

Klaudiusz GRÜBEL*, Mariusz KUGLARZ, Bożena MROWIEC, Jan SUSCHKA

Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej
Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała
*e-mail: kgrubel@ath.bielsko.pl

Zastosowanie wstępnej hybrydowej hydrolizy osadu czynnego dla zwiększenia efektywności dwustopniowej fermentacji metanowej

Celem przeprowadzonych badań w skali laboratoryjnej było określenie wpływu wstępnej hydrolizy osadu czynnego - na drodze hybrydowego procesu dezintegracji - na zwiększenie produkcji biogazu. Zastosowany proces hybrydowy polegał na połączeniu alkalizacji osadu czynnego z procesem mechanicznym, wykorzystującym zjawisko kawitacji hydrodynamicznej. Proces alkalizacji osadu prowadzi do zniszczenia struktury klaczków osadu czynnego, a następnie zachodzi destrukcja ściany komórkowej mikroorganizmów. Wstępne „zmiękczenie” osadu przed kolejnym mechanicznym procesem dezintegracji przyczynia się do uwolnienia materii organicznej z fazy stałej do fazy ciekłej. Wynikiem procesu hybrydowego jest synergistyczny wzrost wartości rozpuszczonego (uwolnionego) uChZT z 105 do 2330 mg O₂/l. Uwolnienie tak dużej ilości uChZT jest znaczące w odniesieniu do efektywności zastosowania tych procesów dezintegracji oddzielnie. Zaprezentowana metoda synergistyczna jest łatwa w zastosowaniu, tania i cechująca się dużą elastycznością, pozwalającą uzyskać różny stopień dezintegracji. W pracy zaprezentowano ponadto znaczenie i potencjał prowadzenia dwuetapowej fermentacji metanowej osadu wraz z dodatkiem osadu dezintegrowanego. Pierwszy etap procesu fermentacji prowadzono w warunkach mezofilowych w czasie 12 dni, a drugi etap - po zmianie warunków termicznych - prowadzono w warunkach termofilowych w czasie 13 dni. Oceny wpływu dawki osadu dezintegrowanego hybrydowo na proces fermentacji dwustopniowej dokonano w aspekcie zwiększenia ilości produkowanego biogazu oraz minimalizacji ilości osadów pozostających do zagospodarowania. Na podstawie badań stwierdzono, że udział objętościowy osadu dezintegrowanego: 10, 20 i 30% objętościowych przyczynia się do intensyfikacji produkcji biogazu średnio o około 39, 48 i 57%.

Słowa kluczowe: osad czynny, dezintegracja hybrydowa, fermentacja dwustopniowa, biogaz

Wstęp

Powstawanie coraz większej ilości osadów ściekowych stwarza duże problemy zarówno technologiczne, jak i lokalne. W celu zminimalizowania kosztów oczyszczania ścieków w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie zastosowaniem procesu fermentacji beztlenowej osadów i jego intensyfikacją. Procesy fermentacji metanowej są wykorzystywane w dużych i średnich oczyszczalniach ścieków i opierają się na wykorzystaniu mikroorganizmów, które są zdolne do przeprowadzenia konwersji substancji organicznych w metan i ditlenek węgla (mieszanina nazywana biogazem) w warunkach beztlenowych.

Wynikiem tego procesu jest stabilizacja osadów ściekowych, zmniejszenie suchej masy osadów, m.in. poprzez przekształcenie części lotnych w biogaz, oraz eliminacja znacznej ilości patogenów. Można wyróżnić cztery główne fazy procesu fermentacji, z których pierwsza faza - hydroliza - prowadzi do przekształcenia polimerów organicznych do związków prostszych, np. oligomerów, dimerów oraz monomerów. Faza hydrolizy jest rozpoznawana jako faza ograniczająca i limitująca szybkość kolejnych faz, tj. acidogenezy i acetogenezy, oraz w konsekwencji całego procesu fermentacji metanowej.

Fermentacja metanowa osadów ściekowych w skali technicznej realizowana jest zazwyczaj w warunkach mezofilnych ($25\div 40^{\circ}\text{C}$) lub termofilnych ($45\div 60^{\circ}\text{C}$) jako proces jednostopniowy [1]. Warunki termiczne fermentacji determinują czas realizacji tego procesu. Dłuższy czas zatrzymania wymagany jest dla fermentacji mezofilowej (25-30 dni), krótszy natomiast dla fermentacji termofilowej (15-20 dni). Poza tym fermentacja termofilowa charakteryzuje się wieloma innymi zaletami w porównaniu do fermentacji mezofilowej, jak na przykład większą produkcją biogazu, większym stopniem redukcji masy organicznej, powstawaniem łatwiej odwadniającego się osadu oraz zwiększoną destrukcją patogenów. Powyższe zalety fermentacji metanowej prowadzonej w warunkach termofilowych wskazują, że jest to proces efektywniejszy z punktu widzenia stabilizacji osadów ściekowych. Jednakże mikroorganizmy aktywne w tym zakresie termicznym są bardziej wrażliwe na zmiany składu chemicznego doprowadzanej biomasy oraz wahania parametrów technologicznych procesu, co stwarza zagrożenie przebiegu procesu fermentacji metanowej w warunkach niestabilnych.

Z powyższych względów alternatywą dla realizacji jednostopniowej fermentacji metanowej może być podział tego procesu na dwa oddzielne etapy, różniące się między sobą temperaturą i czasem realizacji. Koncepcja dwustopniowej fermentacji ma głównie na celu intensyfikację pierwszej fazy fermentacji, tj. procesu hydrolizy złożonej materii organicznej osadów ściekowych.

