

Doroła KRZEMIŃSKA, Tomasz KAMIZELA, Mariusz KOWALCZYK

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii
Instytut Inżynierii Środowiska
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa
e-mail: tkamizela@is.pcz.czyst.pl

Efekty oddziaływania dezintegrującego alkalizacji i sonifikacji na zawiesiny osadu czynnego

W artykule przedstawiono efekty dezintegracji chemicznej, sonifikacji oraz metody łączącej reagenty chemiczne z propagacją fali ultradźwiękowej. Zastosowanie tych metod do dezintegracji zawieszin osadu czynnego miało na celu określenie możliwości aplikacyjnych w układzie biologicznego oczyszczania ścieków. Zyski wynikające z dezintegracji osadu czynnego i zwrócenia otrzymanego produktu do komory osadu czynnego dotyczą generowania łatwo przyswajalnego źródła węgla dla mikroorganizmów prowadzących proces denitryfikacji i defosfatacji. Dezintegrację można też stosować w przypadku problemów eksploatacyjnych z flotującym i pęczniącym osadem, jak również jako metodę ograniczania przyrostu osadu czynnego. Przedstawiona praca stanowi wstępny etap badań, który zasadniczo obejmował określenie siły dezintegrującej badanych czynników. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń mogą także posłużyć do optymalizacji dezintegracji innych rodzajów osadów. Wyniki badań pozwoliły na stwierdzenie, że kombinacja metod dezintegracji chemicznej wodorotlenkiem sodu wraz z sonifikacją osadów była najefektywniejszym sposobem dezintegracji. Metoda wstępnej alkalizacji i kolejno sonifikacji osadów wymaga jednak dalszej optymalizacji z uwagi na występujące wysokie temperatury osadów po dezintegracji, a zwłaszcza nadal nieakceptowalny odczyn.

Słowa kluczowe: dezintegracja, alkalizacja, sonifikacja, osad czynny

Wprowadzenie

Z biotechnologicznego punktu widzenia ideą procesów dezintegracyjnych jest zniszczenie ścian komórek i tym samym uwolnienie produktu przy jak najmniejszych stratach jego aktywności. Inżynieria środowiska wykorzystuje ten proces w równoważnym celu zniszczenia ścian komórek przy uzasadnionej dalszej degradacji roztworu cytoplazmatycznego. Liza komórek mikroorganizmów powoduje, że organiczne składniki komórki stają się źródłem substratu dla biomasy, znajdującej się w reaktorach, w których realizowane są jednostkowe bioproceny technologiczne. Dezintegracja to szereg metod, które ze względu na rodzaj czynnika dekompozycyjnego można podzielić na metody mechaniczne, biologiczne, chemiczne, termiczne oraz „alternatywne”, takie jak zastosowanie promieniowania mikrofalowego, czy też hybrydowe. W technologii ścieków i osadów ściekowych znajdują zastosowanie zwłaszcza metody mechaniczne, a w nielicznych przypadkach zdecydowanie bardziej efektywne metody termiczne. Niezależnie od zasto-

sowanej metody dezintegracji proces ten można włączyć w osadowy ciąg technologiczny w każdej komunalnej i przemysłowej biologicznej oczyszczalni ścieków [1, 2].

Proces dezintegracji można zastosować przykładowo w celu minimalizacji ilości osadu nadmiernego lub pozyskania łatwo przyswajalnego źródła węgla, tak ważnego dla procesów usuwania biogenów. Podstawą takiego rozwiązania jest zamiana produktu w formie przyrastającej populacji mikroorganizmów osadu czynnego na substrat podatny na degradację biologiczną. Od strony technicznej rozwiązanie to polega na zastosowaniu układu dezintegrującego na specjalnie wydzielonej pętli recyrkulacyjnej osadu czynnego w obrębie reaktora biologicznego. Drugą możliwą lokalizacją jednostki dezintegrującej jest rurociąg osadu recyrkulowanego z osadnika wtórnego. Na poziomie eksploatacyjnym może to skutkować eliminacją zjawisk pęcznienia i flotacji osadu czynnego oraz jego odgazowaniem. Eksploatacja systemu osadu czynnego wraz z dezintegracją będzie jednak generowała dodatkowe koszty, przede wszystkim związane z zapotrzebowaniem na tlen dla utleniania związków węgla i azotu [2-4].

