

Iwona ZAWIEJA<sup>1</sup>

## WPLYW DEZINTEGRACJI OSADÓW NADMIERNYCH NA ZMIANY WARTOŚCI CAŁKOWITEGO WĘGLA ORGANICZNEGO (OWO)

### THE IMPACT OF EXCESS SLUDGE DISINTEGRATION ON THE CHANGES OF TOTAL ORGANIC CARBON (TOC) VALUE

**Abstrakt:** Efektywność przemiany substancji organicznych zawartych w osadach nadmiernych do formy rozpuszczonej jest traktowana jako ważny czynnik limitujący przebieg procesu stabilizacji beztlenowej. Bezpośrednim efektem, zachodzącego w dezintegrowanych osadach, procesu lizy jest wzrost wartości ogólnego węgla organicznego (OWO) oraz korelujący z nim wzrost wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) oraz stężenia lotnych kwasów tłuszczowych (LKT). Ogólny węgiel organiczny jest wskaźnikiem zawartości w cieczy nadosadowej całkowitego węgla organicznego w formie rozpuszczonej (RWO) i zawieszony (ZWO). Wraz z zachodzącym, w wyniku procesów biochemicznych, wzrostem stopniem rozkładu substancji organicznych zawartych w osadach maleje wartość ilorazu ChZT do OWO. Celem badań było określenie wpływu procesu dezintegracji osadów nadmiernych na zmiany wartości całkowitej węgla organicznego. Proces chemicznej dezintegracji osadów nadmiernych prowadzono, stosując wybrane reagenty kwaśne (HCl), zasadowe (KOH) i utleniające (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Modyfikację przeprowadzono w temperaturze pokojowej w ciągu 6 i 24 godzin. Podczas procesu dezintegracji osadów nadmiernych odnotowano wzrost wartości ogólnego węgla organicznego, chemicznego zapotrzebowania na tlen, a także stężenia lotnych kwasów tłuszczowych, co potwierdziło podatność preparowanych osadów na biodegradację. Stwierdzono, że w przypadku uzyskanego wzrostu wartości badanych wskaźników zastosowany czas preparowania 24 h nie wpłynął znacząco na efektywność dezintegracji prowadzonej wodorotlenkiem potasu. Najwyższą wartość ChZT (8354 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) uzyskano w przypadku chemicznej dezintegracji wodorotlenkiem potasu w dawce 6 g/dm<sup>3</sup> i czasu preparowania 6 h. Dla podanych powyżej warunków preparowania uzyskano wartość ogólnego węgla organicznego 1450 mg C/dm<sup>3</sup>.

**Słowa kluczowe:** osady nadmierne, ogólny węgiel organiczny (OWO), chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), lotne kwasy tłuszczowe (LKT)

### Wprowadzenie

Osady ściekowe powstające w efekcie oczyszczania ścieków przemysłowych oraz komunalnych, ze względu na zawartość substancji niebezpiecznych o różnym charakterze pochodzenia, wykazują szkodliwy wpływ na środowisko naturalne. W celu zwiększenia skuteczności konwencjonalnych metod unieszkodliwiania poszukuje się nowych rozwiązań technologicznych, których wdrożenie pozwoliłoby na uzyskanie korzyści zarówno środowiskowych, jak i ekonomicznych.

Podczas chemicznej modyfikacji wykorzystuje się energię, która pochodzi z przebiegu reakcji chemicznej, w połączeniu ze specyficznymi warunkami tej reakcji. Wprowadzone do osadów reagenty chemiczne wchodzi w reakcje chemiczne z zawartymi w nich związkami organicznymi, prowadząc do zmiany parametrów fizyczno-chemicznych modyfikowanych osadów. W trakcie chemicznej modyfikacji następuje liza komórek oraz niszczenie ścian komórkowych żyjących w preparowanych osadach mikroorganizmów i uwolnienie się substancji wewnątrzkomórkowych do cieczy nadosadowej [1, 2].

<sup>1</sup> Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 09 17, email: izawieja@is.pcz.czest.pl  
Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

Dezintegracja wpływa na zniszczenie struktury osadów oraz rozerwanie błon komórkowych mikroorganizmów, prowadząc do lizy komórek mikroorganizmów. Procesy te powodują zwiększenie dostępności składników organicznych komórki jako substratu dla biomasy heterotroficznej. Natomiast woda wcześniej związana wewnątrzkomórkowo zostaje uwolniona. Proces dezintegracji ma również na celu zmniejszenie siły między cząsteczkami wody a fazą stałą osadów, ułatwiając w ten sposób ich zagęszczanie oraz odwadnianie, co może prowadzić tym samym do zerwania wiązań chemicznych, utrudniających degradację osadów. Efektem tych procesów jest zwiększenie skuteczności hydrolizy, której przebieg ma w swej istocie charakter samorzutny [2, 3].