Fermentacja termofilowa jest często łączona z fermentacją mezofilową w system, który daje sposobność wykorzystania zalet obu tych procesów z jednoczesną możliwością wyeliminowania ich ujemnych cech. Taki system może funkcjonować w układach termofilowo-mezofilowych lub mezofilowo-termofilowych, w których termofilowy stopień stanowi etap fermentacji kwaśnej, gdzie złożone substancje organiczne stanowiące biomasę ulegają hydrolizie i są przekształcane do lotnych kwasów tłuszczowych (LKT). Natomiast stopień mezofilowy jest adaptowany do fazy metanogennej, gdzie LKT są przekształcane do metanu i ditlenku węgla, co prowadzi do efektywnej stabilizacji osadu. Według [2] oraz [3], dwustopniowy proces fermentacji beztlenowej daje możliwość uzyskania dobrych parametrów jakościowych osadu przefermentowanego, a także cechuje go wzrost wydajności produkcji biogazu, wyższy stopień redukcji suchej masy osadu i stabilność przebiegu metanogenezy.

Zastosowanie nowego procesu jako kombinacji mezofilowej i termofilowej fermentacji beztlenowej, jak przedstawiają Song i inni [2], powoduje uzyskanie lepszej jakości osadu przefermentowanego niż w jednostopniowej fermentacji me-

zofilowej czy termofilowej. Han i Dague [4] w swojej pracy również stwierdzili, że fermentacja termofilowa realizowana w temperaturze 55°C w połączeniu z fermentacją mezofilową przebiegała stabilnie, a uzyskany produkt - osad przefermentowany - cechował się wysoką jakością pod względem stopnia ustabilizowania oraz uciążliwości zapachowej.

Powyższe względy skłoniły autorów do rozważania i analizowania różnych modyfikacji prowadzenia beztlenowej fermentacji osadów ściekowych w celu jej intensyfikacji, a ukierunkowanych głównie na zwiększenie stopnia rozkładu materii organicznej poprzez wprowadzenie obróbki wstępnej i hydrolizy osadu dla uzyskania zwiększenia produkcji biogazu. Badania naukowe dotyczyły wielu operacji wstępnych (tzw. dezintegracji) przygotowujących osad do fermentacji metanowej, wśród których wyróżnić można obróbkę: mechaniczną, termiczną, chemiczną oraz biologiczną osadu [5-11]. Dezintegracja powoduje niszczenie struktury kłaczków osadu i uwalnianie wewnętrznej materii organicznej, a zatem przyspieszenie i zwiększenie hydrolizy osadu, co z kolei powoduje wzrost wydajności fermentacji metanowej. Celem każdej z operacji wstępnych, przygotowujących osad do fermentacji, jest zwiększenie udziału rozpuszczalnej frakcji biomasy jako materii organicznej łatwo biodegradowalnej.

Jedną z metod dezintegracji osadu, która stosowana jest do obróbki wstępnej osadu nadmiernego, jest dezintegracja alkaliczna. W porównaniu z innymi metodami dezintegracji odznacza się ona prostotą stosowanych urządzeń, łatwością w obsłudze i realizacji oraz wysoką wydajnością. Większość badań nad zastosowaniem tego rodzaju dezintegracji osadu przed fermentacją metanową, szczególnie dla stosowanych małych dawek czynnika alkalizującego, wykazała wzrost produkcji biogazu w trakcie procesu i obniżenie zawartości materii organicznej w suchej masie osadu przefermentowanego [12-16]. Chen i inni [17] analizowali wpływ obróbki chemicznej w zakresie pH od 4,0 do 11,0 na hydrolizę osadu nadmiernego. Autorzy stwierdzili, że obróbka alkaliczna spowodowała znaczący wzrost produkcji LKT w stosunku do obróbki osadu w środowisku kwaśnym. Jednakże odczyn alkaliczny w zakresie pH 10÷11 spowodował zanik produkcji biogazu.

Chemiczne kondycjonowanie osadu w połączeniu z inną metodą dezintegracji, jak np. ultradźwiękową czy termiczną (w zakresie temperatury 50÷70°C), również było analizowane. Dane literaturowe wskazują, że wzrost wartości frakcji rozpuszczalnej (uwolnionej) chemicznego zapotrzebowania tlenu (uChZT) lub obniżenie zawartości materii organicznej w suchej masie osadu na skutek obróbki alkalicznej w połączeniu z kondycjonowaniem termicznym są zauważalne i mają znaczenie dla fermentacji [12, 18-20]. Alkaliczne kondycjonowanie osadu z zastosowaniem wodorotlenku sodowego (w dawce 0,2 g/g s.m.o.) dodatkowo wspomagane dezintegracją ultradźwiękową badane było również przez Lina i innych [13]. Ponadto, technologię obróbki osadu nadmiernego z zastosowaniem dezintegracji chemicznej wspomaganej wysokim ciśnieniem przedstawili Rabinowitz i Stephenson [21] pod nazwą „Microsludge”.

Poza dezintegracją osadu z zastosowaniem głównie metod chemicznych również szeroko analizowane są możliwości wykorzystania procesów fizycznych do

zwiększenia hydrolizy osadu przed fermentacją, a w konsekwencji do wzrostu stopnia rozkładu substancji organicznych i redukcji masy osadu przefermentowanego.

Do grupy fizycznych metod, które mają zastosowanie w dezintegracji osadów ściekowych, zaliczyć należy: mechaniczne rozdrabnianie (mielenie), homogenizowanie oraz działanie ultradźwiękami. Również obiecującą techniką staje się wykorzystanie zjawiska kawitacji hydrodynamicznej [22]. Przepływ wody przez specyficzną konstrukcję zaworu typu zwężka Venturiego lub Lavalą, a nawet przez proste otwory, wywołuje zjawisko drastycznego obniżenia ciśnienia w odpływie. Rozpuszczone w wodzie powietrze wydziela się w postaci mikropęcherzyków, które implodują, czego efektem jest miejscowy wzrost temperatury i duże siły tnące/ścinające. Prowadzi to również do wytworzenia rodników hydroksylowych, które w lokalnych warunkach wysokiej temperatury powodują rozkład złożonej materii organicznej.

