

Iwona ZAWIEJA, Lidia WOLNY, Paweł WOLSKI

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska  
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa

## Wpływ procesu hydrolizy ultradźwiękowej na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych w procesie kwaśnej fermentacji osadów nadmiernych

Kondycjonowanie osadów polem ultradźwiękowym (UD) wpływa na wzrost stopnia ich dezintegracji, wynikiem czego jest nie tylko mechaniczne rozdrobnienie cząstek fazy stałej osadów, mające miejsce w pierwszym etapie procesu kondycjonowania, lecz również szereg reakcji sonochemicznych, prowadzących do lizy komórek mikroorganizmów. Efektem zwiększenia podatności osadów na biochemiczny rozkład w warunkach beztlenowych, obserwowanym w wyniku ultradźwiękowej obróbki, jest intensyfikacja wytwarzania lotnych kwasów tłuszczowych w czasie fazy hydrolitycznej procesu fermentacji. Lotne kwasy tłuszczowe stanowią istotny produkt pośredni procesu stabilizacji beztlenowej, których wartość determinuje bezpośrednio intensywność produkcji biogazu. Celem badań była analiza wpływu kondycjonowania osadów nadmiernych polem ultradźwiękowym na generowanie LKT w procesie hydrolizy ultradźwiękowej (sonolizy) oraz w procesie hydrolizy biologicznej, stanowiącej pierwszą fazę procesu stabilizacji beztlenowej. Fermentacji kwaśnej poddano mieszaninę osadów nadmiernych (90%) pochodzących z Koniecpolskich Zakładów Płyt Piłśniowych oraz osadów prefermentowanych (10%), pełniących rolę zaszczezu z Centralnej Oczyszczalni Ścieków P.S.W. WARTA w Częstochowie. Badania prowadzono w kolbach szklanych, będących modelami komór fermentacyjnych w mezofilowym reżimie temperatur. Proces stabilizacji beztlenowej prowadzony był w warunkach statycznych.

Podczas prowadzonego kondycjonowania, w wyniku zachodzącego procesu hydrolizy ultradźwiękowej, zaobserwowano wraz ze zwiększeniem czasu sonifikacji oraz amplitudy drgań istotny wzrost wartości ChZT oraz korelujący z nim przyrost wartości lotnych kwasów tłuszczowych. W przypadku najniższej stosowanej amplitudy drgań wynoszącej 15,3  $\mu\text{m}$  w odniesieniu do wartości LKT przed procesem kondycjonowania uzyskano dla najkorzystniejszego czasu wynoszącego 240 s ok. 2-krotny przyrost wartości LKT. Natomiast w przypadku amplitudy 36,6  $\mu\text{m}$ , uznanej za najkorzystniejszą, dla najlepszego czasu nadźwiękawiania wynoszącego 300 s otrzymano ok. 6-krotny wzrost wartości lotnych kwasów tłuszczowych w odniesieniu do wartości przed procesem dezintegracji. Podczas fermentacji kwaśnej osadów nadmiernych kondycjonowanych polem UD o amplitudzie 21,4 oraz 36,6  $\mu\text{m}$  oraz czasie sonifikacji, wynoszącym odpowiednio 360 oraz 300 s, uzyskano, w odniesieniu do wartości maksymalnej LKT odnotowanej w 10 dniu procesu, ok. 1,5-krotny oraz 2,5-krotny przyrost LKT w porównaniu z wynikami otrzymanymi w procesie fermentacji osadów surowych.

Słowa kluczowe: osady nadmierne, pole ultradźwiękowe (UD), lotne kwasy tłuszczowe (LKT), chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), fermentacja kwaśna

### Wprowadzenie

Fermentacja metanowa jest złożonym procesem biologicznym przebiegającym przy udziale mieszanych populacji wzajemnie na siebie oddziałujących mikroorganizmów. Składa się na nią szereg przemian biochemicznych, w którym produkt

metabolizmu jednych drobnoustrojów jest substratem dla innych, przy czym oddziaływania pomiędzy mikroorganizmami mogą być zarówno bezpośrednie, jak i pośrednie. Prawidłowy przebieg przemian biochemicznych jest więc uzależniony od ustalenia się równowagi pomiędzy bytującymi w nim organizmami.

Mikroorganizmy mogą rozkładać tylko takie związki, które są rozpuszczone i mogą przenikać do wnętrza ich komórek. Proces hydrolizy, który jest pierwszym etapem rozkładu związków organicznych, prowadzony jest przez bakterie saprofityczne przy współdziałaniu enzymów zewnątrzkomórkowych [1].

Produktem reakcji hydrolizy są rozpuszczalne monomery, stanowiące substrat dla następnej grupy mikroorganizmów - bakterii, prowadzących tzw. fermentację kwasotwórczą (acidogenną). W wyniku procesów powstają małowczątkowe związki organiczne, głównie lotne kwasy tłuszczowe (mrówkowy, propionowy, masłowy) oraz alkohole, aldehydy,  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$  [2].

