

Mariusz BARAŃSKI, Iwona ZAWIEJA

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

Wpływ termicznej hydrolizy na zmiany struktury osadów nadmiernych poddanych stabilizacji beztlenowej

Zastosowanie termicznej obróbki osadów przed procesem mezofilowej stabilizacji beztlenowej wpływa na zwiększenie podatności osadów na proces biochemicznego rozkładu w warunkach beztlenowych. W wyniku kondycjonowania osadów uzyskano wyższy stopień dezintegracji osadów poddanych działaniu podwyższonej temperatury w odniesieniu do stopnia dyspersji surowych osadów nadmiernych. W wodzie nadosadowej modyfikowanych termicznie osadów zaobserwowano wzrost wartości stężenia substancji organicznych w formie rozpuszczonej wyrażony przyrostem wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) oraz lotnych kwasów tłuszczowych (LKT). Celem przeprowadzonych badań, mających charakter obserwacji mikroskopowych, było zobrazowanie oraz ocena zmian zachodzących w strukturze osadów nadmiernych podczas termicznej modyfikacji osadów oraz w kolejnych 10 dobach procesu stabilizacji beztlenowej. Substratem badań był nadmierny osad czynny pochodzący z Centralnej Oczyszczalni Ścieków P.S.W. „WARTA” w Częstochowie. W celu zainicjowania procesu stabilizacji osad nadmierny zaszczerpiono osadem przefermentowanym, stanowiącym 10% mieszaniny badawczej. Badania przeprowadzono dla Mieszaniny I (osad nadmierny + osad przefermentowany) oraz Mieszaniny II (osad nadmierny kondycjonowany termicznie w temp. 70°C przez 1,5 h + osad przefermentowany).

Słowa kluczowe: osad nadmierny, struktura osadów, chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), termiczne kondycjonowanie, stabilizacja beztlenowa

Wprowadzenie

Badania dotyczące zmiany struktury osadów umożliwiają ocenę efektywności procesów technologicznych utylizacji osadów, ułatwiają ich modelowanie, przyczyniając się do optymalizacji przebiegu procesów. Osad czynny stanowi złożony układ biologiczny, który z makroskopowego punktu widzenia ma wygląd zawiesziny granulowanej bądź kłaczkowatej. Podstawową jednostką strukturalno-fizjologiczną jest kłaczek stanowiący rodzaj aglomeratu, w który łączą się mikroorganizmy obecne w osadzie czynnym [1, 2]. Badania mikroskopowe ujawniają drobnodyspersyjny charakter struktury kłaczkowatej oraz określają wielkość cząstek ziarnistych wbudowanych w tę strukturę. Właściwości struktury osadów powstających w procesach oczyszczania ścieków zależą od składu ścieków, od stosowanych metod i reagentów oraz od sposobu eksploatacji urządzeń, w których te osady powstają [3]. Obserwacje mikroskopowe dają możliwość ustalenia rozmiarów aglomeratów tworzonych przez mikroorganizmy. Wielkości te bowiem stano-

wią istotne informacje o stanie osadu, gdyż mogą służyć wnioskowaniu m.in. o mechanizmach rozwoju mikroorganizmów i ich zapotrzebowaniu na tlen, np. małe kłaczkę (mniejsze niż 100 μm) mogą być efektem wzrostu dyspersyjnego bakterii, który ma miejsce w fazie wpracowania osadu czynnego. Ponadto zmiany struktury osadów poddanych procesowi stabilizacji beztlenowej pozwalają na ocenę przebiegu procesu w aspekcie podatności osadów na zachodzący w pierwszej fazie stabilizacji proces hydrolizy. Istotnym czynnikiem warunkującym wzrost efektywności procesu stabilizacji osadów jest wzrost stopnia ich dezintegracji. Zastosowanie przed procesem stabilizacji beztlenowej termicznej modyfikacji osadów powoduje wzrost upłynnienia osadów następujący w wyniku dyspersji cząstek osadów oraz roztwarzania takich związków organicznych, jak: białka, tłuszcze, węglowodany. Jak podają Zheng i inni [4] oraz Tanaka i inni [5], w wyniku termicznego kondycjonowania osadów obserwujemy znaczny wzrost podatności osadów nadmiernych na biodegradację, co wpływa na stopień ich przefermentowania oraz intensywność produkcji biogazu.

