

Zuzanna CHŁAD¹, Klaudiusz GRÜBEL¹, Stanisław WACŁAWEK²
i Lucyna PRZYWARA¹

WPŁYW NADSIARCZANU I MONONADSIARCZANU NA WŁASNOŚCI FIZYKO-CHEMICZNE OSADU CZYNNEGO

IMPACT OF PERSULFATE AND MONOPERSULFATE ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE ACTIVATED SLUDGE

Abstrakt: Ze względu na wzrastającą ilość osadów ściekowych wymagających zagospodarowania nieustannie poszukuje się nowych metod pozwalających na ich lepsze kondycjonowanie. Do takich metod należy zaliczyć różnego rodzaju sposoby dezintegracji osadów. W podjętych badaniach starano się określić wpływ chemicznej dezintegracji przy pomocy termicznie aktywowanego nadsiarczanu sodu (PDS) i mononadsiarczanu potasu (MPS) na wybrane własności sedymentacyjne i fizykochemiczne osadu ściekowego. W badaniach użyto dawek reagentów PDS i MPS: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 i 1% objętościowych, które aktywowano termicznie w temperaturze 60 i 80°C przez 30 minut. Wpływ analizowanych substancji na osad czynny starano się wykazać na podstawie zmian wybranych parametrów, takich jak: mętność, uwolniona/rozpuszczona materia organiczna (wyrażone jako rChZT), indeks objętościowy osadu (I.O.O.) i indeks gęstości osadu (I.G.O.). Pod wpływem działania PDS i MPS mętność cieczy nadosadowej zmalała odpowiednio o 90 i 85%. Wraz ze wzrostem dawki reagentów zaobserwowano wzrost wartości rChZT, będącego wskaźnikiem uwolnionej w trakcie dezintegracji materii organicznej. Wartość rChZT w cieczy nadosadowej przy zastosowaniu PDS i MPS wzrosła odpowiednio o 41 i 77%. Zaobserwowano również zmniejszenie indeksu objętościowego osadu (I.O.O.) przy zastosowaniu temperatury aktywowania substancji dezintegrujących równej 80°C oraz dawce tych substancji równej 1%. W przypadku MPS wartość indeksu objętościowego zmniejszyła się z 37,80 do 16,29 cm³/g po 30 minutach sedymentacji. Natomiast dla PDS nastąpił spadek wartości z 39,49 do 24,66 cm³/g w tym samym czasie.

Słowa kluczowe: mononadsiarczan potasu (MPS), nadsiarczan sodu (PDS), chemiczna dezintegracja, rozpuszczone chemiczne zapotrzebowanie tlenu (rChZT), indeks objętościowy osadu (I.O.O.)

Wstęp

Obecnie budowane i pracujące oczyszczalnie ścieków wykorzystują wysokoefektywne metody biologicznego oczyszczania ścieków, w których często usuwanie związków biogenych jest wspomagane dodatkowo przez metody chemiczne. Powoduje to gromadzenie się bardzo dużych ilości osadów ściekowych [1, 2]. Dotychczas nie wymyślono jeszcze bezosadowej technologii oczyszczania ścieków, która pozwoliłaby na usunięcie osadów ze środowiska. Ilość osadów ściekowych wzrasta ze skutecznością oczyszczania ścieków oraz uzależniona jest od zaawansowania stosowanej metody oczyszczania [3].

Kondycjonowanie osadów pozwala na usunięcie z nich wody podczas procesów odwadniania i zagęszczania, których celem jest zmniejszenie objętości osadów ściekowych [4]. Do procesów kondycjonowania można zaliczyć metody dezintegracji, które polegają na wprowadzeniu do osadów ściekowych energii niszczącej ich strukturę, a także zabijającej

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

² Instytut Nanomateriałów, Zaawansowanych Technologii i Innowacji, Politechnika w Libercu, ul. Studentska 1402/2, 461 17 Liberec 1, Republika Czeska, tel. +420 485 353 006, email: stanislaw.waclawek@tul.cz

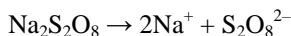
* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

mikroorganizmy [5]. Korzyściami wynikającymi z dezintegracji osadu jest zmniejszenie ilości osadów oraz wzrost ilości pozyskiwanego biogazu [6, 7].

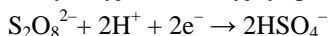
Jedną z możliwości dezintegracji osadów jest zastosowanie metod chemicznych wykorzystujących do tego celu wybrane odczynniki chemiczne. Większość badań nad zastosowaniem tego rodzaju dezintegracji osadu, szczególnie dla stosowanych małych dawek odczynników alkalinizujących/acidyfikujących, wykazała pozytywny wpływ na jakość osadów, wzrost produkcji biogazu w trakcie procesu fermentacji z udziałem tak kondycjonowanych osadów oraz obniżenie zawartości materii organicznej w suchej masie osadu przefermentowanego [8-11].