Zasadniczym obszarem aplikacyjnym procesu dezintegracji jest węzeł gospodarki osadowej i strumień osadów nadmiernych, kierowanych do stabilizacji beztlenowej. W tym zakresie dezintegracja stanowi wstępną metodę obróbki osadów, która umożliwia ich szybszą hydrolizę. W przypadku fermentacji metanowej uzyskuje się większą produkcję biogazu i wyższy stopień przefermentowania osadów. W tym zakresie pozytywne wyniki badań laboratoryjnych zaowocowały wdrożeniem niektórych metod dezintegracji w oczyszczalniach ścieków. Wśród nich są między innymi systemy wykorzystujące ultradźwięki [1, 4-8].

Wydaje się, że na obecnym etapie rozwoju technik dezintegracyjnych występuje trend łączenia poszczególnych metod. Przykładem może być kombinacja sonifikacji, która klasyfikowana jest również jako zaawansowana metoda utleniania zanieczyszczeń, wraz z procesem alkalizacji [9-14].

Celem doświadczeń nad metodami łączonymi jest uzyskanie synergicznego efektu oddziaływania czynników dezintegrujących. Celem przedstawionej pracy było określenie wpływu alkalizacji (odczynu) zawiesiny osadu czynnego na efekty procesu dezintegracji ultradźwiękowej. W badaniach skupiono się na możliwościach zastosowania łączonej chemiczno-fizycznej metody dezintegracji osadów, polegającej na dawkowaniu reagenta chemicznego oraz kolejno sonifikacji zawiesin osadu czynnego. Przedstawiona praca stanowi wstępny etap badań, obejmujący określenie parametrów i efektów hybrydowej dezintegracji na zawiesiny osadu czynnego.

1. Metodyka badań

1.1. Materiał badawczy

Materiałem badawczym był osad czynny pobrany z oczyszczalni ścieków w Częstochowie. Do oczyszczalni dopływają ścieki miejskie o średniodobowym

natężeniu przepływu - około 44 tysięcy m³ ścieków. Układ technologiczny oczyszczalni ścieków umożliwia realizację procesu defosfatacji oraz usuwanie związków organicznych i azotu. Pobór próbek miał charakter poboru jednorazowego. Losowo pobierane i badane zawiesiny osadu czynnego pochodziły z części nityfikacyjnej komory biologicznej. Nie stosowano utrwalania i przechowywania próbek.

1.2. Charakterystyka dezintegratora ultradźwiękowego

W badaniach wykorzystano dwa dezintegratory ultradźwiękowe, mianowicie Sonics VC 750 oraz Sonics VC 1500, które generowały falę ultradźwiękową o częstotliwości drgań $f = 20$ kHz. Sonotroda procesora ultradźwiękowego Sonics VC 750 umożliwiła nadźwiękawianie osadów falą o amplitudzie $A_1 = 61$ μm . Drugi z dezintegratorów generował falę ultradźwiękową o amplitudzie $A_2 = 39$ μm . Dezintegratory Sonics umożliwiają podliczenie wniesionej do próbki energii akustycznej (E), wyrażonej w joulach, a zależnej od wartości amplitudy i zadanych czasów propagacji fali ultradźwiękowej. W badaniach zastosowano czasy propagacji fali ultradźwiękowej wynoszące $t_s = 600$ s oraz $t_s = 1200$ s. Odpowiednio przy zastosowaniu procesora ultradźwiękowego VC 750 średnia energia akustyczna wynosiła $E(600\text{ s}) = 72,6$ kJ ($\sigma = 3,8$ kJ) oraz $E(1200\text{ s}) = 144,6$ kJ ($\sigma = 8,9$ kJ). Dezintegrator VC 1500 umożliwił wprowadzenie do badanych próbek energii $E(600\text{ s}) = 142,0$ kJ ($\sigma = 4,6$ kJ) oraz $E(1200\text{ s}) = 274,6$ kJ ($\sigma = 5,8$ kJ). Nie stosowano termostatowania i mieszania podczas procesu sonifikacji.