Biorąc pod uwagę wstępną obróbkę alkaliczną osadu nadmiernego w zakresie niskich temperatur (temp. otoczenia), a zwłaszcza w układzie hybrydowym - obróbka chemiczna i mechaniczna, stwierdzić należy, że informacje na ten temat są dosyć ograniczone. Celem przeprowadzonych badań było określenie możliwości zastosowania dezintegracji hybrydowej (obróbki alkalicznej poprzedzającej dezintegrację hydrodynamiczną) osadu jako metody wstępnego przygotowania osadu nadmiernego do procesu dwustopniowej fermentacji metanowej. Wpływ tej metody starano się określić na podstawie zmian produkcji biogazu.

1. Metodologia badań

Materiał badawczy stanowił nadmierny osad czynny pochodzący z oczyszczalni ścieków (woj. śląskie) działającej w oparciu o technologię osadu czynnego z podwyższonym usuwaniem biogenów (EBNR). W oczyszczalni tej wydzielone zostały strefy beztlenowego, anoksycznego oraz tlenowego oczyszczania. Obiekt ten został zaprojektowany dla przepływu ścieków ok. 120 000 m³/d. Czas retencji wynosi 14 dni, a stężenie biomasy osadu w bioreaktorze 4320÷4640 mg/l. Próbkę osadów odwodnionych grawitacyjnie pobierano z komory osadników wtórnych. Charakterystykę osadów pobranych do badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka osadów pobranych do badań

Table 1. Characteristics of the analysed sewage sludge

Parametr	Próbka osadu
pH	6,94±0,8
Sucha masa, s.m., g/l	12,5±0,4
Sucha masa organiczna, s.m.o., g/l	7,64±0,5
Uwolnione/rozpuszczone chemiczne zapotrzebowanie tlenu, uChZT, mg/l	105±30

1.1. Metody dezintegracji osadów

Alkalizacja

Chemiczną dezintegrację osadów (lizę komórek mikroorganizmów) przeprowadzono z zastosowaniem 2 M wodorotlenku sodu (NaOH). Wodorotlenek dozowano do próbek osadów w ilościach umożliwiającym utrzymanie założonych wartości pH (8, 9, 10 i 11) przez 30 minut. W tym celu zastosowano dawki NaOH od 0,004 do 0,044 mola NaOH /l osadów.

Dezintegracja mechaniczna (kawitacja hydrodynamiczna)

Dezintegrację hydrodynamiczną przeprowadzono z zastosowaniem pompy ślimakowej (ciśnienie robocze 12 bar, zapotrzebowanie energetyczne 0,54 kWh, wydajność 500 l/h), która umożliwiała recyrkulację dezintegrowanych osadów ze zbiornika (25 l) przez zaprojektowaną i skonstruowaną do tego celu dyszę kawitacyjną. Czas jednokrotnego przepływu (dezintegracji) 25 l osadu przez dyszę wynosił około 3 minuty. Analizowany proces dezintegracji hydrodynamicznej prowadzono przez 30 minut, co odpowiadało 6-krotności przepływu osadów przez dyszę kawitacyjną [16, 22]. W badaniach zastosowano skonstruowaną do tego celu dyszę kawitacyjną o stosunku średnic $\beta = d_0/d_1$ wynoszącym 0,30 (d_0 - średnica zwężenia; d_1 - średnica dopływu), co pozwoliło uzyskać wartości liczby kawitacyjnej na poziomie $\sigma = 0,245$ (w wybranych warunkach przepływu). Obliczenia numeryczne przeprowadzone na etapie projektowania potwierdziły relatywnie wysoką wydajność urządzenia, tj. straty ciśnienia wyniosły $\Delta p = 74,8$ kPa, a spadek ciśnienia ($p_{\min}/\Delta p$) kształtował się na pięciokrotnie wyższym poziomie.

Metoda hybrydowa

Hybrydowy proces dezintegracji osadów przeprowadzono jako kombinację chemicznej dezintegracji - alkalizacji do pH ≈ 9 oraz dezintegracji hydrodynamicznej przez okres 30 minut.

1.2. Proces fermentacji metanowej osadów

Proces fermentacji metanowej osadów przeprowadzono w fermentorach szklanych o objętości 3 l. Proces prowadzono dwustopniowo w temperaturze 35 ± 1 i 55 ± 1 °C, odpowiednio dla fermentacji zachodzącej w warunkach mezofilowych i termofilowych. Czas zatrzymania substratów w komorze fermentora wynosił 12 dni (warunki mezofilowe) oraz 13 dni (warunki termofilowe). Ilość produkowanego biogazu analizowano metodą przelewową.

Wsad bioreaktorów stanowiły: 30% objętości osad przefermentowany - zaszczip/inoculum (OP) oraz zmienne ilości osadów dezintegrowanych (OCRD) i niepoddawanych procesom wstępnej obróbki (OCR). Zaszczep stosowano zarówno przed procesem mezofilowym, jak i przed procesem termofilowym. Skład mieszanin poddawanych fermentacji przedstawiał się następująco:

Fermentor 1: 70% OCR + 30% OP,

Fermentor 2: 60% OCR + 30% OP + 10% OCRD,

Fermentor 3: 50% OCR + 30% OP + 20% OCRD,

Fermentor 4: 40% OCR + 30% OP + 30% OCRD.

Skład produkowanego biogazu (CH_4 , CO_2 i O_2) analizowano w sposób ciągły (co 24 h) za pomocą analizatora gazów typu GasData GFM 416.

1.3. Analiza fizykochemiczna

Wszystkie analizy chemiczne przeprowadzono dla próbek przed oraz po każdym etapie (rodzaju) dezintegracji oraz przed, w trakcie i po procesie fermentacji metanowej. Wszystkie parametry fizykochemiczne analizowano zgodnie z procedurami przedstawionymi w „Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” [23]. Oznaczenia chemicznego zapotrzebowania na tlen (uChZT) wykonano metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem spektrofotometru HACH DR/5000. Próbkę osadów odwirowywano przez 10 minut (30 000 g), a następnie przesączano. Wartości pH zmierzono za pomocą miernika WTW InoLab LEVEL2, wyposażonego w elektrodę typu SenTix K1 pH.