Do odczynników chemicznych, które dają korzystne efekty przy zastosowaniu w technologii osadu czynnego, zalicza się mononadsiarczan potasu (MPS, nazwa handlowa Oxone, $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) lub nadsiarczan sodu (PDS, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Nową koncepcją jest wykorzystanie tych substancji i ich aktywacja podwyższoną temperaturą w celu uwolnienia silnego utleniacza. Prowadzone badania [12] potwierdziły możliwość zastosowania i wykorzystania tej metody do skutecznej dezintegracji osadu czynnego.

PDS jest solą dysocjującą w fazie ciekłej do sodu i anionów nadsiarczanowych, które są mocnym i stabilnym utleniaczem [12]:



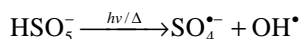
Anion nadsiarczanu jest jednym z najsilniejszych środków utleniających, który może znaleźć zastosowanie w procesach kondycjonowania osadów oraz szeroko pojętych procesów remediacji. Potencjał oksydacyjno-redukcyjny (potencjał redoks) dla reakcji:



wynosi 2,01 V i jest wyższy niż dla nadtlenu wodoru (1,8 V), ale niższy niż dla ozonu (2,2 V). Oprócz bezpośredniego utleniania nadsiarczan sodowy może ulec przekształceniu do rodników siarczanowych i rodników hydroksylowych, w ten sposób dostarcza wolnych rodników podczas reakcji. Mechanizm jest podobny do reakcji (tzw. reakcja Fentona) otrzymywania rodników hydroksylowych (OH^\bullet): $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{czynniki} \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + (\text{SO}_4^{\bullet-} \text{ lub } \text{SO}_4^{2-})$ [12]. Rodnik siarczanowy jest jednym z najsilniejszych utleniaczy o potencjale redoks, który szacuje się na 2,6 V, podobny do rodnika hydroksylowego (2,7 V) [12].

Podobnie MPS jest dobrym źródłem silnego utleniacza mononadsiarczanu (HSO_5^-), który może być później rozłożony do rodników hydroksylowych i siarczanowych. Możliwość tworzenia rodników siarczanowych przyczynia się do zastosowania tej substancji w wielu gałęziach przemysłu, gdzie może być wprowadzony do usuwania zanieczyszczeń i remediacji środowiska. MPS jako źródło rodników siarczanowych może być również stosowany w procesie dezintegracji osadu ściekowego. Wolne rodniki siarczanowe powodują proces utleniania i mogą być wykorzystywane do jednoczesnego usuwania zanieczyszczeń organicznych oraz związków amoniaku wyflukiwanych ze składowisk odpadów. Ponadto mają wysoką sprawność usuwania halogenowych (związków organicznych) zanieczyszczeń. Szybkie niszczenie zanieczyszczeń organicznych przez $\text{SO}_4^{\bullet-}$ zyskało duże zainteresowanie wśród praktyków jako potencjalne metody in-situ w remediacji zanieczyszczeń. W stosunku do OH^\bullet rodniki $\text{SO}_4^{\bullet-}$ wykazują większy potencjał redukcyjny przy obojętnym pH, są bardziej selektywne do utleniania zanieczyszczeń poprzez transfer elektronu [12].

Huie i in. [13] udowodnili, że jednym z głównych mechanizmów zwiększenia reaktywności nadsiarczanu jest aktywacja termiczna, co powoduje tworzenie rodników siarczanowych ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). Również Wang i Chu [14] dowiedli, że mononadsiarczan można łatwo przekształcić do wysoce reaktywnych rodników przez rozerwanie wiązań O-O mononadsiarczanu HSO_5^- podczas termolizy lub fotolizy:



Dlatego też celem prowadzonych badań było określenie wpływu chemicznej dezintegracji przy pomocy termicznie aktywowanego nadsiarczanu sodu i mononadsiarczanu potasu na wybrane własności sedymentacyjne i fizykochemiczne osadu ściekowego.

Materiał i metodyka

Materiałem badawczym był osad czynny nadmierny recykulowany o stężeniu suchej masy - średnio - $10,58 \text{ g/dm}^3$, pochodzący z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na terenie województwa śląskiego, stosującej zintegrowany system biologicznego usuwania związków organicznych, fosforu i azotu (EBNR) ze ścieków. Usuwanie związków biogenych ze ścieków zachodzi z wykorzystaniem sektorów beztlenowych, anoksydacyjnych i tlenowych. Oczyszczalnia została zaprojektowana dla przepływu ścieków $120\,000 \text{ m}^3/\text{d}$. Natężenie dopływu ścieków do tej oczyszczalni wynosi około $90\,000 \text{ m}^3/\text{d}$, czas zatrzymania ścieków jest ok. 14-dniowy, a stężenie substancji zawieszonych w bioreaktorze znajduje się w przedziale $4,32\text{-}4,64 \text{ g/dm}^3$.