Mikroorganizmy heterotroficzne w różnych szlakach metabolicznych preferencyjnie korzystają z węgla organicznego w postaci lotnych kwasów tłuszczowych. Ich zawartość w substracie może dobrze charakteryzować jego podatność na rozkład biochemiczny [4].

Metody chemiczne wykorzystują energię pochodzącą z reakcji chemicznej często w połączeniu ze ściśle określonymi warunkami reakcji, tj. ciśnienie, temperatura itp. Do najpopularniejszych chemicznych środków dezintegrujących zalicza się [5, 6]: tlen  $O_2$ , ozon  $O_3$ , nadtlenek wodoru  $H_2O_2$ , kwas solny  $HCl$ , kwas siarkowy  $H_2SO_4$ , wodorotlenek sodu  $NaOH$ , wodorotlenek potasu  $KOH$ , wodorotlenek wapnia  $Ca(OH)_2$ , wodorotlenek magnezu  $Mg(OH)_2$ .

W strukturze osadów nadmiernych wyodrębnić można widoczne przestrzenie fazy ciekłej, jak również gruboziarniste skupiska fazy stałej. Struktura osadów po procesie dezintegracji chemicznej charakteryzuje się znacznym rozdrobnieniem fazy stałej i zwiększeniem upłynnienia cząsteczek osadów. Zmiany, jakie można zaobserwować w osadach przed procesem dezintegracji i po procesie modyfikacji, świadczą o poprawie ich podatności na biochemiczny rozkład [5, 6].

Jak podaje Myszograj [4], szybkość i skuteczność biodegradacji substancji organicznych zależy od wielu czynników, takich jak: stężenie substratów i biomasy, zawartość biodegradowalnego węgla organicznego, stopień zaadaptowania mikroorganizmów, charakter i stężenie końcowego akceptora elektronów, obecność substancji biogenych, inhibitorów i katalizatorów, odpowiednie warunki środowiskowe.

W wysokich temperaturach obróbki wysoki stopień dezintegracji osadów i wzrost stężenia rozpuszczonego węgla organicznego nie jest równoznaczny z poprawą podatności osadów na biodegradację z powodu powstawania m.in. związków refrakcyjnych [4].

Na wartości BZT i ChZT wpływ mogą mieć związki organiczne azotu oraz związki nieorganiczne o charakterze redukcyjnym, które mogą przyczyniać się do wzrostu zapotrzebowania na tlen. Ogólny węgiel organiczny (OWO) jest obecnie jedynym, ściśle zdefiniowanym, parametrem określającym zawartość substancji organicznych w ściekach i osadach [7].

W związku z tym celem badań było określenie wpływu chemicznej dezintegracji osadów nadmiernych na zmiany wartości całkowitej węgla organicznego.

## **Część doświadczalna**

### *Charakterystyka substratu badań*

Substratem badań były osady nadmierne, które pobrano z Centralnej Oczyszczalni Ścieków P.S.W. „Warta” w Częstochowie. Oczyszczalnia ta była klasyczną oczyszczalnią

mechaniczno-biologiczną, natomiast uległa modernizacji w zakresie usuwania azotu i fosforu oraz gospodarki osadowej wraz z suszeniem termicznym. Obecnie dostosowano oczyszczalnię do zwiększonych wymagań prawnych.

Tabela 1

Ogólna charakterystyka osadów nadmiernych użytych do badań

Table 1

General characteristics of excess sludge used for research

Sucha masa org.	LKT	ChZT	Azot Kjeldahla	Azot amonowy	pH	OWO
[g/dm <sup>3</sup> ]	[mg CH <sub>3</sub> COOH/dm <sup>3</sup> ]	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	[mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	[mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	[-]	[mg C/dm <sup>3</sup> ]
8,76	97	152	53	32	7,02	85

### Metodyka badań

Osady ściekowe poddano analizie fizyczno-chemicznej oparciu o takie parametry fizyczne, jak: zawartość substancji organicznych oraz mineralnych, struktura osadów, oraz parametry chemiczne: azot amonowy, azot Kjeldahla, odczyn pH, lotne kwasy tłuszczowe, chemiczne zapotrzebowanie na tlen, ogólny węgiel organiczny. Ponadto dokonano oceny pomiaru stopnia dezintegracji, przyjmując jako wartość referencyjną ChZT osadów poddanych hydrolizie alkalicznej [8].

