \text{ g/dm}^3$, pochodzący z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na terenie województwa śląskiego, stosującej zintegrowany system biologicznego usuwania związków organicznych, fosforu i azotu ze ścieków. Natężenie dopływu ścieków do tej oczyszczalni wynosi około $90\,000 \text{ m}^3/\text{d}$, czas zatrzymania ścieków jest ok. 14-dniowy, a stężenie substancji zawieszonych w bioreaktorze znajduje się w przedziale $4,32\text{-}4,64 \text{ g/dm}^3$.

Chemiczna dezintegracja

Do dezintegracji chemicznej zastosowano silny utleniacz, jakim jest nadsiarczan sodu (PDS). Dawka 0,6% wagowych wybrana we wcześniejszych badaniach [21-23] oraz temperatura aktywacji $70 \pm 1^\circ\text{C}$ przez 30 minut zostały zastosowane jako parametry optymalne.

Termiczna dezintegracja

Dezintegracja termiczna została przeprowadzona poprzez podniesienie temperatury osadu do $70 \pm 1^\circ\text{C}$ przy pomocy płyty grzewczej. Taka temperatura została wybrana jako optymalna do aktywacji PDS i w niej następuje już generowanie rodników.

Hybrydowa dezintegracja

Dezintegrację hybrydową osadu recykulowanego (OCRDH) wykonano w oparciu o dezintegrację chemiczną oraz dezintegrację termiczną dla czasu 30 minut.

Fermentacja termofilowa

Stabilizację beztlenową przeprowadzono w reaktorach o pojemności 5 dm^3 . Bioreaktory wypełniono mieszanką osadu przefermentowanego i niezdezintegrowanego oraz z udziałem objętościowym (10, 20, 30, 40 i 50%) osadu poddanego dezintegracji hybrydowej:

Reaktor 1 - 70% osad niezdezintegrowany (OCR) + 30% osad przefermentowany (OP) jako inoculum (70% OCR + 30% OP),

Reaktor 2 - 60% OCR + 30% OP + 10% osad dezintegrowany hybrydowo (OCRDH),

Reaktor 3 - 50% OCR + 30% OP + 20% OCRDH,

Reaktor 4 - 40% OCR + 30% OP + 30% OCRDH,

Reaktor 5 - 30% OCR + 30% OP + 40% OCRDH,

Reaktor 6 - 20% OCR + 30% OP + 50% OCRDH.

Reaktory fermentacyjne umieszczono w termostatycznych warunkach ze stałą temperaturą $55 \pm 1^\circ\text{C}$. Proces fermentacji był prowadzony przez 21 dni, a objętość wytworzonego biogazu mierzono codziennie metodą wypierania cieczy. Skład biogazu (CH_4 , CO_2 i O_2) był analizowany przy pomocy analizatora Gas Data GFM 416.

Zamierzonym celem zrealizowanych analiz było wykazanie wpływu procesu hybrydowej dezintegracji osadu czynnego recykulowanego na przebieg procesu fermentacji wyrażonej produkcją biogazu. Przedstawione wyniki zrealizowano

w 3 powtórzeniach, z których obliczono średnią arytmetyczną oraz odchylenie standardowe (STATISTICA 6.0).

Analiza chemiczna

Wszystkie analizy chemiczne były wykonywane w osadzie i/lub cieczy nadosadowej przed i po procesie dezintegracji, a także w trakcie fermentacji. Sucha masa (s.m.), sucha masa organiczna (s.m.o.), rozpuszczone ChZT (rChZT) były oznaczane zgodnie z procedurami 2540G i 5220D zawartymi w Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [24].

Do oznaczeń kolorymetrycznych zastosowano spektrofotometr firmy DR LANGE Xion 500. Analizy chemiczne oznaczono w próbkach przed i po procesie dezintegracji. Przewodnictwo elektryczne oraz pH określono pH-metrem WTW firmy inoLab Level2, wyposażonym w elektrodę SenTix K1.