Chemiczna dezintegracja

Podczas badań laboratoryjnych przeprowadzonych na materiale badawczym zostały wykorzystane silne utleniacze: nadsiarczan sodu (PDS) i mononadsiarczan potasowy (MPS) do dezintegracji osadu ściekowego. W tym celu powyższe substancje zostały użyte w dawkach: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1% wagowych w stosunku do suchej masy osadu i aktywowane w temperaturach 60 i 80°C w czasie 30 minut. Dla każdej dawki odczynnika zostało przeprowadzonych pięć serii badawczych w określonych temperaturach.

Analiza chemiczna

W analizowanych próbkach osadu czynnego, zarówno w kontrolnych, jak i tych poddanych procesowi dezintegracji, oznaczano mętność, chemiczne zapotrzebowanie tlenu (rChZT) zgodnie z metodyką Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [15]. Do oznaczeń został wykorzystany spektrofotometr Dr Lange XION500.

Opadanie osadów obserwowano w cylindrach o pojemności $V = 1000 \text{ cm}^3$ i powierzchni przekroju wynoszącej $F = 26,4 \text{ cm}^2$. W próbkach osadu, na podstawie Tchobanoglousa i in. [16], wykonano obliczenia:

- **Indeksu gęstości osadu** na podstawie wzoru:

$$I.G.O. = \frac{m}{V \cdot 10} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (1)$$

gdzie: m - masa zawieszin ogólnych w próbce [g/dm^3], V - objętość osadu odczytana po 30 minutach sedymentacji próbki o objętości 1000 cm^3 [cm^3/dm^3].

- **Indeksu objętości osadu**, nazywanego również indeksem Mohlmana, na podstawie wzoru:

$$I.O.O. = \frac{1}{I.G.O.} [\text{g}/\text{cm}^3] \quad (2)$$

Wyniki i dyskusja

Wpływ PDS i MPS na barwę oraz mętność cieczy nadosadowej

Pierwszymi badanymi wskaźnikami wyrażającymi wpływ dawek PDS i MPS na osad czynny były barwa i mętność cieczy nadosadowej. Przeprowadzone badania wykazały, że PDS i MPS niezależnie od dawki wpływają na obniżenie wartości mętności i barwy cieczy nadosadowej. Z przeprowadzonych analiz wynika, że najniższe wartości barwy i mętności osiągnięto przy dawce 1% PDS aktywowanym temperaturą 60°C (tab. 1). Barwa w tym przypadku wyniosła 9,94 ABS (dla długości fal 436 nm), przy czym próba kontrolna (0% PDS) miała barwę równą 14,14 ABS.

Tabela 1

Zmiana barwy oraz mętności cieczy nadosadowej w wyniku dozowania PDS i jego aktywacji

Table 1

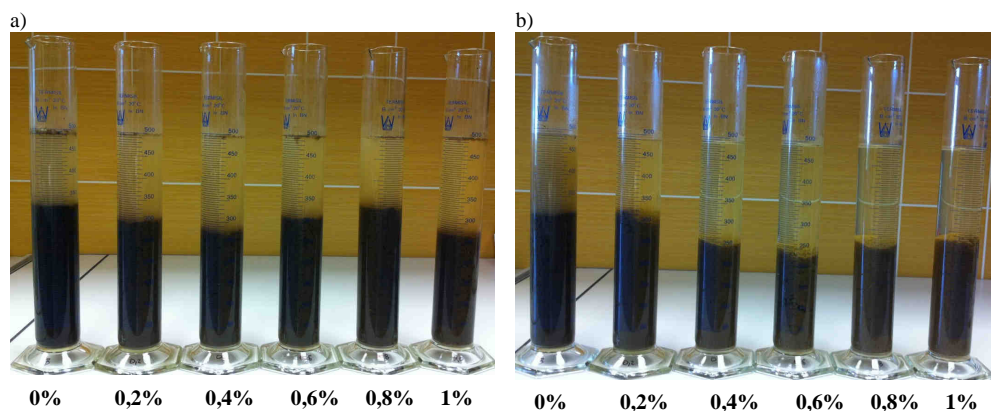
Changes of colour and turbidity of supernatant after addition of PDS and activation by temperature