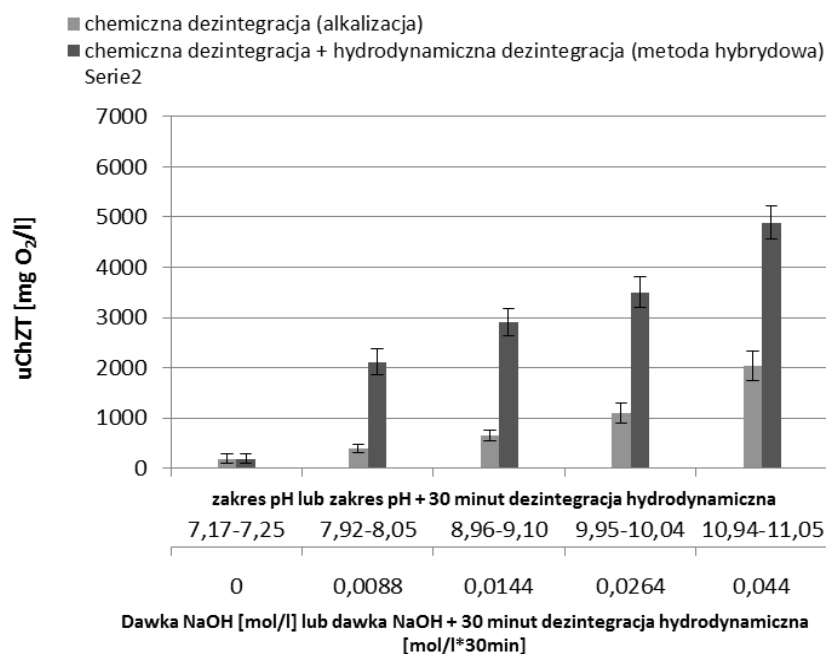
Wszystkie oznaczenia wykonano w 5 powtórzeniach, a przedstawione wyniki zobrazowano w postaci średniej arytmetycznej i odchylenia standardowego. Odchylenie standardowe zostało określone na podstawie estymatora o największej wiarygodności zgodnie z STATISTICA 6.0.

2. Wyniki badań

2.1. Uwalnianie materii organicznej

Zgodnie z przedstawioną metodyką, do chemicznej dezintegracji osadu czynnego użyto wodorotlenku sodu, a do dezintegracji hybrydowej - połączonego procesu chemicznego wraz z mechaniczną dezintegracją, wykorzystującą zjawisko kawitacji hydrodynamicznej. Chemiczną dezintegrację osadu prowadzono do określonej wartości pH w zakresie 8 do 11, co uzyskiwano, dodając NaOH w dawce od 0,0088 do 0,044 mol/l osadu czynnego. Ustaloną wartość pH utrzymywano w próbkach osadu przez 30 minut w celu przeprowadzenia zamierzonej dezintegracji chemicznej. Okres 30 minut został wybrany jako optymalny, ponieważ w tym czasie uzyskiwano efekty solubilizacji materii organicznej w granicach 60÷71%. Podobne wyniki dla wybranego czasu zostały uzyskane przez innych autorów [24-26].

Niszczenie komórek mikroorganizmów osadu czynnego i uwalnianie enzymów powodują hydrolizę polipeptydów. Skuteczność uwalniania w ten sposób materii organicznej określono zmianą wartości uwolnionego uChZT do cieczy nadosadowej (rys. 1). Efekty uzyskane w wyniku hydrolizy alkalicznej osadu czynnego można znacznie zwiększyć za pomocą dodatkowego procesu mechanicznego - efekt synergistyczny dezintegracji hybrydowej (rys. 1). Odnotowany wzrost wartości uChZT dla procesu hybrydowego był znacząco wyższy w porównaniu do efektów uwalniania materii organicznej przy zastosowaniu tych procesów dezintegracji oddzielnie.



Rys. 1. Wpływ alkaliczacji oraz procesu hybrydowej dezintegracji na uwalnianie materii organicznej (uChZT)

Fig. 1. Impact of alkalization and hybride disintegration on organic matter release (uCOD)

Wśród powszechnie stosowanych metod dezintegracji alkaliczacja jest najprostszym sposobem hydrolizy materii organicznej. Efekty obniżenia lub zwiększenia wartości pH osadu czynnego były odnotowywane przez wielu autorów [8, 25]. Chen i inni [17] badali wpływ wartości pH z przedziału od 4,0 do 11,0 i doszli do wniosku, że w warunkach alkalicznych produkcja lotnych kwasów tłuszczowych była znacząco wyższa niż w innych warunkach. Jednakże stwierdzili, że utrzymywanie pH na poziomie 10,0 i 11,0 w procesie fermentacji spowodowało zatrzymanie wytwarzania metanu. Dezintegrację za pomocą wodorotlenku sodu (dawka 0,2 g/g s.m.o.) wspomaganą przez pole ultradźwiękowe badali również Li i inni [25]. Şahinkaya i Sevimli [27] analizowali wpływ samej alkaliczacji osadu z użyciem NaOH i uzyskali stopień dezintegracji 24,4%. Kim i inni [28] zwrócili uwagę z kolei na oddziaływanie NaOH, KOH, Mg(OH)₂ i Ca(OH)₂ na osad czynny przy wartości pH 12. Uzyskali oni wzrost rozpuszczonego ChZT w cieczy nadosadowej o 39,8; 36,6; 10,8 i 15,3% odpowiednio dla NaOH, KOH, Mg(OH)₂ i Ca(OH)₂. Podobnie, po wstępnej obróbce w temperaturze 121°C przez 30 minut, a następnie po dodaniu NaOH uzyskali wzrost rozpuszczonego ChZT o 51,8%. Dla pozostałych substancji alkaliczujących uzyskali 47,8; 18,3 i 17,1% wzrost uwolnionego ChZT.