1.3. Dezintegracja chemiczna

W celu chemicznego preparowania osadów zastosowano 1-molowy roztwór wodorotlenku sodu (NaOH). Jego dawkowanie miało na celu wstępne zdeintegrowanie osadów metodą chemiczną oraz zmianę właściwości chemicznych osadów, co nie pozostaje bez wpływu na zjawisko kawitacji i efekty dezintegracji ultradźwiękowej. Objętość prób alkalizowanych substratów była stała i wynosiła $V_0 = 700$ cm³ w naczyniu o polu przekroju wynoszącym $S = 78,5$ cm². Bezpośrednio po uzyskaniu docelowej i stabilnej wartości pH zalkalizowane próbki poddawano sonifikacji. Tak przeprowadzony proces dezintegracji chemicznej był znacząco ograniczony poprzez krótki czas reakcji w stosunku do zalecanego 24-godzinnego. Było to jednak działanie zamierzone z uwagi na pilotażowy charakter badań.

1.4. Metodyki badawcze

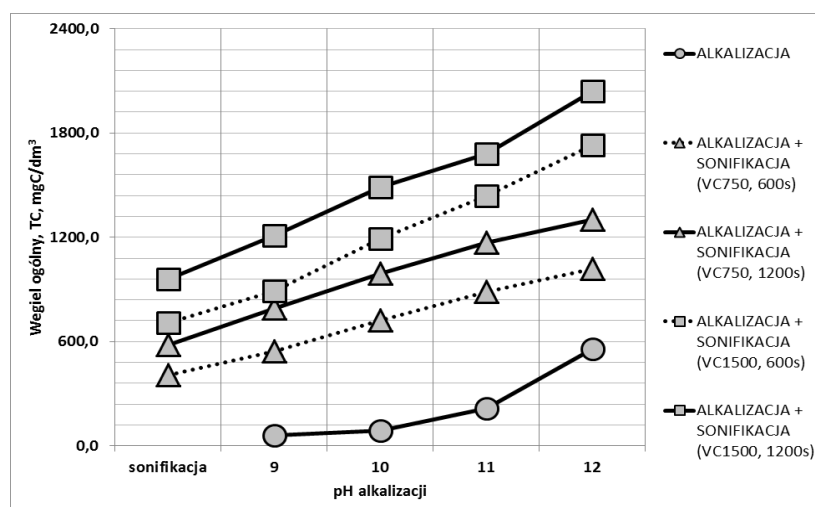
Poboru osadów dokonywano siedmiokrotnie, a wstępna charakterystyka pobranych osadów obejmowała oznaczenie stężeń suchej masy (s.m.), które wynosiło s.m. = 5,6 g/dm³ ($\sigma = 0,5$ g/dm³). Stężenie suchej masy organicznej (s.m.o.) osiągało wartość średnią s.m.o. = 4,3 g/dm³ ($\sigma = 0,9$ g/dm³). W cieczy osadowej zdeintegrowanych próbek osadu czynnego oznaczono zawartość węgla i azotu ogólnego

oraz ogólnego węgla organicznego. Ze względu na frakcje występowania substancji w różnych stanach skupienia (zawiesiny, koloidy, związki rozpuszczone) oznaczenia realizowano poprzez wydzielenie frakcji rozpuszczonej. Wstępnej separacji dokonano w polu siły odśrodkowej (czas wirowania 15 minut, współczynnik rozdziału 10 000,0 rcf), a następnie dokonano filtracji przez sącdek o średnicy porów wynoszącej 0,45 μm (membrana - octan celulozy). W badaniach wykorzystano ponadto następujące metody i urządzenia:

- Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczenie suchej pozostałości i zawartości wody. PN-EN 12880.
- Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie straty przy prażeniu suchej masy osadu. PN-EN12879.
- Oznaczenie azotu całkowitego (total nitrogen - TN), węgla całkowitego (total carbon - TC), organicznego (total organic carbon - TOC) przy użyciu analizatora Analytik Jena multi N/C.
- Oznaczenie pH, bezpośrednio w próbce, przy użyciu pH-metru Elmetron 501.