Dawka [%]	Barwa [ABS] przy długości fali 436 nm		Mętność [FAU]	
	$60^\circ\text{C} + \text{PDS}$	$80^\circ\text{C} + \text{PDS}$	$60^\circ\text{C} + \text{PDS}$	$80^\circ\text{C} + \text{PDS}$
0	$14,14 \pm 0,78$	$17,12 \pm 0,74$	272 ± 15	323 ± 15
0,2	$12,31 \pm 0,56$	$6,24 \pm 0,26$	$213,4 \pm 9,2$	$77,7 \pm 3,9$
0,4	$11,06 \pm 0,44$	$3,87 \pm 0,12$	$183,2 \pm 8,9$	$33,2 \pm 1,3$
0,6	$9,96 \pm 0,34$	$3,23 \pm 0,11$	$162,7 \pm 8,7$	$17,52 \pm 0,65$
0,8	$10,07 \pm 0,38$	$3,06 \pm 0,09$	$168,6 \pm 8,0$	$18,15 \pm 0,69$
1,0	$9,94 \pm 0,36$	$2,84 \pm 0,09$	$161,8 \pm 8,1$	$16,87 \pm 0,58$
Próbka kontrolna (rzeczywista)	$12,52 \pm 0,49$		224 ± 11	

Mętność dla dawki 1% PDS w temperaturze 60°C wyniosła średnio 161,8 FAU, co stanowiło redukcję o 40,1% w stosunku do próby kontrolnej (mętność 271,52 FAU). Zatem zwiększenie dawki nadsiarczanu, a także temperatury spowodowało obniżenie mętności fazy ciekłej osadu i zmianę barwy z jasnożółtej na bezbarwną w obu analizowanych temperaturach aktywacji (rys. 1 i 2). Najprawdopodobniej przyczyną tego było silne oddziaływanie utleniające (rodniki), co wpłynęło na substancje koloidalne oraz zawieszane w cieczy nadosadowej.

Przy aktywacji PDS w wyższej temperaturze (80°C) można było również odnotować bardziej wyraźny wpływ na zmianę barwy i strukturę osadu. Rozmiary kłaczków różniły się w poszczególnych próbach osadu, co wynikało ze zwiększania dawki PDS. Na podstawie tego można wnioskować, iż PDS niszczy błony komórkowe mikroorganizmów budujących

kłaczki oraz same kłaczki, przez co uwalnia wodę związaną, co wpływa na efekt odwadniania i zagęszczania osadu.



Rys. 1. Przebieg sedymentacji osadu czynnego w zależności od dawki PDS i temperatury aktywacji: a) 60°C, b) 80°C

Fig. 1. Sedimentation properties of activated sludge disintegrated by different dose of PDS for analysed activation temperature: a) 60°C, b) 80°C

Dozowanie MPS do osadu czynnego i następnie jego aktywacja spowodowały zmianę barwy i mętności fazy ciekłej osadu. Z przeprowadzonych badań wynika, że najniższe wartości barwy osiąga się przy dawce 0,8% MPS w temperaturze aktywacji 60°C, a najniższe wartości mętności osiąga się przy dawce 1,0% MPS aktywowanym w temperaturze 80°C (tab. 2). Barwa w temperaturze aktywacji 60°C wyniosła 2,72 ABS, a przy temperaturze 80°C 2,61 ABS. Natomiast mętność dla dawki 1% MPS i dwóch analizowanych temperatur aktywacji wyniosła odpowiednio 67,9 i 29,3 FAU. Stanowiło to znaczące obniżenie zarówno barwy, jak i mętności w porównaniu z cieczą nadosadową osadu dezintegrowanego termicznie.

Tabela 2

Zmiana barwy oraz mętności cieczy nadosadowej w wyniku dozowania MPS i jego aktywacji

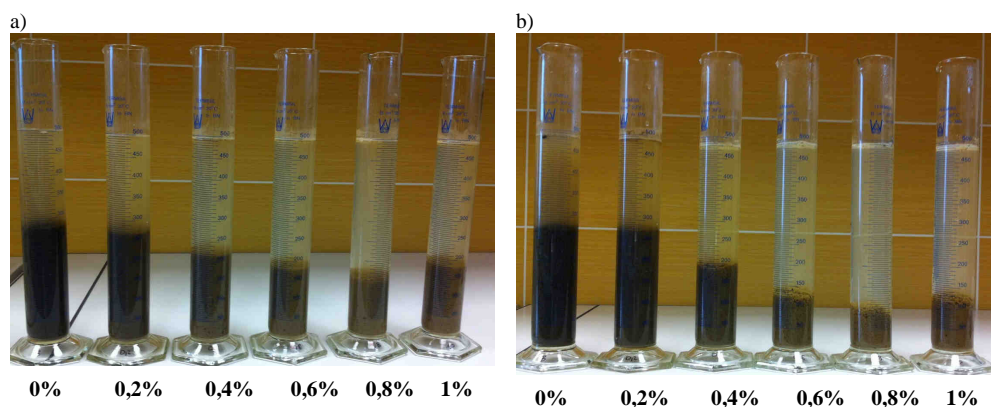
Table 2

Changes of colour and turbidity of supernatant after addition of MPS and activation by temperature