W procesie fermentacji metanowej występują dwie główne drogi pozyskiwania metanu: biologiczny rozkład  $\text{CH}_3\text{COOH}$  przez metanowe bakterie heterotroficzne oraz redukcja  $\text{CO}_2$  przez bakterie autotroficzne [3-5]. Według Hartmanna [6], ok. 72% metanu produkowane jest z kwasu octowego, natomiast 28% metanu powstaje z redukcji dwutlenku węgla.

Z licznych prac badawczych wynika, że decydującym, pośrednim produktem rozkładu substancji organicznych jest kwas octowy, który stanowi podstawowy substrat w fazie metanogennej fermentacji [4].

Dezintegracja osadów polem ultradźwiękowym wpływa na znaczną intensyfikację fazy hydrolizy, czego wyrazem jest wzrost produkcji oraz wartości lotnych kwasów tłuszczowych, warunkujący bezpośrednio zwiększenie efektywności fermentacji. Zwiększenie pozyskiwania w procesie kwaśnej fermentacji lotnych kwasów tłuszczowych wynika z działania zarówno hydrolizy biologicznej, stanowiącej pierwszy etap procesu, jak również zjawiska hydrolizy sonochemicznej, mającej miejsce podczas procesu preparowania osadów polem ultradźwiękowym.

Kwasy nukleinowe, białka, polisacharydy czy lipoproteidy pod wpływem drgań ultradźwiękowych ulegają procesom degradacji. Są to procesy zbliżone do przebiegających reakcji hydrolizy enzymatycznej, jednak pod wpływem ultradźwięków rozrywanie cząsteczek przebiega nieregularnie [7].

Stężenie substancji organicznych w formie rozpuszczonej oraz efektywność stabilizacji beztlenowej zależą od efektywności procesu dezintegracji ultradźwiękowej osadów [8].

W zależności od wielkości doprowadzonej energii oraz czasu trwania nadźwiękawiania, podczas pierwszej fazy kondycjonowania polem ultradźwiękowym dezintegracji ulegają struktury kłaczkowate, nie następuje jednak zniszczenie ścian komórkowych mikroorganizmów [9]. Natomiast podczas kolejnej fazy nadźwiękawiania następuje zniszczenie ścian komórkowych mikroorganizmów osadu czynnego oraz przekształcenie nierozpuszczonych substancji organicznych do form rozpuszczalnych [8-14].

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu dezintegracji osadów nadmiernych polem ultradźwiękowym na wzrost wartości LKT generowanych zarówno na etapie hydrolizy ultradźwiękowej (sonolizy), jak również w procesie hydrolizy biologicznej, będącej pierwszą fazą procesu stabilizacji beztlenowej.

Zakres badań obejmował: dobór najkorzystniejszych parametrów procesu kondycjonowania osadów polem ultradźwiękowym, tj.: amplitudy drgań pola ultradźwiękowego oraz czasu sonifikacji; przeprowadzenie procesu fermentacji kwaśnej niedezintegrowanych oraz dezintegrowanych polem ultradźwiękowym osadów nadmiernych, a także ocenę wpływu dezintegracji ultradźwiękowej na charakter przebiegu fazy hydrolitycznej procesu stabilizacji. Efektywność działania pola ultradźwiękowego, jako czynnika wpływającego na wzrost podatności osadów nadmiernych na proces biochemicznego rozkładu w warunkach beztlenowych, oceniono na podstawie zmian wartości ChZT oraz LKT.

## 1. Materiały i metody badań

### 1.1. Charakterystyka substratu badań

Procesowi fermentacji kwaśnej poddano mieszaninę osadów nadmiernych (90%), pochodzących z Konięcpolskich Zakładów Płyt Pilśniowych oraz osadów przefermentowanych (10%), pełniących rolę zaszczepu z Centralnej Oczyszczalni Ścieków P.S.W. WARTA w Częstochowie.

Substratem do badań był nadmierny osad czynny, pochodzący z oczyszczalni Konięcpolskich Zakładów Płyt Pilśniowych S.A. W oczyszczalni oczyszcza się ścieki bytowo-gospodarcze (77%) oraz ścieki przemysłowe (23%). Charakterystyczne zanieczyszczenia w ściekach to [15]:

- substancje rozpuszczone i koloidalne, tj.:
  - lotne kwasy organiczne, w tym głównie kwas octowy,
  - żywice, woski, kwasy tłuszczowe,
  - garbniki, barwniki wydzielone z drewna oraz produkty ich rozpadu,
  - węglowodany (glikoza, mannoza, arabinoza, ksyloza),
  - białka,
  - tłuszcze organiczne,
- zawiesina organiczna w postaci włókna drzewnego.