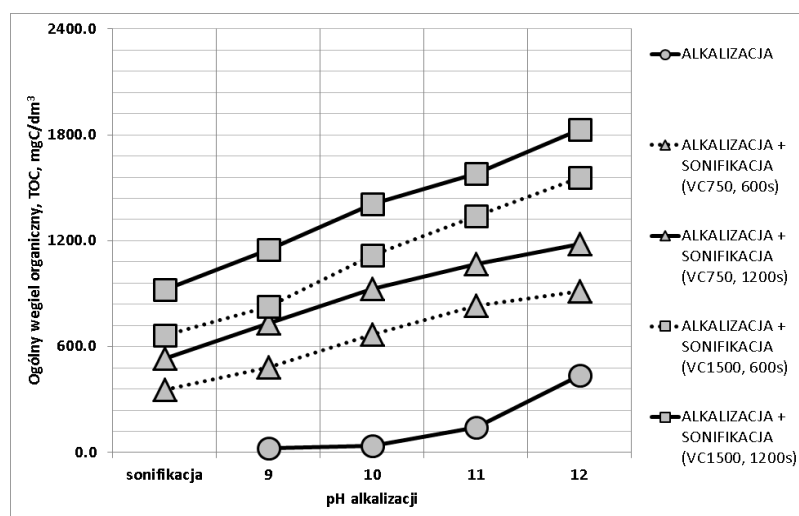
2. Wyniki badań

Na wstępie autorzy zaznaczają, że wyniki badań przedstawiono za pomocą średniej arytmetycznej. W celu wstępnego wyboru najkorzystniejszych warunków hybrydowej dezintegracji posłużono się wykresami stężeń węgla ogólnego, ogólnego węgla organicznego oraz azotu ogólnego w zależności od pH zalkalizowanego środowiska zawiesin osadu czynnego (rys. 1-3).



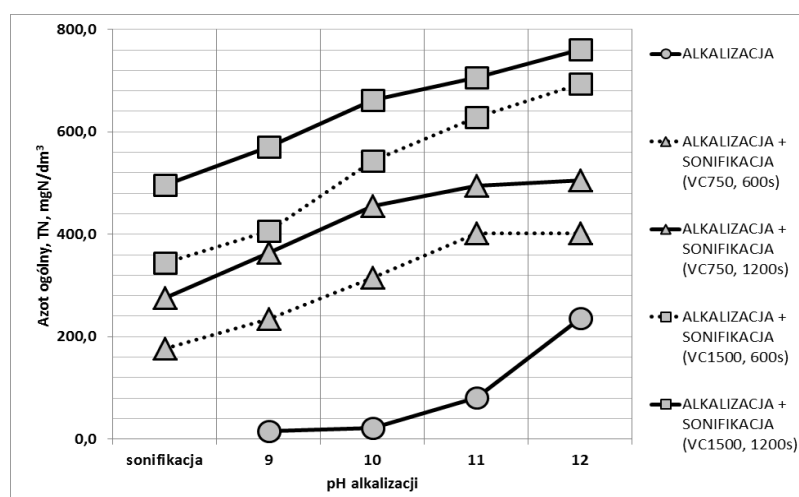
Rys. 1. Zmiany stężenia węgla ogólnego w zależności od pH alkalizacji osadów i parametrów operacyjnych procesu sonifikacji

Fig. 1. Changes in total carbon concentration depending on pH of alkalized sludge and operational parameters of the sonication process