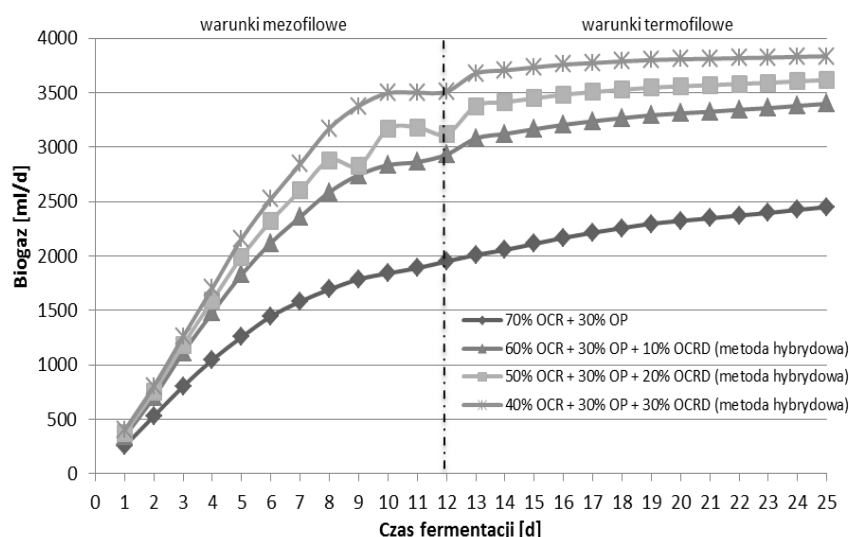
Lakshmi i inni [29] podają, że dodatek NaOH do osadu poza uwalnianiem materii organicznej powoduje również efektywną ekstrakcję substancji egzopolimerycznych (EPS - Exopolymeric substances), które są sumą protein oraz węglowodora-

nów. Stwierdzili oni, że efektywność prowadzonej w ten sposób dezintegracji chemicznej powoduje 6,5% solubilizację ChZT i redukcję 3÷8% suchej masy osadu.

2.2. Produkcja biogazu

Zgodnie z metodyką, celem realizowanych badań było określenie efektywności procesu fermentacji dwustopniowej (mezofilowej + termofilowej) i wpływu na ten proces dawki osadu poddanego dezintegracji hybrydowej. Efektywność procesu starano się wykazać na podstawie zmian produkcji biogazu oraz redukcji suchej masy.

W wyniku doprowadzenia do bioreaktora osadu dezintegrowanego nastąpiła intensyfikacja produkcji biogazu w stosunku do próbki porównawczej niezawierającej osadu kondycjonowanego. Porcja osadu poddanego dezintegracji stanowiła 10, 20 i 30% objętościowych bioreaktora i przyczyniła się do intensyfikacji produkcji biogazu (rys. 2).



OCR - Osad Czynny Recykulowany, OP - Osad Przefermentowany (inoculum/zaszczep), OCRD - Osad Czynny Recykulowany Dezintegrowany

Rys. 2. Produkcja biogazu w procesie dwustopniowym w zależności od dawki osadu dezintegrowanego hybrydowo

Fig. 2. Impact of dose of waste activated sludge after hybrid disintegration on biogas production during two-stage anaerobic digestion

Pierwszy stopień fermentacji stanowił proces w warunkach mezofilowych ($35\pm 1^\circ\text{C}$) i trwał 12 dni. Po upływie tego czasu do bioreaktorów fermentacyjnych zostało wprowadzone nowe inoculum (zaszczep mikroorganizmów termofilowych hodowanych wcześniej przez 2 miesiące w warunkach laboratoryjnych) i kontynuowano proces fermentacji w warunkach termofilowych ($55\pm 1^\circ\text{C}$) przez

kolejne 13 dni. Uzyskane wyniki, przedstawione na rysunku 2, obrazują wyraźny wpływ wprowadzonej dawki osadu dezintegrowanego na produkcję biogazu. W przypadku najwyższej dawki osadu dezintegrowanego (30% objętościowych OCRD) odnotowano wzrost produkcji z 2450 do 3835 ml/d w stosunku do próby porównawczej (70% OCR + 30% OP). Zwiększenie dawki OCRD powyżej 30% objętościowych nie przyczyniło się do znaczącego wzmożenia produkcji biogazu - dla dawki 40% produkcja wyniosła 4080 ml/l, a dla dawki 50% produkcja biogazu wyniosła 3970 ml/d. Zmiana warunków mezofilowych na termofilowe nie wpłynęła znacząco na produkcję biogazu. Proces ten jednak przyczynił się do większej redukcji suchej masy (rys. 3).

Tabela 2 przedstawia średni skład biogazu (zawartość metanu, ditlenku węgla i tlenu) w procesie mezofilowym oraz termofilowym. Średnia zawartość CH₄ dla warunków mezofilowych wyniosła od 56 do 61%, a dla warunków termofilowych od 61 do 66%, natomiast średnia zawartość ditlenku węgla - od 32 do 36% i od 36 do 39%, odpowiednio dla warunków mezofilowych i termofilowych. Zawartość tlenu w biogazie zawsze była na poziomie mniejszym od 0,6%, co potwierdza przebieg procesów w warunkach beztlenowych. Największe zmiany w składzie biogazu odnotowano w pierwszych 10 dniach prowadzenia procesu fermentacji. W kolejnych dniach ilość produkowanego gazu obniżyła się, jednakże skład biogazu nie ulegał większym zmianom. Po zmianie warunków z mezofilowych na termofilowe jakość biogazu uległa poprawie w stosunku do pierwszego stopnia fermentacji mezofilowej.