Ponadto w skład ścieków wchodzi:

- substancje biogenne: azot, fosfor,
- substancje mineralne: wapno, chlorek sodu, piasek.

Ogólną charakterystykę badanych osadów ściekowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

#### Ogólna charakterystyka osadów nadmiernych i przefermentowanych użytych do badań

Rodzaj osadów	Oznaczenie	Uwodnienie	Sucha masa	Sucha masa organiczna	Sucha masa mineralna
		%	g/dm <sup>3</sup>	g/dm <sup>3</sup>	g/dm <sup>3</sup>
Osady nadmierne surowe		98,87	18,3	16,1	2,2
Dezintegrowane polem UD osady nadmierne		98,64	20,3	15,9	4,4
Osady przefermentowane		97,54	24,62	15,72	8,9

## 1.2. Metodyka badań

W pierwszym etapie badań dezintegracji ultradźwiękowej poddano osady nadmierne.

W celu oceny działania pola ultradźwiękowego na osad nadmierny przeprowadzono pięć cykli badawczych, stosując następujące amplitudy drgań: 15,3  $\mu\text{m}$ , 21,4  $\mu\text{m}$ , 30,5  $\mu\text{m}$ , 36,6  $\mu\text{m}$ , i 45,8  $\mu\text{m}$ . Określenia najkorzystniejszych warunków dezintegracji ultradźwiękowej dokonano na podstawie zmian stężenia substancji organicznych, wyrażonych za pomocą ChZT cieczy nadosadowej oraz LKT.

Proces kondycjonowania polem ultradźwiękowym prowadzono z zastosowaniem dezintegratora ultradźwiękowego o mocy 750 W z automatycznym strojeniem typu VC - 750 amerykańskiej firmy SONICS. Generator drgań wysokiej częstotliwości (aparatus zasadniczy) dezintegratora typu VC - 750 wytwarza dla stałego natężenia pola drgania o częstotliwości 20 kHz. Maksymalna moc wyjściowa generatora wynosi 750 W. Sonotrodę dezintegratora zanurzono w naczyniu z osadami na głębokość 3 cm od dna naczynia. Objętość kondycjonowanej próby wynosiła 0,5 dm<sup>3</sup>, a kondycjonowanie polem ultradźwiękowym odbywało się w układzie nieprzepływowym przy jednokrotnym napełnieniu naczynia.

Zastosowano następujące parametry nadźwiękawiania:

- amplituda drgań 15,3  $\mu\text{m}$ ; 21,4  $\mu\text{m}$ ; 30,5  $\mu\text{m}$ ; 36,6  $\mu\text{m}$ ; 45,8  $\mu\text{m}$ ;
- czas nadźwiękawiania  $t = 30 \div 360$  s.

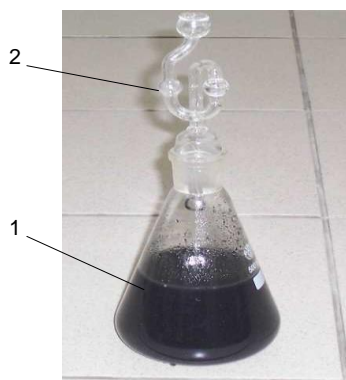
W kolejnym etapie badań przeprowadzono proces fermentacji kwaśnej niedezintegrowanych osadów nadmiernych oraz osadów poddanych dezintegracji ultradźwiękowej o amplitudzie drgań  $A = 36,6 \mu\text{m}$  i dla porównania efektywności działania pola UD o amplitudzie drgań  $A = 21,4 \mu\text{m}$ . Osady nadmierne w celu zainicjowania procesu zaszczipiono osadem przefermentowanym, który stanowił objętościowo 10% mieszaniny.

Proces fermentacji kwaśnej prowadzony był w skali laboratoryjnej w warunkach mezofilowych (37°C) w dziesięciu kolbach szklanych ( $V = 0,5 \text{ dm}^3$ ), stanowiących komory fermentacyjne. Kolby laboratoryjne zabezpieczono przed dostępem powietrza szklanym korkiem z rurką manometryczną, umożliwiającym odpływ powstającego biogazu. W celu wymieszania całej objętości osadów, niedopuszczenia do powstania obszarów przeciążonych ładunkiem zanieczyszczeń oraz przeciwdziałania powstawaniu kożucha zawartość kolby mieszano ręcznie 5-krotnie w ciągu doby.

Model komory fermentacyjnej w postaci kolby laboratoryjnej zamkniętej szklanym korkiem z rurką manometryczną przedstawiono na rysunku 1.

Oceny zarówno skuteczności działania pola ultradźwiękowego, jako czynnika dezintegrującego, jak i przebiegu procesu kwaśnej fermentacji dokonano na podstawie zmian wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) oraz wartości lotnych kwasów tłuszczowych (LKT).