Dawka [%]	Barwa [ABS] przy długości fali 436 nm		Mętność [FAU]	
	60°C + MPS	80°C + MPS	60°C + MPS	80°C + MPS
0	16,21 ± 0,72	14,91 ± 0,62	397 ± 20	443 ± 20
0,2	15,12 ± 0,71	12,92 ± 0,58	382 ± 20	334 ± 17
0,4	4,46 ± 0,15	3,46 ± 0,08	81,5 ± 3,8	71,2 ± 3,3
0,6	4,14 ± 0,13	3,38 ± 0,07	70,1 ± 3,2	50,3 ± 2,4
0,8	2,72 ± 0,08	2,61 ± 0,06	70,9 ± 2,8	36,8 ± 1,6
1,0	4,28 ± 0,11	3,92 ± 0,07	67,9 ± 2,6	29,3 ± 1,3
Próbka kontrolna (rzeczywista)	12,52 ± 0,49		224 ± 11	

Efekty zastosowania dawki 0,8% mononadsiarczanu w obu temperaturach aktywacji są widoczne na rysunku 2. Podobnie jak w przypadku zastosowania PDS również przy doprowadzeniu do osadu czynnego MPS oraz jego aktywowaniu odnotowano zmianę struktury i barwy osadu nadmiernego. Barwa zmieniła się z brązowoczarnej na jasnobrązową.

Na podstawie rysunków 1 i 2 można zauważyć, że zastosowanie MPS i jego aktywacja już przy temperaturze 60°C dała porównywalne efekty do wyników uzyskanych dla PDS aktywowanego w wyższej temperaturze. Można zatem wnioskować, iż MPS jest bardziej reaktywny w odniesieniu do osadu czynnego i bardziej uzasadniony ekonomicznie do stosowania.



Rys. 2. Przebieg sedymentacji osadu czynnego w zależności od dawki MPS i temperatury aktywacji: a) 60°C, b) 80°C

Fig. 2. Sedimentation properties of activated sludge disintegrated by different dose of MPS for analysed activation temperature: a) 60°C, b) 80°C

Wpływ nadsiarczanu i mononadsiarczanu na uwalnianie substancji organicznych (jako rChZT) do cieczy osadowej

Zgodnie z Czaczyk i Myszką [17] oraz Sesay i in. [18] białka i sacharydy obecne w osadach ściekowych są źródłem od 70 do 80% zewnątrzkomórkowego organicznego węgla. Przewaga białek w polimerach zewnątrzkomórkowych (Extracellular Polymeric Substances - EPS) znajdujących się w osadach ściekowych może być wynikiem dużych ilości zewnątrzkomórkowych enzymów w kłaczkach [19]. Podczas dezintegracji osadu zostają uwolnione EPS oraz substancje komórkowe do cieczy nadosadowej, co prowadzi do wzrostu substancji organicznej - co można wyrazić za pomocą rChZT (tab. 3). Chemiczna i termiczna obróbka wstępna (używana osobno lub w połączeniu) osadów ściekowych powoduje zniszczenie struktury kłaczkowatej osadu oraz rozpad mikroorganizmów. W efekcie uzyskuje się wzrost wartości rChZT w fazie ciekłej.

Doprowadzenie PDS i MPS do osadu czynnego spowodowało zmianę - wzrost - wartości rChZT z 94,21 mg/dm³ do 205 i 215 mg/dm³ przy dawce 1%, co świadczy

o znikomym wpływie tych związków stosowanych samodzielnie. Z kolei trzydziestominutowa termiczna dezintegracja kłaczków osadu czynnego spowodowała wzrost rChZT w cieczy nadosadowej z wartości 94,2 mg/dm³ do 664 i 879 mg/dm³ odpowiednio dla temperatury 60 i 80°C. Jak wykazały badania, termiczna aktywacja PDS i MPS spowodowała ich przekształcenie do silnych utleniaczy. Jak podają Sun i in. [20] powstają w ten sposób wolne rodniki hydroksylowe i siarczany. Analizując tabelę 3, można odnotować, iż następuje dalszy wzrost rozpuszczonego ChZT w wyniku aktywacji PDS i MPS. Yang i in. [21] doszli do podobnych wniosków, używając MPS i PDS w celu rozkładu barwnika azowego kwasu pomarańczowego 7. Stwierdzili oni, że MPS potrzebuje wyższej energii aktywacji niż PDS, a ponadto wykazali, iż MPS w odniesieniu do analizowanego barwnika nie jest reaktywny w temperaturze poniżej 70°C.