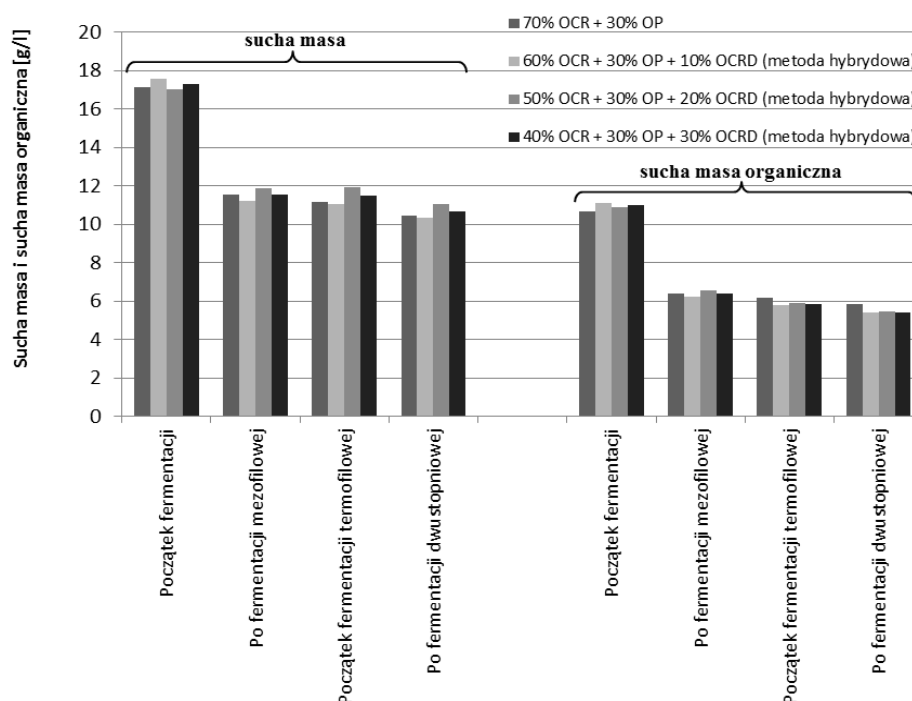
Tabela 2. Skład biogazu w zależności od mieszaniny fermentacyjnej

Table 2. Impact of fermented mixture on biogas composition

Skład mieszanek fermentacyjnych	Skład biogazu, %	Fermentacja mezofilowa (35±1°C)	Fermentacja termofilowa (55±1°C)
70% OCR + 30% OP	CH ₄	56÷59	62÷64
	CO ₂	32÷34	36÷39
	O ₂	0,4÷0,5	0,3÷0,5
60% OCR + 30% OP + 10% OCRD	CH ₄	57÷60	61÷65
	CO ₂	32÷34	37÷39
	O ₂	0,3÷0,5	0,4÷0,6
50% OCR + 30% OP + 20% OCRD	CH ₄	57÷59	62÷65
	CO ₂	34÷35	37÷38
	O ₂	0,5÷0,6	0,3÷0,4
40% OCR + 30% OP + 30% OCRD	CH ₄	58÷61	63÷66
	CO ₂	35÷36	36÷37
	O ₂	0,2÷0,4	0,3÷0,4

2.3. Redukcja suchej masy i suchej masy organicznej

Rysunek 3 prezentuje zmianę suchej masy osadu i suchej masy organicznej osadu po procesie mezofilowym oraz dwustopniowym w zależności od składu mieszanki fermentacyjnej. Po procesie dwustopniowej fermentacji stężenie suchej masy zostało zredukowane o ok. 36% dla mieszanki odnośnikowej (70% WAS + 30% DS) i o ok. 39% dla mieszanki z udziałem 30% objętościowych osadu czynnego dezintegrowanego hybrydowo. Najwyższą redukcję suchej masy organicznej po procesie dwustopniowej fermentacji odnotowano dla udziału objętościowego 30% OCRD w mieszance fermentacyjnej i wyniosła ona ok. 51%. Była to o 5% lepsza redukcja części organicznych aniżeli w próbie odnośnikowej. Podobne wyniki uzyskali Bhattacharya i inni [30], porównując efektywność redukcji suchej masy organicznej pomiędzy dwustopniową i konwencjonalną fermentacją mezofilową. Wprowadzając dwa stopnie fermentacji, uzyskali oni o ok. 6% większą redukcję części organicznych w porównaniu do procesu jednostopniowego.

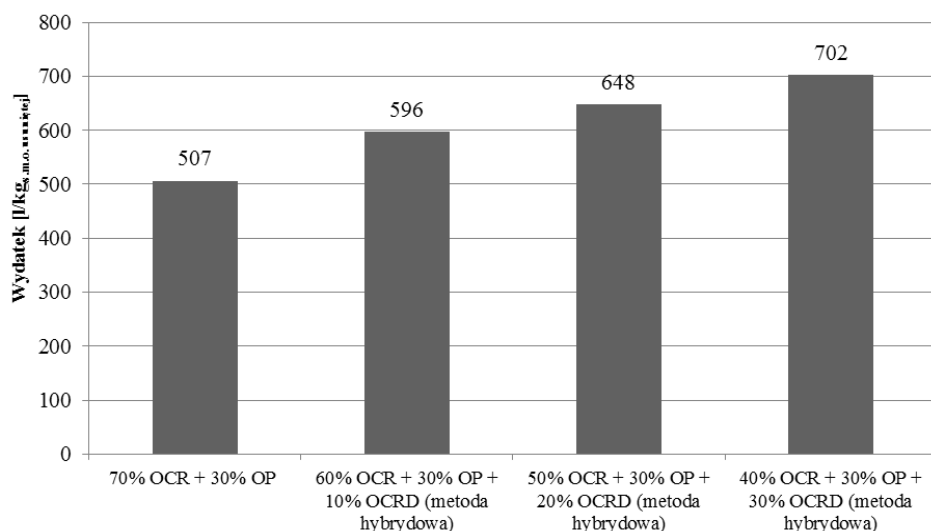


Rys. 3. Zmiana suchej masy i suchej masy organicznej po procesie mezofilowym oraz dwustopniowym w zależności od składu mieszanki fermentacyjnej

Fig. 3. Impact of fermented mixture on dry solids and volatile solids changes during two-stage anaerobic digestion

Produkcja biogazu oraz wydatek były mierzone w trakcie trwania procesu fermentacji dwustopniowej. Najwyższy wydatek biogazu odnotowano dla bioreaktora, w którym część osadu dezintegrowanego stanowiła 30% objętościowych -

wyniósł 702 l/kg s.m.o._{usuniętej} (rys. 4). Najniższy wzrost wydatku - o około 18% - uzyskano dla mieszaniny z udziałem 10% objętościowych OCRD. Zwiększenie dawki OCRD powyżej 30% objętościowych nie przyczyniło się do znaczącego zwiększenia wydatku - dla dawki 40% wydatek wyniósł 715 l/kg s.m.o._{usuniętej}, a dla dawki 50% wydatek wyniósł 719 l/kg s.m.o._{usuniętej} (wyniki nieobjęte zakresem publikacji).