### Wyniki badań

Podczas przeprowadzonych badań określono stopień dezintegracji osadów nadmiernych poddanych dezintegracji chemicznej wodorotlenkiem potasu. W tabeli 2 przedstawiono stopień dezintegracji osadów nadmiernych poddanych modyfikacji chemicznej przez 6 i 24 h.

Tabela 2

Stopień dezintegracji osadów nadmiernych poddanych dezintegracji chemicznej z wykorzystaniem wodorotlenku potasu, czas kontaktu z reagentem 6 i 24 h

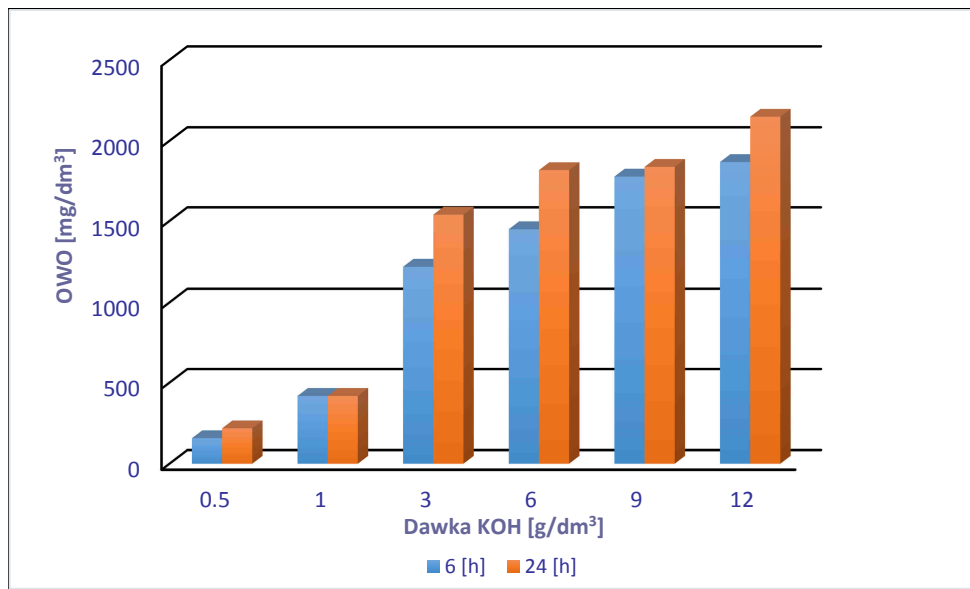
Table 2

The degree of disintegration of excess sludge subjected to the chemical disintegration by potassium hydroxide, the contact time with the reagent 6 and 24 h

Dawka reagenta [g KOH/dm <sup>3</sup> osadów]	Stopień dezintegracji [%]	
	Czas dezintegracji 6 [h]	Czas dezintegracji 24 [h]
	I: 0,5	45
II: 1,0	59	51
III: 3,0	72	67
IV: 6,0	79	78
V: 9,0	76	78
VI: 12,0	76	75

Najwyższą wartość 79 i 78% stopnia dezintegracji osadów nadmiernych kondycjonowanych wodorotlenkiem potasu odnotowano dla dawki 6,0 g KOH/dm<sup>3</sup>

osadów, czas kontaktu z reagentem odpowiednio 6 i 24 h. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany wartości OWO cieczy nadosadowej chemicznie modyfikowanych osadów.



Rys. 1. Zmiany wartości ogólnego węgla organicznego osadów nadmiernych modyfikowanych wodorotlenkiem potasu

Fig. 1. Changes of the total organic carbon value of excess sludge modified by potassium hydroxide

Najwyższą wartość OWO zaobserwowano dla dawki 12,0 g KOH/dm<sup>3</sup> i czasu 6 oraz 24 h, odpowiednio 1870 i 2150 mg C/dm<sup>3</sup>, natomiast najniższe wartości odpowiednio 158 i 218 mg C/dm<sup>3</sup> dla 0,5 g KOH/dm<sup>3</sup>. W tabeli 3 przedstawiono zmiany stopnia dezintegracji osadów nadmiernych modyfikowanych kwasem solnym.