LKT oznaczono metodą destylacji z parą wodną wg (PN-75/C-04616/04), natomiast ChZT metodą dwuchromianową przy użyciu testów do spektrofotometru firmy HACH 2100N IS wg ISO 7027.



Rys. 1. Model komory fermentacyjnej: 1 - komora fermentacyjna, 2 - szklany korek z rurką manometryczną wypełnioną wodą destylowaną służącą do odprowadzania biogazu i zabezpieczającą przed dostępem powietrza, która została wypełniona wodą destylowaną

W przypadku prowadzonych procesów fermentacji efektywność procesu oceniono na podstawie maksymalnej wartości lotnych kwasów tłuszczowych uzyskanej w ciągu trwania 10 dni stabilizacji oraz odpowiadającej tej wartości maksymalnej LKT wartości ChZT. Maksymalną wartość LKT dla osadów niedezintegrowanych odnotowano w 5 dobie procesu, dla osadów dezintegrowanych amplitudą  $A = 21,4 \mu\text{m}$  oraz  $A = 36,6 \mu\text{m}$  odpowiednio w 6 oraz 3 dobie fermentacji.

## 2. Wyniki badań

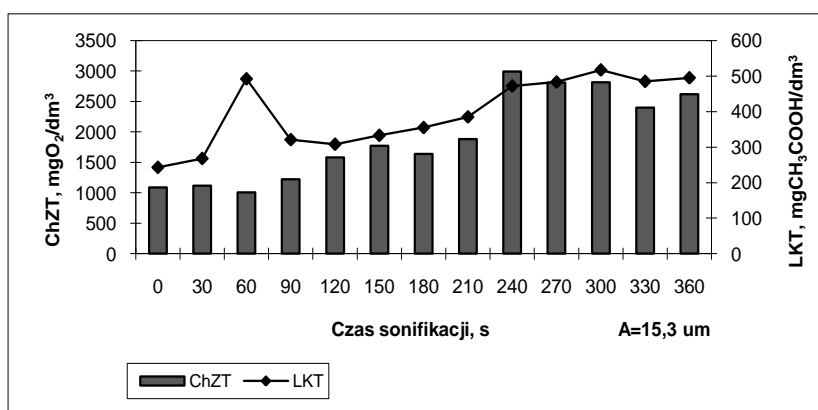
### 2.1. Przebieg procesu dezintegracji osadów nadmiernych polem ultradźwiękowym

Przeprowadzone badania potwierdzają pozytywny wpływ dezintegracji ultradźwiękowej na rozkład związków organicznych. Wyniki badań wykazały nie tylko wzrost wartości ChZT w cieczy nadosadowej sonifikowanych osadów, ale również, że o efekcie dezintegracji decyduje zarówno amplituda drgań, jak i czas ekspozycji pola UD. Wartość ChZT cieczy nadosadowej wzrasta wraz ze zwiększeniem amplitudy drgań i wydłużeniem czasu sonifikacji. Dla amplitudy  $15,3 \mu\text{m}$  (rys. 2) uzyskano dla najkorzystniejszego czasu emisji 240 s ok. 3-krotny przyrost wartości ChZT. W przypadku amplitudy  $21,4 \mu\text{m}$  (rys. 3) oraz  $30,5 \mu\text{m}$  (rys. 4) i dla najlepszego czasu ekspozycji 360 s uzyskano odpowiednio ok. 3-krotny oraz 3,5-krotny przyrost wartości ChZT. Natomiast dla amplitud  $36,6$  oraz  $45,8 \mu\text{m}$  (rys. rys. 5 i 6) odnotowano największy - ok. 5-krotny przyrost wartości ChZT przy czasie nadźwiękawiania 300 s. Najkorzystniejsze wartości ChZT i LKT w cieczy nadosadowej uzyskane w procesie nadźwiękawiania zestawiono w tabeli 2.

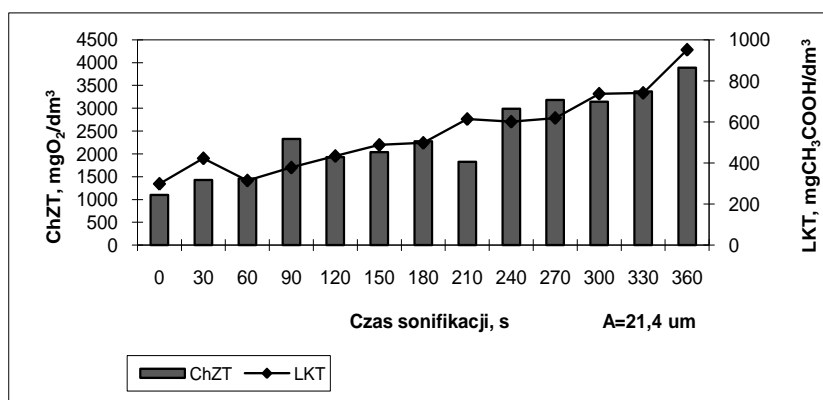
Należy stwierdzić, że oprócz zjawiska hydrolizy ultradźwiękowej (sonolizy), będącej bezpośrednim efektem dezintegracji ultradźwiękowej, a wyrażonej przez wzrost ChZT w cieczy osadowej osadów, występuje również wiele zjawisk sonochemicznych, których efektem jest przyrost stężenia niektórych substancji roz-