Rys. 4. Wydatek produkcji biogazu po procesie dwustopniowej fermentacji w zależności od udziału osadu dezintegrowanego hybrydowo

Fig. 4. Impact of fermented mixture on yield of biogas after two-stage anaerobic digestion

W czasie kilkudniowej fermentacji mezofilowej (pierwszy stopień) odnotowano najwyższy ubytek suchej masy w osadzie czynnym. Na końcu pierwszej fazy odnotowano ubytek o ok. 30%. Wprowadzenie drugiej fazy procesu fermentacji w warunkach termofilowych spowodowało dalszą, ale już nie tak znaczącą, redukcję suchej masy o kolejne 6,5% (rys. 3). Wyższą redukcję materii organicznej uzyskano dla mieszanin fermentacyjnych z udziałem OCRD w porównaniu do próby odnośnikowej. Po procesie dwustopniowej fermentacji stwierdzono wyższą redukcję masy organicznej o ok. 2,7; 2,8 i 5,0% dla próbek z udziałem 10, 20 i 30% objętościowych OCRD w porównaniu do próby fermentacyjnej osadu odnośnikowego.

Z przeprowadzonych badań uzyskano 45÷50% redukcję masy organicznej i wydatek produkcji biogazu na poziomie 507÷702 l/kg s.m.o. Borowski i Szopa [31] podają podobne wyniki odnośnie do redukcji suchej masy organicznej 44÷46% i wydatek biogazu 480 ml/g s.m.o. również w warunkach laboratoryjnych. Bragulia i inni [32] uzyskali 30÷41% redukcję masy organicznej i wydatek produkcji biogazu na poziomie 0,25÷0,34 Nm³/kg s.m.o., poddając fermentacji w warunkach laboratoryjnych mieszaninę osadów z udziałem osadu poddanego dezintegracji ultradźwiękowej.

Rani i inni [33] podają, że wstępna sonoalkalizacja osadu czynnego zastosowana przed procesem fermentacji beztlenowej (w warunkach mezofilowych) spowodowała wzrost rozpuszczonego ChZT oraz redukcję suchej masy osadu, co było proporcjonalne do wzrostu wartości pH. Używali oni do chemicznej dezintegracji NaOH, KOH i Ca(OH)₂. Zaobserwowali oddziaływanie mechanizmu efektu synergistycznego, który miał miejsce przy połączeniu sonolizy i alkalizacji. Wyjaśnili, że kłaczkii osadu najpierw rozpadały się wskutek hydromechanicznych sił ścinających generowanych przez ultradźwięki, co pozwoliło następnie na lepszą przenikalność i oddziaływanie alkalicznych odczynników na komórki bakteryjne.

Wnioski

1. Dezintegracja nadmiernych osadów czynnych jako metoda wstępnej obróbki przed procesem biodegradacji w warunkach beztlenowych prowadzi do uwolnienia materii organicznej do cieczy nadosadowej, co można wyrazić zmianą wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu (uChZT).
2. Biogaz wyprodukowany w warunkach termofilowych cechował się większym udziałem metanu w porównaniu do jego składu pochodzącego z fermentacji mezofilowej.
3. Najwyższe procentowe usunięcie suchej masy organicznej w mezofilowo-termofilowych warunkach odnotowano dla mieszaniny zawierającej w swym składzie 30% obj. WASD i wyniosło ono około 50%. Wartość ta była o około 5% wyższa w stosunku do próby kontrolnej (70% WAS + 30% DS).
4. Najwyższą wydajność produkcji biogazu w mezofilowo-termofilowym zakresie temperatur osiągnięto po dodaniu 30% obj. osadów dezintegrowanych hybrydowo (OCRD), tj. 702 l/kg s.m.o._{usuniętej}.

Podziękowania

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

Literatura

- [1] Kiyohara Y., Miyahara T., Mizuni O., Noike T., Ono K., A comparative study of thermophilic and mesophilic sludge digestion, *Water Environ. J.* 2000, 14, 2, 150-154.
- [2] Song Y.-Ch., Kwon S.-J., Woo J.-H., Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic and thermophilic digestion of sewage sludge, *Water Res.* 2004, 38, 1653-1662.
- [3] Roberts R., Son L., Foster C.F., Thermophilic/mesophilic dual digestion system for treating waste activated sludge, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1999, 74, 445-450.