Rys. 2. Zmiany stężenia ogólnego węgla organicznego w zależności od pH alkalizacji osadów i parametrów operacyjnych procesu sonifikacji

Fig. 2. Changes in total organic carbon concentration depending on pH of alkalized sludge and operational parameters of the sonication process



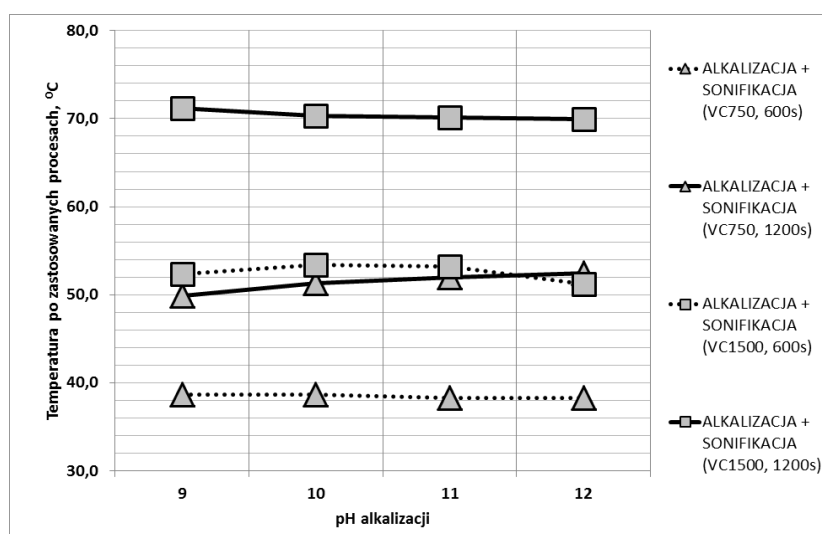
Rys. 3. Zmiany stężenia azotu ogólnego w zależności od pH alkalizacji osadów i parametrów operacyjnych procesu sonifikacji

Fig. 3. Changes in total nitrogen concentration depending on pH of alkalized sludge and operational parameters of the sonication process

Uzyskane wyniki dostarczyły informacji, że tylko zastosowanie kombinacji preparowania, obejmującej alkalizację i kolejno sonifikację osadów, może intensyfikować proces dezintegracji. Zastosowanie wyłącznie reagenta chemicznego (NaOH) powoduje nieznaczny wzrost stężeń TOC, TC oraz TN. Dopiero przy pH 11, a zwłaszcza pH 12 zauważalny jest przyrost stężeń analizowanych wskaźni-

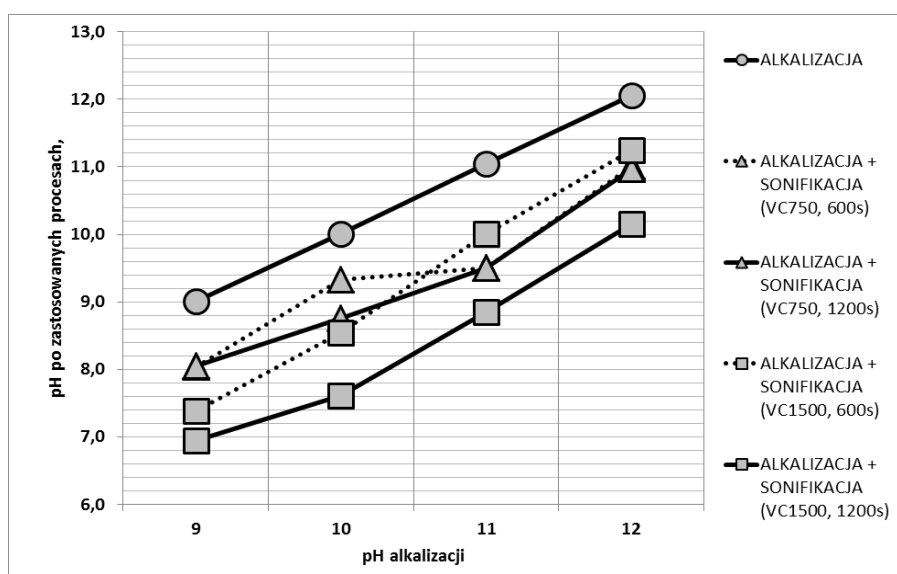
ków. Można sugerować, że przyczyną tego stanu rzeczy nie jest mała inwazyjność oddziaływania silnej zasady na ściany komórkowe mikroorganizmów, lecz za krótki czas kontaktu. Zgodnie z metodyką, czas kontaktu reagenta z osadem ograniczony był do czasu miareczkowania do zakładanej wartości pH. W chemicznych metodach dezintegracji wymaga się znacznie dłuższego czasu kontaktu, a bliższemu dobie. Zdecydowanie korzystniejszym czynnikiem dezintegrującym od tak krótkotrwałej alkalizacji był proces samodzielnej sonifikacji. Sonifikacja wstępnie alkalizowanych osadów spowodowała uzyskanie najwyższych stężeń węgla i azotu w cieczach osadowych badanych osadów. Stosując alkalizację oraz najdłuższy czas $t_s = 1200$ s sonifikacji osadów dezintegratorem VC 1500, uzyskano maksymalne stężenia TOC, TC oraz TN.