Tabela 3

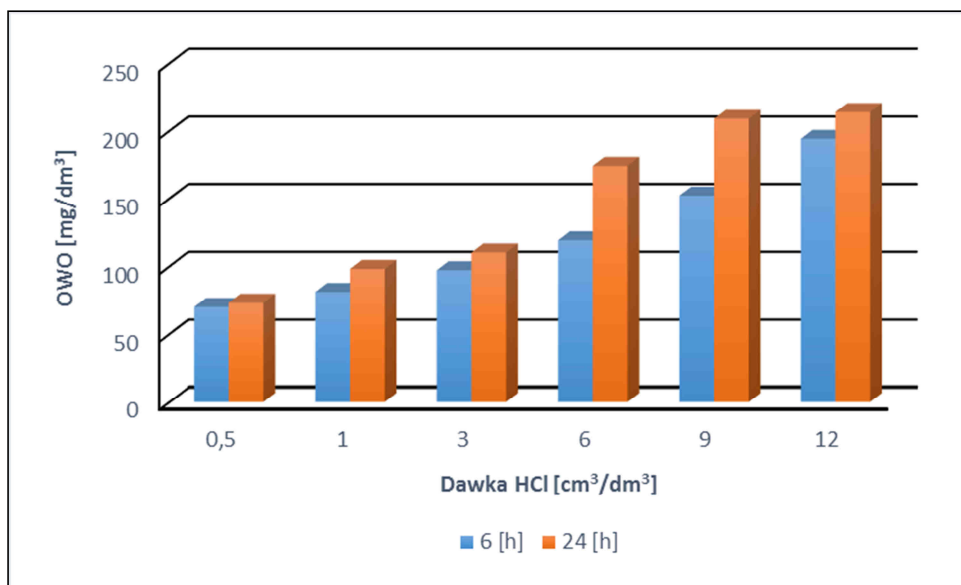
Stopień dezintegracji osadów nadmiernych poddanych dezintegracji chemicznej z wykorzystaniem kwasu solnego, czas kontaktu z reagentem 6 i 24 h

Table 3

The degree of disintegration of excess sludge subjected to the chemical disintegration by hydrochloric acid, the contact time with the reagent 6 and 24 h

Dawka reagenta [cm <sup>3</sup> HCl/dm <sup>3</sup> osadów]	Stopień dezintegracji [%]	
	Czas dezintegracji	Czas dezintegracji
	6 h	24 h
<b>I: 0,5</b>	24	38
<b>II: 1,0</b>	26	41
<b>III: 3,0</b>	29	44
<b>IV: 6,0</b>	34	49
<b>V: 9,0</b>	37	52
<b>VI: 12,0</b>	42	56

Najwyższe wartości stopnia dezintegracji osadów nadmiernych 42 i 56% poddanych kondycjonowaniu kwasem solnym odnotowano dla dawki 12,0 cm<sup>3</sup> HCl/dm<sup>3</sup> osadów i odpowiednio 6 i 24 h. Na rysunku 2 przedstawiono zmiany wartości OWO osadów nadmiernych modyfikowanych kwasem solnym osadów nadmiernych.



Rys. 2. Zmiany wartości ogólnego węgla organicznego osadów nadmiernych modyfikowanych kwasem solnym  
 Fig. 2. Changes of the total organic carbon value of excess sludge modified by hydrochloric acid

Stopień dezintegracji osadów nadmiernych poddanych dezintegracji chemicznej z wykorzystaniem nadtlenu wodoru, czas kontaktu z reagentem 6 i 24 h

Tabela 4

The degree of disintegration of excess sludge subjected to the chemical disintegration by hydrogen peroxide, the contact time with the reagent 6 and 24 h