Tabela 3

Zmiana rChZT w cieczy nadosadowej w wyniku dozowania MPS i PDS i ich aktywacji

Table 3

Changes of SCOD of supernatant after dosage of MPS and PDS and activation by temperature

Dawka [%]	rChZT - chemiczne zapotrzebowanie na tlen; ilość materii organicznej rozpuszczonej w cieczy nadosadowej [mg O ₂ /dm ³]			
	60°C + MPS	80°C + MPS	60°C + PDS	80°C + PDS
0	664 ± 31	879 ± 41	664 ± 30	879 ± 40
0,2	1379 ± 78	1827 ± 92	1253 ± 55	1600 ± 74
0,4	1563 ± 81	1820 ± 91	1314 ± 57	1734 ± 84
0,6	1671 ± 89	2006 ± 99	1361 ± 59	1854 ± 89
0,8	1732 ± 88	2209 ± 103	1418 ± 62	1919 ± 93
1,0	1805 ± 91	2122 ± 102	1447 ± 61	1977 ± 93
Próbka kontrolna (rzeczywista)	94,2 ± 4,8			

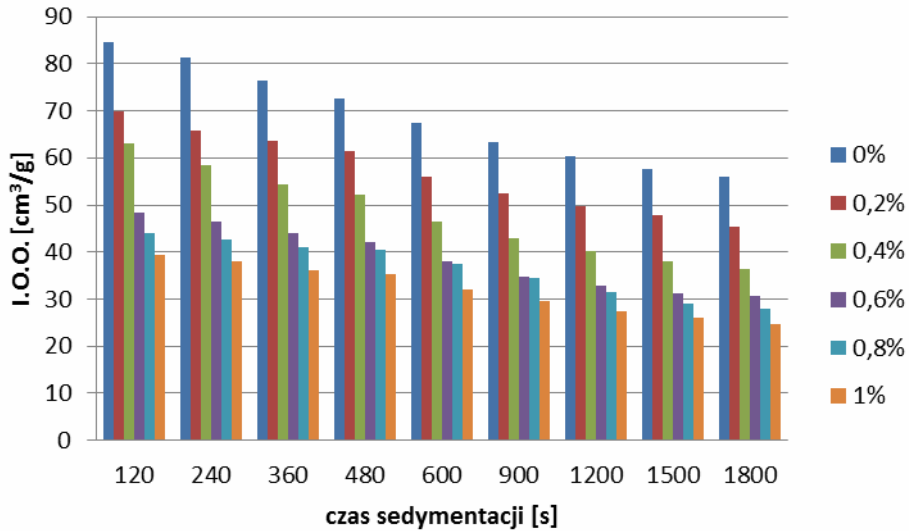
Powodem wyboru w badaniach temperatury aktywacji 60 i 80°C było określenie zmian w reaktywności MPS i PDS w tych zakresach temperatur [12, 22]. Jak wykazano w badaniach, zarówno dla MPS, jak i dla PDS (najwyższych dawek) uzyskuje się uwolnienie materii organicznej i wzrost wartości rChZT odpowiednio do 1805,3 i 1446,6 mg O₂/dm³ dla temperatury 60°C i do 2121 i 1977 mg O₂/dm³ dla temperatury 80°C.

Wyniki wpływu nadsiarczanu i mononadsiarczanu oraz innych temperatur aktywacji na uwalnianie substancji organicznych (określonych przy pomocy rozpuszczonego ChZT - rChZT) zostały również przedstawione we wcześniejszych publikacjach [12, 22].

Wpływ nadsiarczanu i mononadsiarczanu na indeks objętości osadu czynnego

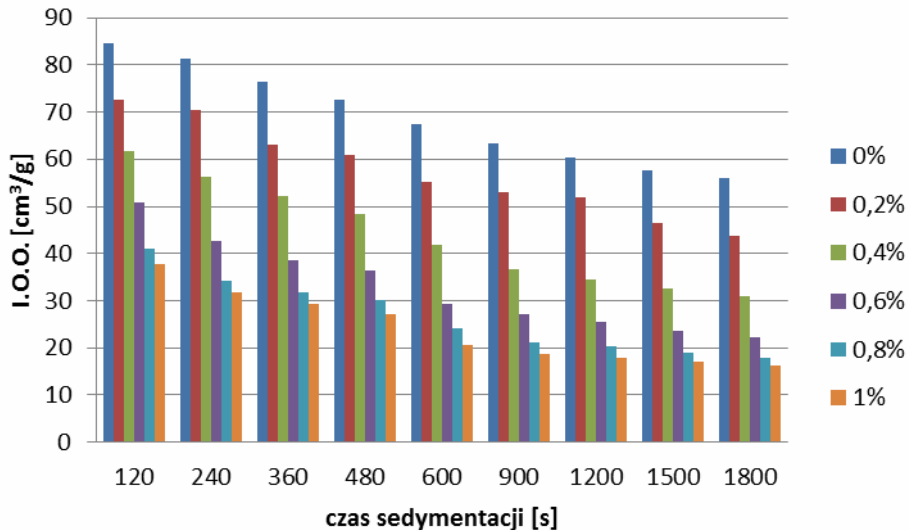
We wcześniejszych publikacjach [12, 22] przedstawione zostały wyniki badań dotyczące zmiany indeksu objętościowego osadu czynnego (I.O.O.) po zastosowaniu dezintegracji chemicznej przy pomocy PDS i MPS aktywowanych w temperaturach 50, 60, 70 i 90°C.