puszczonych. W wyniku zachodzących reakcji sonochemicznych prowadzących do rozkładu zhydrolizowanych substancji organicznych do lotnych kwasów tłuszczowych zaobserwowano istotny wzrost wartości LKT wraz ze zwiększeniem amplitudy drgań oraz wydłużeniem czasu sonifikacji (rys. 2-6). W przypadku amplitudy  $15,3 \mu\text{m}$  w odniesieniu do wartości LKT przed procesem kondycjonowania uzyskano dla najkorzystniejszego czasu preparowania, tj. 240 s ok. 2-krotny przyrost wartości LKT. W przypadku amplitudy  $21,4$  oraz  $30,5 \mu\text{m}$  dla najlepszego czasu ekspozycji 360 s otrzymano około 3-krotny przyrost wartości LKT. Największy, ok. 6-krotny, wzrost wartości kwasów tłuszczowych dla najkorzystniejszego czasu nadźwiękowania 300 s odnotowano dla amplitud  $36,6$  oraz  $45,8 \mu\text{m}$ . Najlepsze wyniki badań zestawiono w tabeli 2.

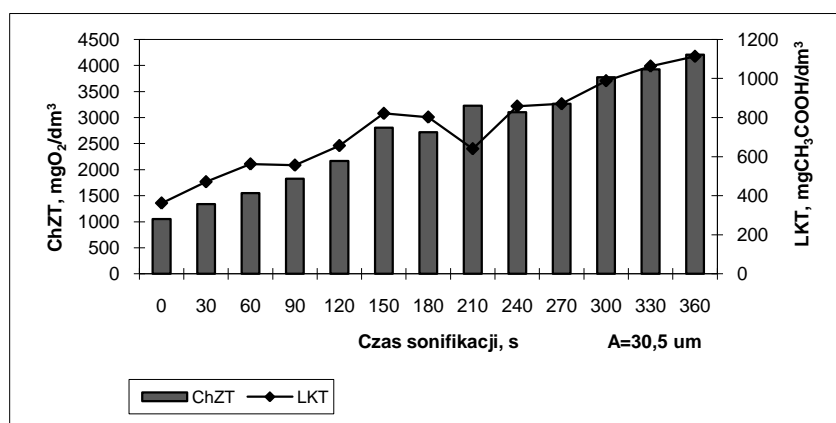
Uzyskane wyniki badań wskazują, że wraz ze wzrostem amplitudy drgań, który warunkuje zwiększenie stopnia dezintegracji, rośnie procentowy udział lotnych kwasów tłuszczowych w całkowitej wartości ChZT (tab. 2).



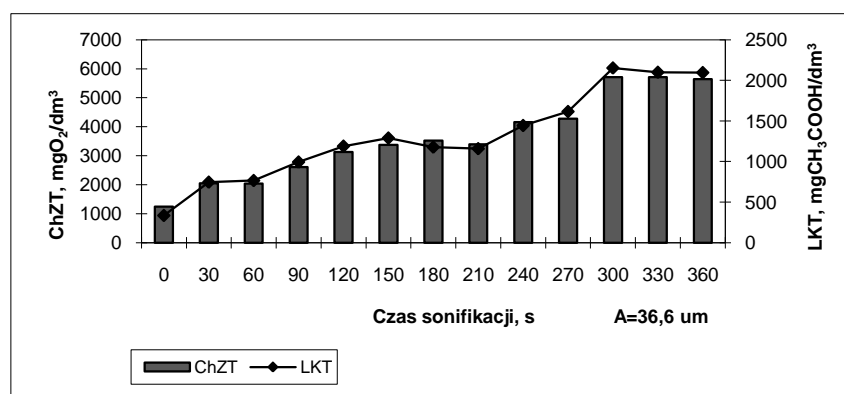
Rys. 2. Zmiany wartości ChZT oraz LKT w cieczy nadosadowej w zależności od czasu sonifikacji dla amplitudy drgań  $A = 15,3 \mu\text{m}$