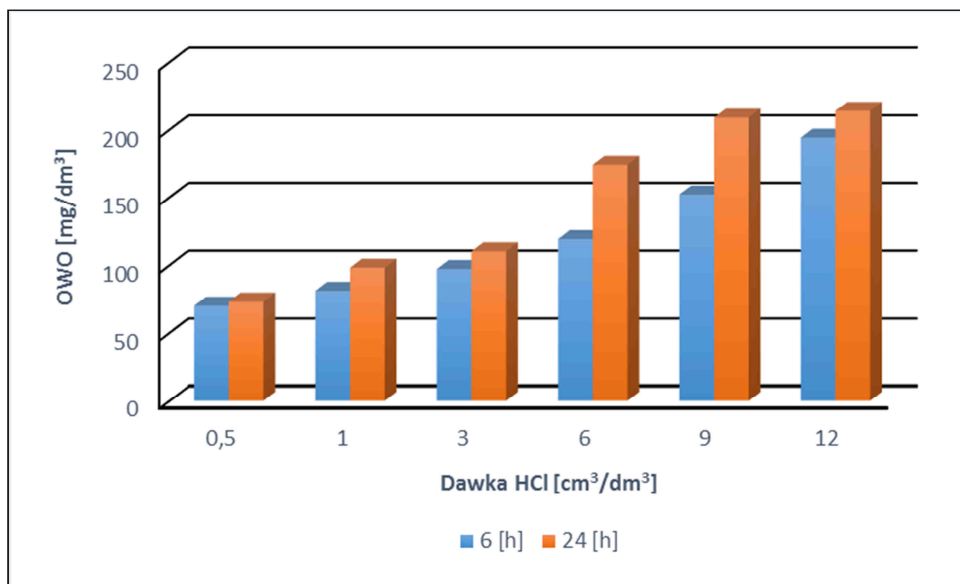
Table 4

Dawka reagenta [cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> osadów]	Stopień dezintegracji %	
	Czas dezintegracji 6 [h]	Czas dezintegracji 24 [h]
<b>I: 0,5</b>	9	14
<b>II: 1,0</b>	11	19
<b>III: 3,0</b>	16	32
<b>IV: 6,0</b>	18	22
<b>V: 9,0</b>	20	24
<b>VI: 12,0</b>	22	26

Z rysunku 2 można zaobserwować, że wartość OWO wzrastała wraz ze wzrostem dawki reagenta. Najniższą wartość odnotowano dla dawki 0,5 cm<sup>3</sup> HCl/dm<sup>3</sup> tj. dla czasu 6 h - 71 mg C/dm<sup>3</sup>, dla 24 h - 74 mg C/dm<sup>3</sup>. Wartość najwyższą uzyskano dla dawki 12,0 cm<sup>3</sup> HCl/dm<sup>3</sup>, tj. dla czasu 6 h - 195 mg C/dm<sup>3</sup>, dla 24 h - 215 mg C/dm<sup>3</sup>.

Zmiany stopnia dezintegracji osadów nadmiernych poddanych dezintegracji chemicznej z wykorzystaniem nadtlenu wodoru zawarto w tabeli 4.

Najwyższą wartość stopnia dezintegracji osadów nadmiernych modyfikowanych chemicznie nadtlaniem wodoru 22% odnotowano dla dawki  $12,0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  osadów i 6 h, natomiast dla 24 h najwyższą wartość (32%) odnotowano dla dawki  $3,0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  osadów. Na rysunku 3 przedstawiono zmiany wartości OWO cieczy nadosadowej osadów dezintegrowanych nadtlaniem wodoru.



Rys. 3. Zmiany wartości ogólnego węgla organicznego osadów nadmiernych modyfikowanych nadtlaniem wodoru

Fig. 3. Changes of the total organic carbon value of excess sludge modified by hydrogen peroxide

Zaobserwowano wzrost wartości OWO wraz ze wzrostem dawki reagenta. Dla czasu dezintegracji 6 h i dawki  $0,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  odnotowano najniższą wartość  $32 \text{ mg C}/\text{dm}^3$ , natomiast dla 24 h wartość  $40 \text{ mg C}/\text{dm}^3$ . Najwyższą wartość OWO 54 i  $72 \text{ mg C}/\text{dm}^3$  odpowiednio dla czasu 6 i 24 h otrzymano w przypadku  $12,0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ .

### Podsumowanie i wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników przeprowadzonych badań, dotyczących określenia wpływu dezintegracji osadów nadmiernych metodą chemiczną na przebieg wzrost podatności osadów nadmiernych na biodegradację, sformułowano następujące wnioski:

- ✓ W wyniku poddania osadów nadmiernych chemicznej dezintegracji odnotowano wraz ze wzrostem dawki reagenta wzrost wartości stopnia dezintegracji oraz przyrost wartości OWO.

- ✓ Najwyższą wartość OWO cieczy nadosadowej modyfikowanych chemicznie osadów nadmiernych 2150 mg C/dm<sup>3</sup> odnotowano dla dawki 12,0 g KOH/dm<sup>3</sup> i czasu preparowania 12 h.
- ✓ Najwyższą wartość stopnia dezintegracji osadów nadmiernych dezintegrowanych chemicznie otrzymano dla dawki 6,0 g KOH/dm<sup>3</sup> i czasu preparowania 6 h.