Z technologicznego punktu widzenia najbardziej przydatnym produktem dezintegracji jest węgiel organiczny niezbędny w procesie osadu czynnego do prowadzenia procesu defosfatacji i denitryfikacji. Wstępna alkalizacja osadów do pH 12 oraz ich nadźwiękawianie (VC 1500, $t_s = 1200$ s) powoduje, że uzyskane wartości stężenia ogólnego węgla organicznego są 4-krotnie wyższe niż dla osadów preparowanych wyłącznie reagentem chemicznym. Jednocześnie dezintegracja osadów poprzez alkalizację i sonifikację doprowadza do zwiększenia stężeń azotu ogólnego, co tworzy dodatkowy ładunek azotu, który należy poddać utlenianiu i redukcji w procesach nityfikacji i denitryfikacji. Syntetycznie, w wyniku dezintegracji osadów uzyskano produkt o wysokiej podatności na biodegradację, lecz obciążony znacznym ładunkiem biogenów. Należy stwierdzić, że każda z metod dezintegracji osadów, a właściwie mikroorganizmów, będzie zawsze działała dwubiegunowo, co wynika ze składu pierwiastkowego mikroorganizmów.



Rys. 4. Profile temperatury preparowanych osadów w funkcji pH alkalizacji osadów i parametrów operacyjnych procesu sonifikacji

Fig. 4. The temperature profile of disintegrated sludge depending on pH of alkalization and operational parameters of the sonication process

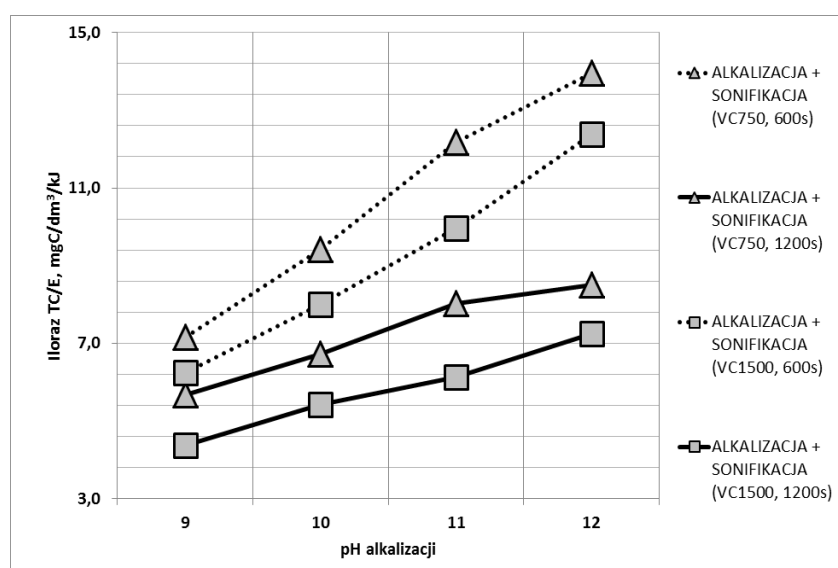


Rys. 5. Profile pH preparowanych osadów w funkcji pH alkalizacji osadów i parametrów operacyjnych procesu sonifikacji