Wyniki i dyskusja

Jak wynika z przeprowadzonych wcześniej badań [20-23], zastosowanie aktywowanego PDS do dezintegracji osadu czynnego niesie ze sobą wiele pozytywnych efektów. Jednym z nich jest wzmożone uwalnianie do cieczy nadosadowej osadu czynnego materii organicznej wyrażone jako ChZT. Jak zostało wcześniej wykazane, uwalnianie materii organicznej uzależnione jest od dawki PDS oraz od temperatury aktywacji [20-23]. Huie i in. [25] udowodnili, że jednym z głównych mechanizmów zwiększenia reaktywności nadsiarczanu jest aktywacja termiczna, co powoduje tworzenie rodników siarczanowych (SO_4^{\cdot}), które mają silne działanie utleniające i destrukcyjne. Zatem taka aktywacja przyczynia się do rozrywania kłaczków osadu czynnego oraz destrukcji mikroorganizmów tworzących osad. Jak podają Czaczyk i Myszka [26] oraz Sesay i in. [27], białka i sacharydy obecne w osadach ściekowych są źródłem od 70 do 80% zewnętrzkomórkowego organicznego węgla. Zatem przewaga białek i cukrów w polimerach zewnętrzkomórkowych znajdujących się w osadach ściekowych może być wynikiem dużych ilości zewnętrzkomórkowych enzymów w kłaczkach [28]. Podczas dezintegracji osadu zostają one uwolnione wraz z substancjami komórkowymi do cieczy nadosadowej, to zaś prowadzi do wzrostu substancji organicznej - co można wyrazić przy pomocy rChZT.

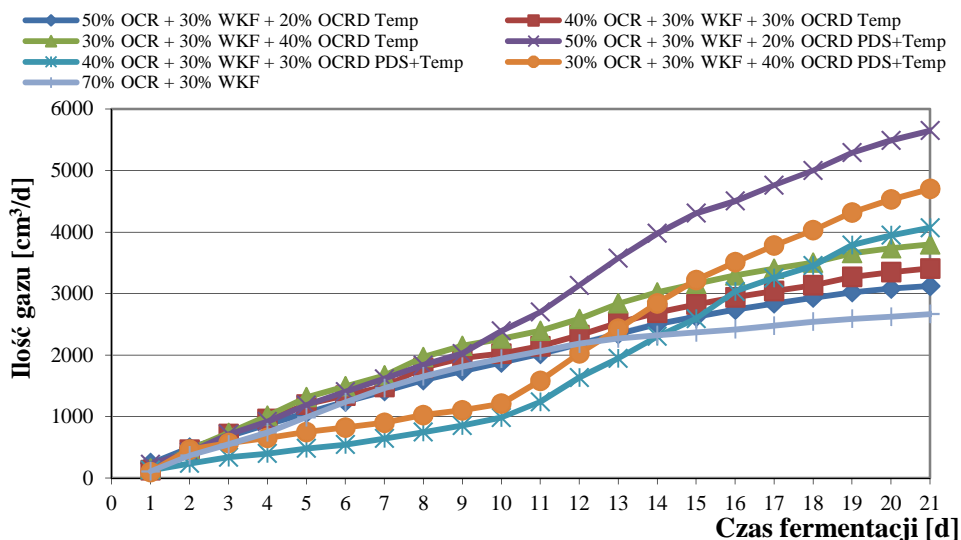
Chład i in. [29] wykazali, iż zastosowanie hybrydowej dezintegracji osadu (chemicznej metody wraz z aktywacją termiczną) powoduje zmianę - wzrost - wartości ChZT zależną od dawki PDS i temperatury aktywacji. Na podstawie wyników badań zostało wywnioskowane, iż optymalnymi parametrami były dawka 0,6% wagowych oraz temperatura aktywacji 70°C. Taka hybrydowa metoda dezintegracji spowodowała wzrost wartości ChZT z 94,21 do 1730,28 mg/dm³.

Pojawiła się zatem możliwość wykorzystania uwolnionej w ten sposób materii organicznej do zintensyfikowania procesu fermentacji osadów ściekowych. Zgodnie z metodyką badań, w reaktorach fermentacyjnych umieszczono mieszanki osadów w celu określenia wpływu procesu hybrydowego na fermentację.