## Podziękowania

Badania przeprowadzono w ramach BS/PB-401/303/12.

## Literatura

- [1] Wonglertarak W, Wichitsathian B. Alkaline Pretreatment of waste activated sludge in anaerobic digestion. *J Clean Ener Technol.* 2014;2(2):118-121. DOI: 10.7763/JOCET.2014.V2.10.
- [2] Barański M, Małkowski M, Wolny L. Wpływ dezintegracji fizycznej osadów nadmiernych na przebieg procesu stabilizacji beztlenowej. *Inż Ochr Środow.* 2014;17(2):315-324. [http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-a1136ab2-2411-4dc9-b1ab-4df3fa2ebc9c/Baranski\\_Malkowski\\_Wolny\\_Wplyw\\_2\\_2014.pdf](http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-a1136ab2-2411-4dc9-b1ab-4df3fa2ebc9c/Baranski_Malkowski_Wolny_Wplyw_2_2014.pdf).
- [3] Zawieja I, Wolski P. Effect of hybrid method of excess sludge disintegration on the increase of their biodegradability. *Environ Protect Eng.* 2013;39(2):153-165. DOI: 10.5277/EPE130215.
- [4] Myszograj S. Biodegradowalność hydrolizatów z dezintegracji termicznej odpadów komunalnych. *Inż Ochr Środow.* 2011;14(3):281-290. [http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-LOD7-0032-0031/c/Myszograj\\_Biodegradowalnosc\\_3\\_2011.pdf](http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-LOD7-0032-0031/c/Myszograj_Biodegradowalnosc_3_2011.pdf).
- [5] Kim J, Park C, Kim TH, Lee M, Kim S, Kim SW, et al. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *J Biosci Bioeng.* 200;95:271-275. DOI: 10.1016/S1389-1723(03)80028-2.
- [6] Vlyssides A, Karlis P. Thermal-alkaline solubilization of WAS as a pretreatment for anaerobic digestion. *Bioresour Technol.* 2004;91:201-206. DOI: 10.1016/S0960-8524(03)00176-7.
- [7] Określanie zawartości naturalnej materii organicznej w wodach na podstawie oznaczeń ogólnego węgla organicznego i absorpcji UV. <http://www.staff.amu.edu.pl/~ZTUW/ftp/D5%20Kreslenie%20NOM%20na%20podstawie%20OWO%20i%20absorbancji.pdf>.
- [8] Tiehm A, Nickel K, Zellhorn M, Neis U. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. *Water Res.* 2001;35(8):2003-2009. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00468-1.

## THE IMPACT OF EXCESS SLUDGE DISINTEGRATION ON THE CHANGES OF TOTAL ORGANIC CARBON (TOC) VALUES

Institute of Environmental Engineering, Faculty of Infrastructure and Environment  
Czestochowa University of Technology

**Abstract:** The efficiency of conversion of organic substances contained in the excess sludge to the dissolved form is considered as an important factor limiting the process of anaerobic stabilization. Direct effect, occurring in the disintegrated sludge, lysis process is to increase the value of the total organic carbon (TOC), correlates with the increase of the chemical oxygen demand (COD) and the concentration of volatile fatty acids (VFAs). The total organic carbon content is indicative of the supernatant liquid of total organic carbon in dissolved form (DOC) and suspended (SOC). Together with occurring, as a result of biochemical processes, increase the degree of decomposition of organic substances contained in the sludge decreases the value of the ratio of COD to TOC. The aim of the study was to determine the impact of the process of excess sludge disintegration on the changes of the total organic carbon values. The process of chemical disintegration of excess sludge was treated using the selected acidic *i.e.* HCl, alkaline *i.e.* KOH, Ca(OH)<sub>2</sub> and oxidizing reagents *i.e.* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The modification was carried out at ambient temperature for 6 and 12 h. During sludge disintegration it was noticed the growth of total organic carbon values, chemical oxygen demand as well as concentration of volatile fatty acids that confirmed the susceptibility of prepared sludge to biodegradation. It has been found that in the case of the tested indicators, the time of

preparation 24 h did not affect significant the effectiveness of disintegration by KOH. The highest COD value of 8354 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> obtained in case of chemical disintegration of sodium hydroxide at a dose of 6 g/dm<sup>3</sup> and preparation time 6 h. For given conditions of preparing a value of total organic carbon was 1450 mg C/dm<sup>3</sup>.

**Keywords:** excess sludge, chemical disintegration, total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand, volatile fatty acids (VFAs)