Fig. 5. The pH profiles of disintegrated sludge depending on pH of alkalization and operational parameters of the sonication process

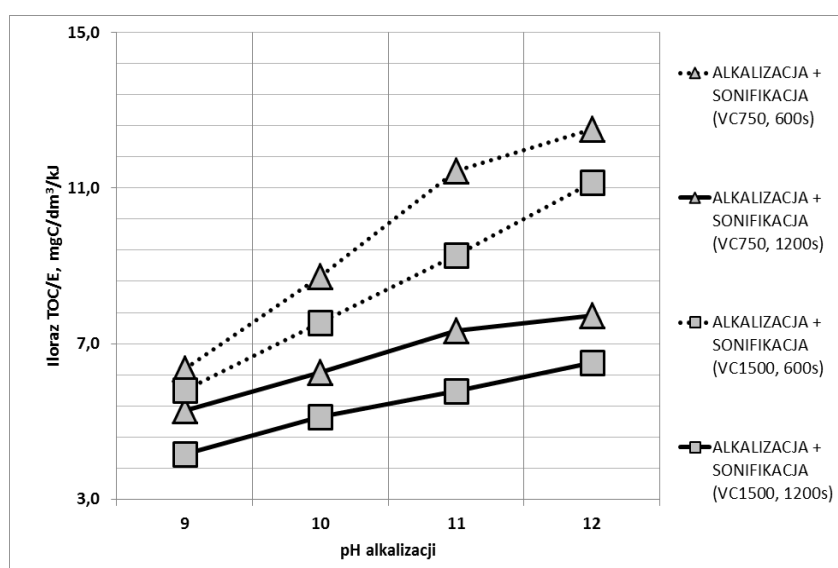
Problemem technologicznym będzie również temperatura bliska 70°C i pH 10 osadów po dezintegracji (rys. 4, 5). Wymagane jednak schłodzenie osadów i redukcja odczynu do wartości wymaganych w metodzie osadu czynnego mogą technicznie nie stanowić dużego problemu. Najprostszym rozwiązaniem byłoby mieszanie zdeintegrowanych osadów z niskotemperaturowym strumieniem ścieków lub osadów, wymagającym zwiększenia buforowości. Należy jednak nadmienić, że zastosowanie właśnie dezintegratora VC 1500 i propagacji fali ultradźwiękowej w czasie $t_s = 1200$ s umożliwiło nie tylko największy przyrost stężeń węgla i azotu, ale również największą redukcję pH osadów po alkalizacji w kierunku odczynu obojętnego.

W celu optymalizacji badanej metody dezintegracji hybrydowej uzyskane wyniki analizowano za pomocą zależności ilorazu stężeń TOC, TC, TN i wniesionej energii akustycznej (rys. 6-8). Zastosowanie dwóch różnych dezintegratorów VC 750 oraz VC 1500 skutkowało wprowadzeniem różnych wartości energii akustycznej do próbki osadów, które podano w metodyce badań. Na podstawie sporządzonych wykresów zmieniono wybór najkorzystniejszych parametrów operacyjnych sonifikacji. Wartości ilorazów TOC/E i TC/E wskazują, że zastosowanie dezintegratora VC 750 i propagacja fali ultradźwiękowej w czasie $t_s = 600$ s powodują, że wprowadzając 1 kJ energii akustycznej do próbki osadów, uzyskuje się największy przyrost stężenia badanych wskaźników. Odnosząc się do uzyskanych wyników, należy stwierdzić, że wydłużanie czasu sonifikacji nie przynosi pożądanych efektów, a wprowadzanie większej energii akustycznej powoduje, że jest ona wykorzystywana nieekonomicznie.