Celem przeprowadzonych badań, mających charakter obserwacji mikroskopowych, było zilustrowanie zmian zachodzących w strukturze osadów nadmiernych przebiegających podczas termicznej modyfikacji osadów oraz w kolejnych dobach 10-dniowego procesu stabilizacji beztlenowej. Dla potwierdzenia odnotowanych zmian struktury preparowanych termicznie osadów oznaczono w ich masie zawartość substancji organicznych i mineralnych oraz określono zmiany wartości ChZT w wodzie nadosadowej badanych próbek osadów, wskaźnika będącego bezpośrednim wyrazem wzrostu stopnia dezintegracji osadów. W pierwszym etapie badań osady poddano termicznej modyfikacji w temp. 70°C przez 1,5 h w łaźni wodnej. W badaniach wstępnych proponowany czas kondycjonowania został uznany za najkorzystniejszy dla danej temperatury. Natomiast w kolejnym etapie przeprowadzono proces 10-dobowej stabilizacji beztlenowej w mezofilowym reżimie temperatur w kolbach laboratoryjnych stanowiących komory fermentacyjne.

Część doświadczalna

Metodyka badań

Zarówno w dniu rozpoczęcia procesu (dzień 0), jak również dla każdej następnej doby w trakcie trwania procesu oznaczono wartości suchej masy, suchej masy organicznej, suchej masy mineralnej [6] oraz chemicznego zapotrzebowania tlenu metodą dwuchromianową przy użyciu spektrofotometru firmy HACH 2100N IS. Ponadto wykonano preparaty mikroskopowe w celu zaobserwowania zmian w strukturze osadów. Do obserwacji struktury osadów posłużył mikroskop Olympus BX 41 z oprzyrządowaniem do wykonywania zdjęć. Obserwacje prowadzono, stosując 10-krotne powiększenie. Proces 10-dobowej fermentacji kwaśnej prowadzono w kolbach laboratoryjnych ($V = 0,5 \text{ dm}^3$), stanowiących komory fermentacyjne, które zamknięto szklanym korkiem wyposażonym w rurkę fermentacyjną i umieszczono w cieplarni w temperaturze 37°C. Zawartość kolb mieszano dwu-

krotnie w ciągu doby. W celu oceny efektywności procesu stabilizacji beztlenowej, po 10 dobach procesu, określono zgodnie z poniższym równaniem stopień przefermentowania osadów (S) [7]:

$$S = \frac{(c - d)}{c} \cdot 100\%$$

gdzie:

S - stopień przefermentowania osadów, %,

c - zawartość substancji organicznych w osadach przed procesem fermentacji, g/dm³,

d - zawartość substancji organicznych w osadach po procesie fermentacji, g/dm³.

Substrat badań

Substratem badań był nadmierny osad czynny oraz osad przefermentowany, pełniący w przypadku prowadzonego procesu stabilizacji rolę materiału zaszczipiającego. Osad nadmierny pobrano z rurociągu tłoczego, transportującego osad do zagęszczacza mechanicznego. Osad przefermentowany, który pełnił rolę inokulum, pobrano z rurociągu transportującego osad z WKF_z do WKF_o. Osady pochodziły z Centralnej Oczyszczalni Ścieków P.S.W. „WARTA” Częstochowa.

W pierwszym etapie badań procesowi termicznej modyfikacji poddano osad nadmierny, który w kolejnym etapie badań zmieszano z osadem przefermentowanym w stosunku objętościowym 10:1. 10-dobowej stabilizacji beztlenowej poddano następujące mieszaniny, tj.:

- Mieszanina I (surowy osad nadmierny + osad przefermentowany),
- Mieszanina II (osad nadmierny kondycjonowany termicznie w temp. 70°C przez 1,5 h + osad przefermentowany)