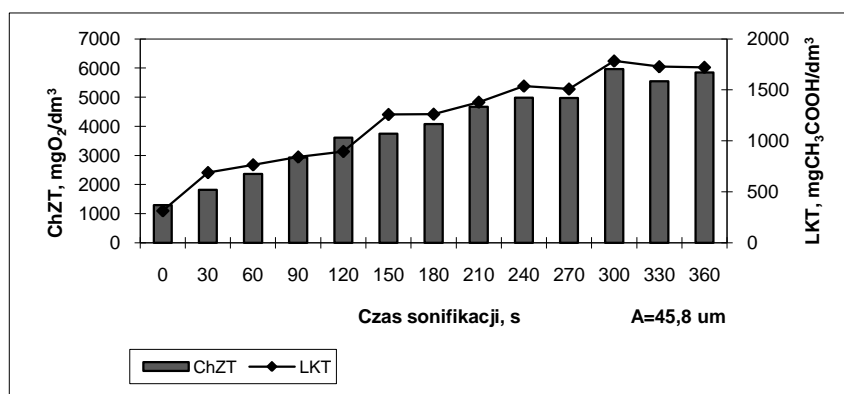
Rys. 3. Zmiany wartości ChZT oraz LKT w cieczy nadosadowej w zależności od czasu sonifikacji dla amplitudy drgań  $A = 21,4 \mu\text{m}$



Rys. 4. Zmiany wartości ChZT oraz LKT w cieczy nadosadowej w zależności od czasu sonifikacji dla amplitudy drgań A = 30,5 μm



Rys. 5. Zmiany wartości ChZT oraz LKT w cieczy nadosadowej w zależności od czasu sonifikacji dla amplitudy drgań A = 36,6 μm



Rys. 6. Zmiany wartości ChZT oraz LKT w cieczy nadosadowej w zależności od czasu sonifikacji dla amplitudy drgań A = 45,8 μm

Tabela 2

**Najkorzystniejsze wartości ChZT oraz LKT w cieczy nadosadowej uzyskane podczas dezintegracji osadów nadmiernych polem ultradźwiękowym**

Wskaźnik	Osady nadmierne surowe	Osady nadmierne dezintegrowane polem ultradźwiękowym				
		A = 15,3 $\mu\text{m}$ t = 240 s	A = 21,4 $\mu\text{m}$ t = 360 s	A = 30,5 $\mu\text{m}$ t = 360 s	A = 36,6 $\mu\text{m}$ t = 300 s	A = 45,8 $\mu\text{m}$ t = 300 s
ChZT, $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ (przed procesem nadźwiękawiania)	1093	1090	1098	1051	1242	1293
ChZT <sub>UD</sub> , $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ (po procesie nadźwiękawiania)	-	2992	3886	4205	5715	5965
LKT, $\text{mgCH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ (przed procesem nadźwiękawiania)	256	243	299	362	336	314
LKT <sub>UD</sub> , $\text{mgCH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ (po procesie nadźwiękawiania)	-	472	951	1113	2151	1784
Udział LKT w całkowitej wartości ChZT % $\cdot \text{mgCH}_3\text{COOH}/\text{mgO}_2$	-	16	24	26	38	30

## 2.2. Przeprowadzenie procesu fermentacji kwaśnej surowych oraz nadźwiękawianych osadów nadmiernych

W dalszej części badań procesowi fermentacji poddano osady nadmierne dezintegrowane polem ultradźwiękowym o amplitudach  $A = 21,4 \mu\text{m}$  i  $A = 36,6 \mu\text{m}$  oraz czasach nadźwiękawiania odpowiednio 360 i 300 s.

Zainicjowanie procesu hydrolizy już na etapie procesu dezintegracji polem ultradźwiękowym (zjawisko sonolizy) wpłynęło znacząco na przebieg hydrolizy biologicznej pierwszego etapu fermentacji metanowej. Nałożenie się efektów działania wyżej wymienionych procesów hydrolizy zainicjowanych odmiennymi zjawiskami fizycznymi oraz biologicznymi wpłynęło na wzrost wartości oraz szybkość przyrostu lotnych kwasów tłuszczowych w kolejnych dniach prowadzonego procesu fermentacji kwaśnej (tab. 3). Podczas procesu fermentacji osadów nadmiernych kondycjonowanych polem UD o amplitudzie  $21,4 \mu\text{m}$  uzyskano, w odniesieniu do wartości maksymalnej ChZT odnotowanej w ciągu 10 dni procesu, ok. 2-krotny wzrost ChZT w porównaniu z wartością maksymalną ChZT uzyskaną podczas procesu fermentacji osadów niepreparowanych. W przypadku procesu fermentacji osadów nadźwiękawianych polem UD o amplitudzie  $36,6 \mu\text{m}$  odnotowano około 3,5-krotny przyrost ChZT. Ponadto w prowadzonym procesie fermentacji otrzymano adekwatny (korelujący) do wzrostu LKT przyrost ChZT. W przypadku przeprowadzonej fermentacji kwaśnej osadów nadmiernych kondycjonowanych polem UD o amplitudzie  $21,4$  oraz  $36,6 \mu\text{m}$  uzyskano, w odniesieniu do wartości maksymalnej LKT odnotowanej w ciągu 10 dni procesu, ok. 1,5- oraz 2,5-krotny przyrost LKT w porównaniu z wartością maksymalną LKT otrzymaną podczas procesu fermentacji osadów nienadźwiękawianych.