Zastosowanie wyłącznie PDS, bez aktywacji termicznej, nie wykazuje wpływu na osad czynny. Dlatego też w celu porównania wykonano badania procesu fermentacji osadu

rzeczywistego oraz poddanego samej dezintegracji termicznej w temperaturze $70 \pm 1^\circ\text{C}$ (rys. 1).

Analizując rysunek 1, można odnotować, iż z próby porównawczej (70% OCR + 30% WKF) w trakcie 21 dni fermentacji zostało wyprodukowane ok. 2600 cm^3 biogazu. Wprowadzenie do bioreaktora części osadu poddanego procesowi dezintegracji spowodowało wzrost produkcji biogazu, który był zależny zarówno od ilości doprowadzonego osadu, jak i od metody zastosowanej dezintegracji. W stosunku do dezintegracji termicznej odnotowano wzrost produkcji biogazu o 16,5, 23,7 i 31,5% odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji termicznej w objętości 20, 30 i 40%. W przypadku zastosowania procesu hybrydowej dezintegracji, zgodnie z oczekiwaniami, uzyskano jeszcze większą produkcję biogazu. W odniesieniu do próby porównawczej wzrost ten wyniósł 36,1, 44,7 i 53,9% odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji hybrydowej w objętości 20, 30 i 40%.



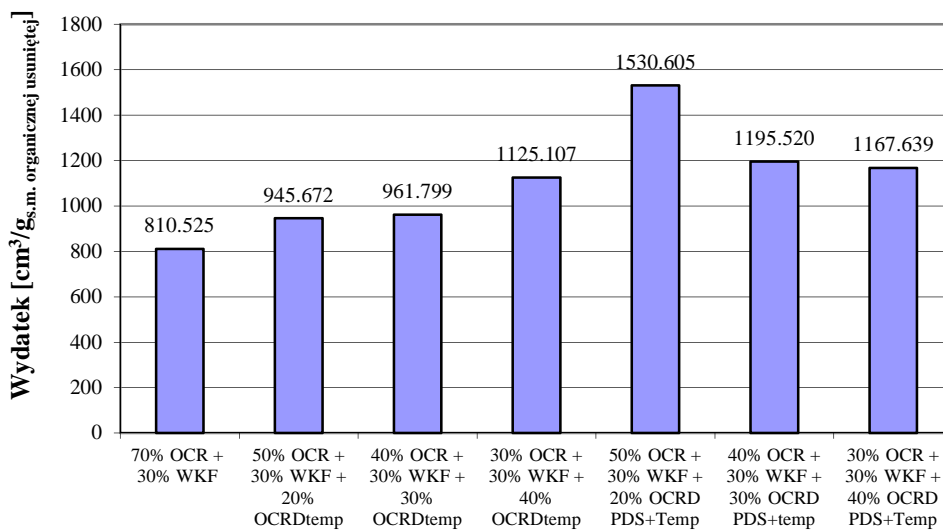
Rys. 1. Produkcja biogazu z badanych mieszanin w czasie 21 dni fermentacji

Fig. 1. Biogas production of the following mixtures during the 21 days of fermentation

Tak wysoka produkcja biogazu przełożyła się również na zmianę wydatku produkcji biogazu, co zostało przedstawione na rysunku 2.

Analizując ten rysunek, można odnotować, iż z próby porównawczej (70% OCR + 30% WKF) w trakcie 21 dni fermentacji uzyskano wydatek $811 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{s.m.organicznej usuniętej}}$. Wprowadzenie do bioreaktora części osadu poddanego procesowi dezintegracji spowodowało wzrost wydatku, który był zależny zarówno od ilości doprowadzonego osadu, jak i od metody zastosowanej dezintegracji. W odniesieniu do dezintegracji termicznej odnotowano wzrost wydatku o 14,3, 15,7 i 27,9% odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji termicznej w objętości 20, 30 i 40%.