Wyniki badań i ich omówienie

Wstępna obróbka termiczna osadów przed procesem fermentacji miała na celu dezintegrację cząstek osadu, zniszczenie mikroorganizmów osadu nadmiernego oraz uwolnienie zawartych w nich substancji organicznych i enzymów. Wartość początkowa ChZT wody osadowej dla surowych osadów nadmiernych wynosiła 160 mgO₂/dm³ (tab. 1), natomiast w przypadku osadów kondycjonowanych termicznie wskaźnik ChZT osiągnął wartość 1150 mgO₂/dm³ - Mieszanina II (tab. 2). Zastosowanie metody termicznej dezintegracji powodowało dla Mieszaniny II ok. 7-krotny przyrost wartości ChZT wody osadowej preparowanych osadów, w porównaniu z wartością ChZT wody osadowej surowych osadów nadmiernych. Natomiast w 10 dobie prowadzonego procesu stabilizacji wartość ChZT wyniosła dla Mieszaniny I 145 mgO₂/dm³ (tab. 1) oraz odpowiednio dla Mieszaniny II 350 mgO₂/dm³ (tab. 2). W przypadku osadów surowych wartość maksymalną parametru ChZT uzyskano w 2 dobie procesu i wyniosła ona 460 mgO₂/dm³, w przy-

padku osadów preparowanych termicznie w 2 dobie ta wartość wyniosła 1280 mgO₂/dm³. Stopień przefermentowania osadów osiągnął wartość 22% dla surowych osadów nadmiernych oraz 40% w przypadku osadów kondycjonowanych termicznie (Mieszanina II).

Analizując zmiany struktury osadów nadmiernych poddanych termicznej modyfikacji w porównaniu ze strukturą surowych osadów nadmiernych (Mieszanina I), zaobserwowano na etapie obróbki (przed procesem stabilizacji) zainicjowanie procesu hydrolizy termicznej, wpływającej na zwiększenie przestrzeni fazy ciekłej z jednoczesnym efektem dyspersji cząstek osadów (Mieszanina II), doba 0 (rys. 1b). W kolejnych dobach procesu stabilizacji beztlenowej dla badanych mieszanin odnotowano zachodzące w wyniku hydrolizy biologicznej stopniowe upłynnienie cząstek osadów (rys. 2a, b). Analizując zmiany struktury osadów kondycjonowanych termicznie (Mieszanina II), zaobserwowano w odniesieniu do zmian struktury surowych osadów nadmiernych (Mieszanina I) w kolejnych dobach stabilizacji (rys. rys. 2a, b oraz 3a, b) wzrost upłynnienia cząstek osadów, co potwierdza prawidłowość zachodzących przemian fizyczno-chemicznych oraz biologicznych, prowadzących do wygenerowania lotnych kwasów tłuszczowych i ich dalszego wykorzystania.

Tabela 1

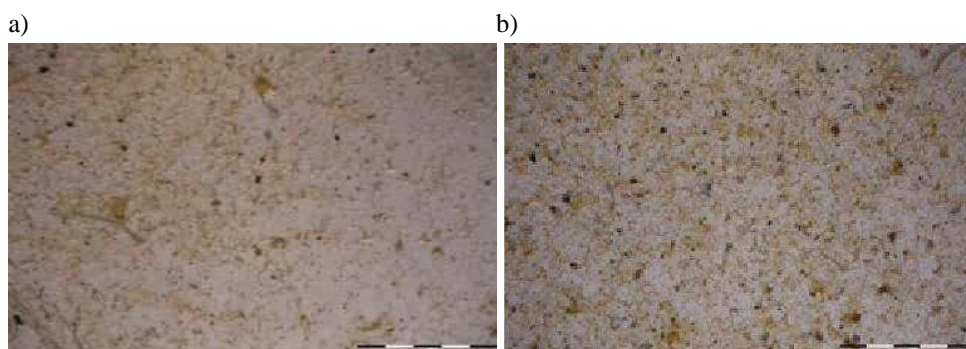
Zmiany wartości wybranych parametrów fizyczno-chemicznych oraz struktury surowych osadów nadmiernych, poddanych procesowi stabilizacji beztlenowej

Parametr/Jednostka	Czas fermentacji metanowej, d										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sucha masa g/dm ³	9,2	8,6	8,5	8,2	8,1	8	7,8	7,6	7,4	7,7	7,4
Sucha masa org. g/dm ³	7,65	7,24	6,88	6,62	6,54	6,3	6	5,9	5,9	6	5,71
Sucha masa min. g/dm ³	1,55	1,36	1,62	1,58	1,56	1,7	1,8	1,7	1,5	1,7	1,69
ChZT mgO ₂ /dm ³	160	320	460	350	220	180	170	190	155	150	145