Tabela 3

**Zestawienie najkorzystniejszych wartości ChZT oraz LKT uzyskanych podczas fermentacji kwaśnej osadów nadmiernych dezintegrowanych polem ultradźwiękowym**

Parametr	Fermentacja kwaśna osadów	Osady nadmierne surowe	Osady nadmierne dezintegrowane polem ultradźwiękowym	
			A = 21,4 $\mu\text{m}$ t = 360 s	A = 36,6 $\mu\text{m}$ t = 300 s
LKT <sub>0</sub> , mgCH <sub>3</sub> COOH/dm <sup>3</sup> (przed procesem stabilizacji beztlenowej)		154	285	423
LKT <sub>max</sub> , mgCH <sub>3</sub> COOH/dm <sup>3</sup> (max wartość LKT uzyskana w ciągu 10 dób prowadzenia procesu stabilizacji beztlenowej)		411	620	1056
ChZT <sub>0</sub> , mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> (przed procesem stabilizacji beztlenowej)		720	1237	2067
ChZT <sub>max</sub> , mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> (max wartość ChZT uzyskana w ciągu 10 dób prowadzenia procesu stabilizacji beztlenowej)		970	1930	3345

### Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły skuteczność działania pola ultradźwiękowego jako czynnika wpływającego na wzrost efektywności procesu stabilizacji beztlenowej osadów nadmiernych, czego dowodem było uzyskanie na etapie fermentacji kwaśnej znacznej intensyfikacji produkcji lotnych kwasów tłuszczowych. Na zwiększenie generowania LKT z osadów wpłynęła kombinacja czynników zachodzących podczas hydrolizy ultradźwiękowej oraz hydrolizy biologicznej. Podanie osadów wstępnej obróbce ultradźwiękowej wpływało na intensyfikację fazy hydrolizy, czego wyrazem był odnotowany wzrost wartości lotnych kwasów tłuszczowych. W ciągu dziesięciu dób prowadzenia procesu fermentacji maksymalne wartości LKT wynosiły dla niekondycjonowanych osadów oraz dla kondycjonowanych polem UD o amplitudzie A = 21,4 i 36,6  $\mu\text{m}$  odpowiednio 411, 620, 1056 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>. Ponadto już na etapie dezintegracji polem UD odnotowano zainicjowanie generowania LKT, których wartość dla osadów surowych wynosiła 154 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>, natomiast dla nadźwiękawianych odpowiednio 285 i 423 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>.

### Wnioski

1. Nadźwiękawianie wpłynęło na zwiększenie stopnia dezintegracji osadów nadmiernych. Zwiększenie amplitudy drgań oraz czasu nadźwiękawiania powodowało wzrost stężenia substancji organicznych (ChZT) w cieczy nadosadowej.
2. W wyniku zachodzących procesów sonochemicznych prowadzących do lizy komórek mikroorganizmów odnotowano podczas procesu kondycjonowania polem ultradźwiękowym wraz z wydłużeniem czasu sonifikacji i zwiększeniem amplitudy drgań znaczny przyrost wartości lotnych kwasów tłuszczowych.

3. Poddanie osadów nadmiernych, przed procesem stabilizacji beztlenowej, procesowi nadźwiękawiania wpłynęło na zwiększenie podatności substancji organicznych na biochemiczny rozkład oraz przyczyniło się do intensyfikacji procesu hydrolizy, tj. wzrostu wartości i szybkości produkcji lotnych kwasów tłuszczowych.
4. Za najkorzystniejszą amplitudę drgań uznano amplitudę  $A = 36,6 \mu\text{m}$  dla czasu ekspozycji 300 s. Dla wybranej amplitudy drgań pola UD uzyskano około 5-krotny przyrost ChZT oraz około 6-krotny przyrost wartości LKT w porównaniu do wartości tych wskaźników w cieczy nadosadowej osadów surowych.
5. W procesie fermentacji osadów nadmiernych kondycjonowanych polem UD o amplitudzie drgań  $36,6 \mu\text{m}$  uzyskano w ciągu 10 dni procesu około 8-krotny przyrost LKT w porównaniu z początkową wartością LKT, oznaczoną w cieczy nadosadowej nienadźwiękawianych osadów nadmiernych. Natomiast w porównaniu z procesem fermentacji osadów niepreparowanych, w odniesieniu do wartości maksymalnej LKT odnotowanej podczas 10 dób procesu, uzyskano około 2,5-krotny przyrost LKT.