Podobnie jak w przypadku produkcji biogazu, również dla prób z udziałem osadu dezintegrowanego hybrydowo uzyskano wyższe wartości wydatku. W odniesieniu do próby porównawczej wzrost ten wyniósł 47,0, 32,2 i 30,6% odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji hybrydowej w objętości 20, 30 i 40%.



Rys. 2. Wydatek produkcji biogazu z badanych mieszanin w czasie 21 dni fermentacji

Fig. 2. Yield of biogas production of the following mixtures during the 21 days of fermentation

Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, iż dawka osadu poddanego dezintegracji hybrydowej w ilości 20% objętościowych w bioreaktorze w odniesieniu do uzyskanego wydatku produkcji biogazu okazała się najbardziej efektywna i optymalna. Pomimo mniejszej produkcji biogazu uzyskany został wyższy stopień rozkładu materii organicznej i mineralizacji próbki.

Podsumowanie i wnioski

1. Uwolniona w trakcie dezintegracji materia organiczna może zostać wykorzystana do zintensyfikowania procesu fermentacji osadów ściekowych.
2. Wprowadzenie do bioreaktora części osadu poddanego procesowi dezintegracji spowodowało wzrost produkcji biogazu, który był zależny zarówno od ilości doprowadzonego osadu, jak i od metody zastosowanej dezintegracji.
3. Zastosowanie samej dezintegracji termicznej spowodowało, w odniesieniu do próby porównawczej, wzrost produkcji biogazu o 16,5, 23,7 i 31,5% odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji termicznej w objętości 20, 30 i 40%.
4. W przypadku zastosowania procesu hybrydowej dezintegracji uzyskano jeszcze większy wzrost produkcji biogazu. W odniesieniu do próby porównawczej wzrost ten wyniósł 36,1, 44,7 i 53,9% odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji hybrydowej w objętości 20, 30 i 40%.

5. Podobnie jak w przypadku produkcji biogazu, wyższym wydatkiem produkcji biogazu cechowały się bioreaktory, do których doprowadzono osad po procesie hybrydowej dezintegracji. W odniesieniu do próby porównawczej wzrost ten wyniósł 47,0, 32,2 i 30,6% odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji hybrydowej w objętości 20, 30 i 40%.