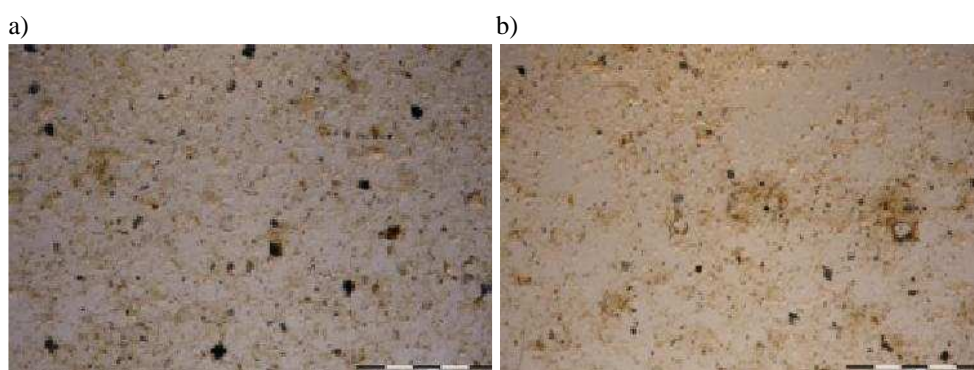
Tabela 2

Zmiany wartości wybranych parametrów fizyczno-chemicznych oraz struktury kondycjonowanych termicznie w temp. 70°C przez 1,5 h osadów nadmiernych, poddanych procesowi stabilizacji beztlenowej

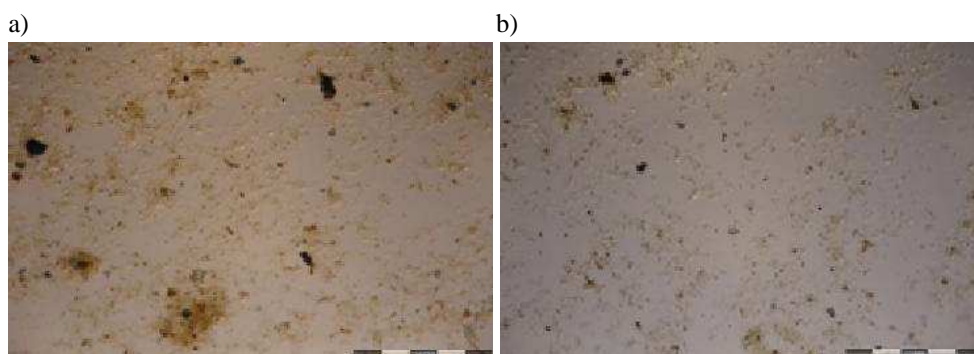
Parametr/Jednostka	Czas fermentacji metanowej, d										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sucha masa g/dm ³	11	10,2	9,5	9	8,4	7,8	7,6	7,5	7,4	7,1	6,9
Sucha masa org. g/dm ³	8,15	7,23	6,78	6,62	6,36	5,96	5,85	5,64	5,37	5,16	4,93
Sucha masa min. g/dm ³	2,85	2,97	2,72	2,38	2,04	1,84	1,75	1,86	2,03	1,94	1,97
ChZT mgO ₂ /dm ³	1150	1230	1280	1100	850	600	530	490	390	380	350



Rys. 1. Struktura: a) osadów surowych, b) osadów kondycjonowanych termicznie



Rys. 2. Struktura: a) osadów surowych zaobserwowana w 3 dobie procesu stabilizacji beztlenowej, b) osadów kondycjonowanych termicznie zaobserwowana w 3 dobie procesu stabilizacji beztlenowej



Rys. 3. Struktura: a) osadów surowych zaobserwowana w 10 dobie procesu stabilizacji beztlenowej, b) osadów kondycjonowanych termicznie zaobserwowana w 10 dobie procesu stabilizacji beztlenowej

Podsumowanie i wnioski

Zmiany struktury osadów nadmiernych poddanych termicznej modyfikacji są wynikiem zwiększenia stopnia ich dezintegracji, wzrastającego wraz z wydłuże-

niem czasu kondycjonowania oraz wzrostem wartości temperatury. Zjawisku dyspersji cząstek fazy stałej osadów towarzyszy jednocześnie zmniejszenie przestrzeni fazy ciekłej. Na skutek zwiększenia podatności na biodegradację kondycjonowanych osadów nadmiernych nastąpił w kolejnych dobach prowadzenia procesu stabilizacji szybszy spadek zawartości substancji organicznych. Wzrost efektywności procesu stabilizacji beztlenowej dezintegrowanych termicznie osadów nadmiernych potwierdził zachodzące w wyniku termicznej obróbki zmiany w ich strukturze. Fizyczna modyfikacja fazy stałej osadów wpłynęła na wzrost stężenia substancji organicznych w formie rozpuszczonej w cieczy nadosadowej badanych próbek osadów, wyrażony wartością ChZT.