*Badania przeprowadzono w ramach BW-401/202/07.*

## Literatura

- [1] Wybrane procesy jednostkowe w inżynierii środowiska, praca zbiorowa pod redakcją M. Janosz-Rajczyk, Wydawnictwa Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.
- [2] Biotechnologia ścieków, praca zbiorowa pod redakcją K. Mikscha, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
- [3] Bień J., Matysiak B., Wystalska K., Stabilizacja i odwadnianie osadów ściekowych, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
- [4] Buraczewski G., Fermentacja metanowa, PWN, Warszawa 1989.
- [5] Graczyk M., Sadecka Z., Persystencja i toksyczność wybranych insektycydów w warunkach fermentacji metanowej, Seria Monografie nr 66, Wyd. WSI, Zielona Góra 1993.
- [6] Hartmann L., Biologiczne oczyszczanie ścieków, Wydawnictwo Instalator Polski, Warszawa 1996.
- [7] Elpiner I.E., Ultradźwięki, działanie fizykochemiczne i biologiczne, PWN, Warszawa 1968.
- [8] Tiehm A., Nikel K., Zellhorn M., Neis U., Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization, *Water Res.* 2001, 35(8), 2003-2009.
- [9] Tiehm A., Nickel K., Neis U., The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge, *Wat. Sci. Technol.* 1997, 36(11), 121-128.
- [10] Kucharski B., Zastosowania ultradźwiękowej dezintegracji osadu czynnego nadmiernego, XIV Konferencja Naukowo-Techniczna Aktualne problemy gospodarki wodno-ściekowej, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa-Ustroń 2004, 248-257.
- [11] Gonze E., Pillot S., Valette E., Gonthier Y., Bernie A., Ultrasonic treatment of an aerobic activated sludge in a batch reactor, *Chem. Eng. Process* 2003, 42, 965-975.
- [12] Tatsuo S., Kudo K., Nasu Y., Anaerobic waste activated sludge digestion - a bioconversion mechanism and kinetic model, *Biotechnol. Bioeng.* 1993, 41, 1082-1091.
- [13] Jorand F., Zartarian F., Thomas F., Block J.C., Bottero J.Y., Villemin G., Urbain V., Manem J., Chemical and structural (2D) linkage between bacteria within activated sludge flocks, *Water Res.* 1995, 29, 1639-1647.
- [14] Ying-Chin Chiu, Cheng-Nan Chang, Shwu-Juan Huang, Chao A., Effect of ultrasonic and alkaline pretreatment on WAS characterization, *J. Chinese Inst. Env. Eng.* 1997, 7(1), 25-33.
- [15] Materiały informacyjne Konieczpolskich Zakładów Płyt Piłśniowych KZPP SA.

### The Impact of Ultrasonic Hydrolysis on the VFA Generation in the Acid Fermentation of Excess Sludge

Sewage sludge conditioning with ultrasonic field (UF) impacts on the increase of its disintegration degree. In the first part of conditioning process the mechanical dispersion of sewage solid phase was observed as well as the sonochemical reactions which caused the lysis of microbes cells. As the result of the increase of sludge biochemical susceptibility in the anaerobic conditions the intensification of volatile fatty acid (VFA) increase in the hydrolytic phase of fermentation process is observed. VFA content in sludge liquid is the essential effect of stabilization process. VFA concentration determines the intensity of biogas generation.

The aim of investigation was the analysis of the influence of excess sludge conditioning on VFA generation in the sonolysis process, as well as in the biological hydrolysis process which is the first phase of anaerobic stabilization process. The mixture of excess sludge (90%) from Koniecpolskie Zakłady Płyt Piłśniowych and digested sludge (10%), used as *inoculum* from WWTP in Częstochowa was tested in fermentation process. The investigations were conducted in laboratory bulbs, being models of fermentation chambers and in the mesophilic temperature regime of static conditions.

As the result of hydrolysis during the conditioning process the essential increase of Chemical Oxygen Demand (COD) and VFA values in the sludge liquid was observed. In the case of the lowest value of UF amplitude (15.3  $\mu\text{m}$ ) and exposition time 240 s double increase of VFA, comparing to untreated sludge, was observed. For the most advantageous value of amplitude (36.6  $\mu\text{m}$ ) and exposition time of 300 s 6 - times increase of VFA was obtained. During acid fermentation of excess sludge, conditioned with ultrasonic field amplitude of 21 and 36.6  $\mu\text{m}$  and at time of sonification respectively 360 s and 300 s it was obtained, in comparing to the VFA maximum value determined through 10-day process, about 1.5 and 2.5 times increase of VFA.

**Keywords:** excess sludge, ultrasonic field (UF), Volatile Fatty Acid (VFA), COD, acid fermentation