- [4] Han Y., Dague R.R., Laboratory studies on the temperature-phased anaerobic digestion of domestic wastewater sludge, *Wat. Env. Res.* 1997, 69, 6, 1139-1143.
- [5] Dogan I., Sanin F.D., Alkaline solubilization and microwave irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method, *Water Res.* 2009, 43, 8, 2139-2148.
- [6] Eskicioglu C., Prorot A., Marin J., Droste R.L., Kennedy K.J., Synergetic pretreatment of sewage sludge by microwave irradiation in presence of H₂O₂ for enhanced anaerobic digestion, *Water Res.* 2008, 42, 18, 4674-4682.
- [7] Kowalczyk M., Parkitna K., Kamizela T., Wpływ kondycjonowania osadów ściekowych polem ultradźwiękowym wspomaganym substancjami chemicznymi na efektywność procesu odwadniania, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2011, 14(1) 87-94.
- [8] Barański M., Zawieja I., Wpływ termicznej hydrolizy na zmiany struktury osadów nadmiernych poddanych stabilizacji beztlenowej, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2010, 13(2) 85-91.
- [9] Kim T.-H., Kim T.-H., Yu S., Nam Y.K., Choi D.-K., Lee S.R., Lee M.-J., Solubilization of waste activated sludge with alkaline treatment and gamma ray irradiation, *J. Ind. Eng. Chem.* 2007, 13, 7, 1149-1153.
- [10] Salsabil M.R., Prorot A., Casellas M., Dagot C., Pre-treatment of activated sludge: Effect of sonication on aerobic and anaerobic digestibility, *Chem. Eng. J.* 2009, 148, 2-3, 327-335.
- [11] Tyagi V.K., Lo S-L., Application of physico-chemical pretreatment methods to enhance the sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: an up-to-date review, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 2011, 10, 215-242.
- [12] Lin J.G., Chang C.N., Chang S.C., Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization, *Bioresource Technol.* 1997, 62, 85-90.
- [13] Lin Y., Wang D., Wu S., Wang Ch., Alkali pretreatment enhances biogas production in the anaerobic digestion of pulp and paper sludge, *J. Hazard. Mater.* 2009, 170, 366-373.
- [14] Navia R., Soto M., Vidal G., Bornhardt C., Diez M.C., Alkaline pretreatment of kraft mill sludge to improve its anaerobic digestion, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2002, 69, 869-876.
- [15] López Torres M., Espinosa Lloréns M.C., Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes, *Waste Manage.* 2008, 28, 2229-2234.
- [16] Grübel K., Machnicka A., Use of hydrodynamic disintegration to accelerate anaerobic digestion of surplus activated sludge, *Water Environ. Res.* 2009, 81, 12, 2420-2426.
- [17] Chen Y., Jiang S., Hongying Y., Zhou Q., Gu G., Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs, *Water Res.* 2007, 41, 683-689.
- [18] Neyens E., Baeyens J., Dewil R., De Heyder B., Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering, *J. Hazard. Mater.* 2003, 106B, 83-92.
- [19] Tanaka S., Kobayashi T., Kamiyama K., Bildan M.N., Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge, *Water Sci. Technol.* 1997, 35, 8, 209-215.
- [20] Vlyssides A.G., Karlis P.K., Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pretreatment stage for anaerobic digestion, *Bioresource Technol.* 2004, 91, 2, 201-206.
- [21] Rabinowitz B., Stephenson R., Effect of microsludge on anaerobic digester performance and residuals dewatering at La County's JWPCP, *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2006: Session 1 through Session 10*, 490-505.
- [22] Grübel K., Machnicka A., Infrared wave analysis of activated sludge after cavitation destruction, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 2014, 49, 1, 101-107.
- [23] Eaton A.D., Clesceri L.S., Rice E.W., Greenberg A.E., Franson M.A., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st Edition, American Public Health Association, Washington 2005.
- [24] Cai M., Liu J., Wei Y., Enhanced biohydrogen production from sewage sludge with alkaline pretreatment, *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 3195-3202.

- [25] Li H., Jin Y., Mahar R.B., Wang Z., Nie Y., Effects and model of alkaline waste activated sludge treatment, *Bioreources Technol.* 2008, 99, 5140-5144.
- [26] Xiao B., Liu J., Study on treatment of excess sludge under alkaline conditions *Environ. Sci.* 2006, 27, 319-323 (in Chinese).
- [27] Şahinkaya S., Sevimli M.F., Synergistic effects of sono-alkaline pretreatment on anaerobic biodegradability of waste activated sludge, *J. of Ind. and Eng. Chem.* 2013, 19, 197-206.
- [28] Kim J., Park C., Kim T.-H., Lee M., Kim S., Kim S.-W., Lee J., Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge, *J. Biosci. and Bioeng.* 2003, 95, 271-275.
- [29] Lakshmi M.V., Merrylin J., Kavitha S., Kumar S.A., Banu J.R., Yeom I.-T., Solubilization of municipal sewage waste activated sludge by novel lytic bacterial strains, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014, 21, 2733-2743.
- [30] Bhattacharya S.K., Madura R.L., Walling D.A., Farrell J.B., Volatile solids reduction in two-phase and conventional anaerobic sludge digestion, *Water Res.* 1996, 30, 5, 1041-1048.
- [31] Borowski S., Szopa J.S., Experiences with the dual digestion of municipal sewage sludge, *Bioresource Technol.* 2007, 98, 1199-1207.
- [32] Bragulia C.M., Gianico G., Mininni G., Laboratory-scale ultrasound pretreated digestion of sludge: heat and energy balance, *Bioresource Technol.* 2011, 102, 7567-7573.
- [33] Rani R.U., Kumar S.A., Kaliappan S., Yeom I.-T., Banu J.R., Enhancing the anaerobic digestion potential of dairy waste activated sludge by two step sono-alkalization pretreatment, *Ultrason. Sonochem.* 2014, 21, 1065-1074.

Use of Hybrid Pre-hydrolysis of Activated Sludge to Increase the Efficiency of Two-stage Anaerobic Digestion

The aim of lab-scale investigation was combined effective process of waste activated sludge (WAS) pre-hydrolysis. It was based on soft alkaline sludge conditioning before partial hydrodynamic disintegration, as the pre-treatment procedure. The alkaline sludge pre-treatment leads to the partial dissolution or destruction of flock structure, swelling, and subsequent solubilisation of cell walls. Alkalization and hydrodynamic disintegration of WAS result in organic matter release and polymer transfer from the solid phase to the liquid phase. These pre-treatments caused an increase of COD value from 105 to 2330 mg/l. This release of COD was significantly higher compared to the use of each method alone. Disruption of bacterial cells by the combination of alkaline and hydrodynamic cavitation pre-treatment has a positive effect and upgrades the effectiveness of anaerobic sludge digestion in terms of biogas production and sludge quantity minimization. Anaerobic digestion of WAS with addition of Waste Activated Sludge after Disintegration (WASD) by hybrid method - chemically and mechanically - was conducted under two stages - mesophilic/thermophilic conditions. The mesophilic reactor was operated during solids retention time 12 days, while the thermophilic process was operated during 13 days. Evaluation of performance was in terms of biogas (methane) generation. Production of methane and the yield of biogas was observed after the addition of different volume of WASD. The addition of WASD (10, 20 and 30% of volume) to fermentation processes resulted in an improvement of biogas production about 39, 48 and 57%, respectively.

Keywords: waste activated sludge, hybrid disintegration, two-stage anaerobic digestion, biogas