Ze względu na zamieszczenie wyników wpływu aktywowanego PDS i MPS w temperaturze 60 i 90°C we wcześniejszych publikacjach [12, 22] zaprezentowano tylko wyniki badań dotyczące wpływu tych substancji aktywowanych temperaturze 80°C na zmianę I.O.O.



Rys. 3. Zmienność indeksu objętościowego osadu (I.O.O.) wraz z upływem czasu sedymentacji dla poszczególnych dawek nadsiarczanu (PDS) aktywowanego w temperaturze 80°C

Fig. 3. Changes of sludge volume index (SVI) in time of sedimentation for different dose of PDS and temperature 80°C of activation



Rys. 4. Zmienność indeksu objętościowego osadu (I.O.O.) wraz z upływem czasu sedymentacji dla poszczególnych dawek mononadsiarczanu (MPS) aktywowanego w temperaturze 80°C

Fig. 4. Changes of sludge volume index (SVI) in time of sedimentation for different dose of MPS and temperature 80°C of activation

Po przeprowadzeniu procesu dezintegracji osadów przy pomocy analizowanych substancji chemicznych obserwowano ich silny wpływ na właściwości sedymentacyjne badanego osadu. Zmienność wartości I.O.O. w zależności od zastosowanej dawki PDS i MPS w temperaturze 80°C przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

Najniższe wartości indeksu I.O.O. odnotowano przy największej dawce (równej 1%) zarówno dla PDS, jak i MPS aktywowanych w temperaturze 80°C. W przypadku PDS wartość indeksu objętościowego osadu zmniejszyła się z 39 do 25 cm³/g po 30 minutach sedymentacji (rys. 3). Natomiast dla zastosowania MPS wartość I.O.O. zmalała z 38 do 16 cm³/g w tym samym czasie (rys. 4). Równocześnie dla próby kontrolnej indeks zmienił się z wartości 87 do 56 cm³/g po 30 minutach sedymentacji osadu. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż mononadsiarczan działa skuteczniej na zmniejszenie indeksu objętościowego osadu aniżeli nadsiarczan.

Wnioski

1. Badania dotyczące wpływu substancji chemicznych, takich jak: PDS i MPS, aktywowanych w temperaturze 60 i 80°C wykazały, że ich działanie wpływa korzystnie na własności sedymentacyjne i zagęszczanie się osadu czynnego.
2. Dodatkowo spośród wszystkich dawek użytych w badaniach: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 i 1% dla obu substancji najlepsze efekty sedymentacji osadu czynnego uzyskano przy dawce 1% wagowy.
3. Po dodaniu reagentów do osadu wartość rChZT wzrosła dla najwyższej dawki utleniaczy odpowiednio do 1805,3 i 1446,6 mg O₂/dm³ dla temperatury 60°C aktywacji i do 2121,5 i 1977,0 mg O₂/dm³ dla temperatury 80°C aktywacji.
4. Jak wykazano w badaniach, zarówno dla MPS, jak i dla PDS (najwyższych dawek) uzyskuje się uwolnienie materii organicznej i wzrost wartości rChZT
5. Z przeprowadzonych badań wynika, że najwyższa redukcja wartości barwy osiągnięta została dla dawki 0,8% MPS i temperatury aktywacji 60°C, a najwyższa redukcja mętności nastąpiła przy dawce 1,0% MPS aktywowanym w temperaturze 80°C.
6. Pod wpływem substancji MPS przy dawce 1% oraz temperaturze 80°C zaobserwowano zmniejszenie indeksu objętościowego osadu (I.O.O.) z wartości 38 do 16 cm³/g po 30 minutach sedymentacji. Natomiast dla substancji PDS w tych samych warunkach obserwuje się zmniejszenie I.O.O. z wartości 39 do 25 cm³/g w tym samym czasie.
7. Podsumowując i porównując wpływ obu substancji, można stwierdzić, iż mononadsiarczan działa skuteczniej na własności sedymentacyjne i zagęszczanie kłaczków osadu czynnego niż nadsiarczan.

Literatura

- [1] Boruszko D. Przeróbka i unieszkodliwianie osadów ściekowych. Ćwiczenia laboratoryjne. Białystok: Wyd Dydaktyczne Wyzd Budow Inż Środ; 2001.
- [2] Gajkowska-Stefańska L, Guberski S, Gutowski W, Mamak Z, Szperliński Z. Laboratoryjne badania wody ścieków i osadów ściekowych. Część II. Warszawa: Ofic Wyd Politechniki Warszawskiej; 2007.
- [3] Miłsch K, Sikora J. Biotechnologia ścieków. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2010.
- [4] Kamizela T, Ciborowski M. Przegląd Komun. 2013;8:40-42.
- [5] Zielewicz E. Gaz Woda Techn Sanit. 2014;4:138-143.
- [6] Grübel K, Suschka J. Environ Sci Pollut Res Int. 2015;22:7258-70. DOI: 10.1007/s11356-014-3705-y.