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- W kolejnych dobach prowadzonego procesu stabilizacji beztlenowej kondycjonowanych termicznie osadów nadmiernych, w odniesieniu do stabilizacji beztlenowej osadów surowych, zaobserwowano znaczne zwiększenie się stref fazy ciekłej z jednoczesnym zmniejszeniem skupisk cząstek osadów. Stwierdzono, iż zainicjowana na etapie kondycjonowania hydroliza termiczna osadów wpłynęła na zwiększenie efektywności hydrolizy biologicznej stanowiącej pierwszą fazę stabilizacji beztlenowej.
- W przypadku stabilizacji osadów surowych oraz kondycjonowanych w temp. 70°C przez 1,5 h uzyskano stopień przefermentowania wynoszący odpowiednio 22 oraz 40%. Dla osadów poddanych termicznej modyfikacji odnotowano około 2-krotny spadek zawartości suchej masy w porównaniu z surowymi osadami nadmiernymi.
- Przed procesem stabilizacji beztlenowej wartość wskaźnika ChZT w cieczy nadosadowej kondycjonowanych osadów nadmiernych wynosiła 1150 mgO₂/dm³, natomiast dla osadów niekondycjonowanych jedynie 160 mgO₂/dm³. Dla osadów modyfikowanych termicznie odnotowano ok. 7-krotny przyrost wartości ChZT w odniesieniu do wartości ChZT osadów surowych.

Źródło finansowania: BW-401/202/07/P i BS 401/301/04/R.

Literatura

- [1] Eikelboom D.H., Buijsen H.J.J. van, Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 1999.
- [2] Tal-Figiel B., Gabriela J., Analiza zmian struktury osadu czynnego pod wpływem fal ultradźwiękowych i aeracji, Zeszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej w Krakowie 2005, nr 685, 151-161.
- [3] Florkiewicz A., Krajewski P., Leszczyńska M., Sozański M.M., Technologia usuwania i unieszkodliwiania osadów z uzdatniania wody, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1999.
- [4] Zheng J., Graff R.A., Fillos J., Rinard I., Incorporation of rapid thermal conditioning into a wastewater treatment plant, Fuel Processing Technology 1998, 56, 183-200.
- [5] Tanaka S., Kobayashi T., Kamiyama K., Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge, J. Wat. Sci. Technol. 1997, 35, 8, 209-215.
- [6] Oznaczenia suchej masy, suchej masy organicznej, suchej masy mineralnej wg PN-EN-12879, Wydawnictwo Normalizacyjne, Warszawa.

- [7] Poradnik gospodarowania odpadami, praca zbiorowa pod red. K. Skalmowskiego, Dashofer Holding Ltd. & Wyd. Verlag Dashofer Sp. z o.o., Warszawa 1998.

Influence of Thermal Hydrolysis on the Excess Sludge Structure during Anaerobic Stabilization

Application of sludge thermal treatment before the mesophilic anaerobic stabilization process influenced on the increase of sludge susceptibility to biochemical decomposition in anaerobic conditions. In the result of thermal pretreatment the higher disintegration degree of sludge submitted to temperature action, in comparison to dispersion degree of raw excess sludge was observed. In the liquid phase of the sludge pretreated by the mentioned method, the increasing of concentration value of organic substances in soluble form was noticed. It was expressed by the increase of chemical oxygen demand (COD) value. The purpose of the microscope observation study was the estimation of the sludge structure changes during thermal modification as well as during successive days of 10 days' anaerobic stabilization process.

The subject of the tests was excess active sludge coming from the waste water treatment plant P.S.W. „WARTA” in Czestochowa. The tests were conducted on a mixture of excessive and digested sewage that was subjected to mesophilic methane fermentation. The Mixture I (raw excess sludge + digested sludge) and the Mixture II (thermal pretreatment excess sludge at the temp 70°C through the period of 1.5 h + digested sludge) were submitted to the research.

Keywords: excess sludge, sludge structure, chemical oxygen demand (COD), thermal pretreatment, anaerobic stabilization