Literatura

- [1] Gebreyessus GD, Jenicke P. *Bioeng.* 2016;3:1-15. DOI: 10.3390/bioengineering3020015.
- [2] Jiang J, Wu J, Poncin S, Li HZ. *Biochem Eng J.* 2014;86:57-61. DOI: 10.1016/j.bej.2014.03.007.
- [3] Appels L, Baeyens J, Degève J, Dewil R. *Prog Energy Combust Sci.* 2008;34:755-781. DOI: 10.1016/j.peccs.2008.06.002.
- [4] Nges IA, Liu J. *Renew. Energy.* 2010;35:2200-2206. DOI: 10.1016/j.renene.2010.02.022.
- [5] Ge H, Jensen PD, Batstone DJ. *Water Sci Technol.* 2011;64:848-853. DOI: 10.2166/wst.2011.571.
- [6] De la Rubia MA, Riau V, Raposo F, Borja R. *Crit. Rev. Biotechnol.* 2013;33:448-460. DOI: 10.3109/07388551.2012.726962.
- [7] Gavala HN, Yenal U, Skiadas IV, Westermann P, Ahring BK. *Water Res.* 2003;37:4561-4572. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00401-9.
- [8] Gebreyessus GD, Jenicke P. *Bioengineering.* 2016;3(15):1-14. DOI:10.3390/bioengineering3020015.
- [9] Chi YZ, Li YY, Ji M, Qiang H, Deng HW, Wu YP. *Adv Mater Res.* 2010;113-116:450-458. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.113-116.450.
- [10] Ho DP, Jensen PD, Batstone DJ. *Appl Environ Microbiol.* 2013;79:491-500. DOI: 10.1128/AEM.01730-13
- [11] Kim M, Ahn YH, Speece RE. *Water Res.* 2002;36:4369-4385. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00147-1.
- [12] Ruffino B, Campo G, Genon G, Lorenzi E, Novarino D, Scibilia G, et al. *Bioresour Technol.* 2015;17:298-308. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.071.
- [13] Ariunbaatar J, Panico A, Esposito G, Pirozzi F, Lens PNL. *Appl Energy.* 2014;123:143-156. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.02.035.
- [14] Grübel K, Suschka J. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2015;22:7258-70. DOI: 10.1007/s11356-014-3705-y.
- [15] Jin L, Zhang G, Zheng X. *J Environ Sci.* 2015;28:22-28. DOI: 10.1016/j.jes.2014.06.040.
- [16] Lin JG, Chang CN, Chang SC. *Biores Technol.* 1997;62:85-90. DOI: 10.1016/S0960-8524(97)00121-1.
- [17] Lin Y, Wang D, Wu S, Wang Ch. *J Hazard Mater.* 2009;170:366-373. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.086.
- [18] Navia R, Soto M, Vidal G, Bornhardt C, Diez MC. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2002;69:869-876. DOI: 10.1007/s00128-002-0140-4.
- [19] López Torres M, Espinosa Lloréns MC. *Waste Manage.* 2008;28:2229-2234. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.10.006.
- [20] Waclawek S, Grübel K, Chład Z, Dudziak M, Černík M. *Chem Pap.* 2015;69:1473-1480. DOI: 10.1515/chempap-2015-0169.
- [21] Waclawek S, Grübel K, Chład Z, Dudziak M, Černík M. *Water Environ Res.* 2016;88(2):152-157. DOI: 10.2175/106143016X14504669767139.
- [22] Waclawek S, Grübel K, Černík M. *Environ Technol.* 2016;37(10):1296-1304. DOI: 10.1080/09593330.2015.1112434.
- [23] Waclawek S, Grübel K, Dennis P, Vinod VTP, Černík M. *Chem Eng J.* 2016;291:192-198. DOI: 10.1016/j.cej.2016.01.103.
- [24] APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed. Washington, DC, USA: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation; 2005.
- [25] Huie RE, Clifton CL, Neta P. *Int J Radiat Appl Instrum C Radiat Phys Chem.* 1991;38:477-481. DOI: 10.1016/1359-0197(91)90065-A.
- [26] Czaczyk K, Myszkka K. *Pol J Environ Stud.* 2007;16:799-806. <http://www.pjoes.com/pdf/16.6/799-806.pdf>
- [27] Sesay ML, Özcengiz G, Sanin D. *Water Res.* 2006;40:1359-1366. DOI: 10.1016/j.watres.2006.01.045.
- [28] Frølund B, Griebe T, Nielsen PH. *Appl Microb Biotechnol.* 1995;43:755-761. <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00164784#page-1>.
- [29] Chład Z, Grübel K, Waclawek S, Przywara L. *Proc ECOpole.* 2015;9(2):561-570. DOI: 10.2429/proc.2015.9(2)066.

IMPACT OF HYBRID DISINTEGRATION ON THERMOPHILIC DIGESTION OF ACTIVATED SLUDGE

Institute of Environmental Protection and Engineering, University of Bielsko-Biala

Abstract: Due to an increase in the volume of sewage sludge requiring the management, new methods allowing sludge conditioning improvement are constantly being sought. Such methods include different types of sludge disintegration. In the present study, an attempt was made to determine an impact of sludge hybrid disintegration (chemical and thermal disintegration) on thermophilic digestion process. It was based on chemical sludge conditioning in front of thermal disintegration, as the pre-treatment procedure. Hybrid disintegration process of the activated sludge results in organic matter and polymer transfer from the solid phase to the liquid phase. These pre-treatments caused an increase of SCOD value from 94 to 1730 mg/dm³. It was demonstrated that anaerobic stabilization in thermophilic conditions of waste activated sludge (WAS) with addition of sludge after Hybrid Disintegration (WASD) resulted in a significant increase of biogas (methane) production as well as biogas yields. These results were clearly influenced by the dose of disintegrated sludge used.

Keywords: chemical disintegration, thermal disintegration, thermophilic digestion