- [7] Zielewicz E. Możliwości oceny efektów procesu dezintegracji. W: Zaawansowane technologie biologicznego oczyszczania ścieków komunalnych. Konferencja naukowo-techniczna. Piaseczno: Wyd Seidel-Przywecki Sp. z o.o.; 2010:109-122. <https://koha.tu.koszalin.pl/cgi-bin/koha/opac-detail.pl?biblionumber=58861>.
- [8] Lin JG, Chang CN, Chang SC. *Bioresour Technol.* 1997;62:85-90. DOI: 10.1016/S0960-8524(97)00121-1.
- [9] Lin Y, Wang D, Wu S, Wang Ch. *J Hazard Mater.* 2009;170:366-373. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.086.
- [10] Navia R, Soto M, Vidal G, Bornhardt C, Diez MC. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2002;69:869-876. DOI: 10.1007/s00128-002-0140-4.
- [11] López Torres M, Espinosa Lloréns MC. *Waste Manage.* 2008;28:2229-2234. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.10.006.
- [12] Wacławek S, Grübel K, Chłąd Z, Dudziak M, Černík M. *Chem Pap.* 2015;69:1473-1480. DOI: 10.1515/chempap-2015-0169.
- [13] Huie RE, Clifton CL, Neta P. *Int J Radiat Appl Instrum C Radiat Phys Chem.* 1991;38:477-481. DOI: 10.1016/1359-0197(91)90065-A.
- [14] Wang YR, Chu W. *Appl Catal B.* 2012;123-124:151-161. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.04.031.
- [15] Eaton AD, Clesceri LS, Greenberg AE, Franson MAH. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st edition. Washington: American Public Health Association; 2005.
- [16] Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th edition. New York: Mc Graw Hill; 2003.
- [17] Czaczyk K, Mysza K. *Pol J Environ Stud.* 2007;16:799-806. <http://www.pjoes.com/pdf/16.6/799-806.pdf>.
- [18] Sesay ML, Özcengiz G, Sanin D. *Water Res.* 2006;40:1359-1366. DOI:10.1016/j.watres.2006.01.045.
- [19] Frelund B, Griebel T, Nielsen PH. *Appl Microb Biotechnol.* 1995;43:755-761. <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00164784#page-1>.
- [20] Sun DD, Liang HM, Ma C. *Adv Mat Res.* 2012;518-523:3358-3362. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.518-523.3358.
- [21] Yang S, Wang P, Yang X, Shan L, Zhang W, Shao X, et al. *J Hazard Mater.* 2010;179:552-558. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.039.
- [22] Wacławek S, Grübel K, Chłąd Z, Dudziak M, Černík M. *Water Environ Res.* 2016;88:152-157. DOI: 10.2175/106143016X14504669767139.

IMPACT OF PERSULFATE AND MONOPERSULFATE ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE ACTIVATED SLUDGE

¹ Institute of Environmental Protection and Engineering, University of Bielsko-Biala, Bielsko-Biala, Poland

² Centre for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovation, Technical University of Liberec, Liberec Czech Republic

Abstract: Due to the increasing amount of sewage sludge requiring management new methods which allow improving sludge conditioning are being sought incessantly. Such methods include different types of sludge disintegration processes. In the present study an attempt was made to determine the influence of thermally activated persulfate (PDS) and monopersulfate (MPS) on the sedimentation and physico-chemical properties of the waste activated sludge (WAS). In this study 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1% doses of PDS and MPS were used, and they were activated at the temperature of 60 and 80°C for 30 minutes. The impact of the analyzed substances on WAS was investigated on basis of changes of the selected parameters such as: turbidity, soluble chemical oxygen demand (rCOD), sludge volume index (SVI). Addition of PDS and MPS to the WAS caused decrease of turbidity of supernatant by 90 and 85%, respectively. When the doses of the reactants increased there was also an increase in the SCOD value, being an indicator of the organic matter released during the disintegration. The SCOD value in the supernatant increased with using PDS and MPS by 41 and 77%, respectively. There was also observed decrease of sludge volume index (SVI) after addition of temperature activated (80°C) PDS and MPS. For highest dose of MPS, SVI decrease from 37.80 to 16.29 cm³/g after 30 min sedimentation. In contrast, for the PDS there was a decrease from 39.49 to 24.66 cm³/g at the same time.

Keywords: peroxymonosulfate (MPS), peroxydisulfate (PDS), chemical disintegration, turbidity, soluble chemical oxygen demand (SCOD), sludge volume index (SVI), gravity volume index (GVI), waste activated sludge (WAS)