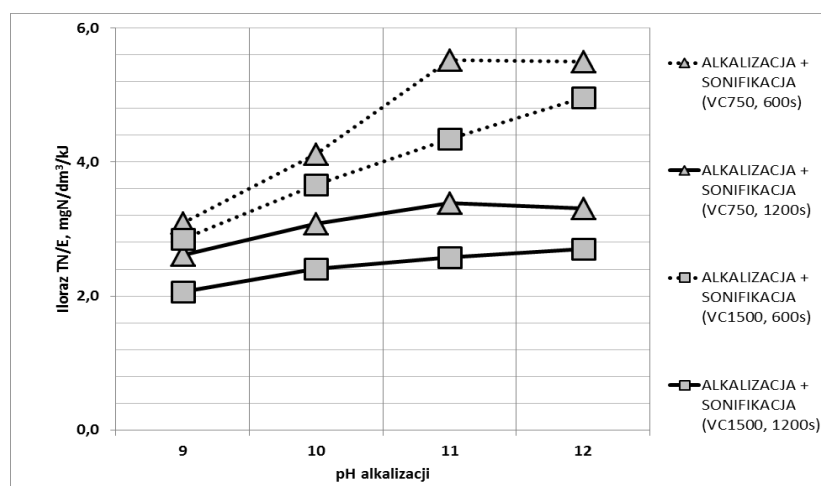
Rys. 6. Iloraz węgla ogólnego i energii akustycznej preparowanych osadów w funkcji pH alkalizacji osadów i parametrów operacyjnych procesu sonifikacji

Fig. 6. The ratio TC/E of disintegrated sludge depending on pH of alkalization and operational parameters of the sonication process



Rys. 7. Iloraz ogólnego węgla organicznego i energii akustycznej preparowanych osadów w funkcji pH alkalizacji osadów i parametrów operacyjnych procesu sonifikacji

Fig. 7. Total organic carbon and acoustic energy ratio of prepared sludge as a function of alkalization pH and operational parameters of sonication process



Rys. 8. Wartości ilorazu TN/E preparowanych osadów w funkcji pH alkalizacji osadów i parametrów operacyjnych procesu sonifikacji

Fig. 8. Total nitrogen and acoustic energy ratio of prepared sludge as a function of alkalization pH and operational parameters of sonication process

Wnioski

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na przedstawienie następujących wniosków:

1. Kombinacja metody dezintegracji chemicznej z sonifikacją osadów była najefektywniejszym sposobem dezintegracji. Samodzielne oddziaływanie czynnika chemicznego bądź oddziaływania fali ultradźwiękowej nie pozwalają na uzyskanie wysokiej sprawności dezintegracji charakterystycznej dla połączenia tych metod w kombinację obejmującą wstępną alkalizację i dalszą sonifikację. Kombinacja taka umożliwia zatem uzyskanie synergicznego efektu dezintegrującego zawiesiny osadu czynnego.
2. Alkalizacja osadów do wyższych wartości pH powoduje, że w wyniku dalszej sonifikacji próbek do cieczy osadowej wprowadzane było większe stężenie związków azotu i węgla, pochodzących z dezintegrowanych mikroorganizmów.
3. Propagacja fali ultradźwiękowej po wstępnej alkalizacji powodowała obniżenie wysokiego odczynu osadów. Podwyższenie energii akustycznej wprowadzonej do próbki osadów intensyfikuje efekt obniżania wartości pH.
4. W łączonej metodzie dezintegracji najkorzystniejsze parametry propagacji fali ultradźwiękowej obejmują czas sonifikacji wynoszący $t_s = 600$ s oraz amplitudę $A_1 = 61,0$ μm . Dalszej optymalizacji łączonej metody dezintegracji należy dokonać w oparciu o energię sonifikacji, a nie energię akustyczną wprowadzoną do próbki.
5. Metoda wstępnej alkalizacji i kolejno sonifikacji osadów wymaga dalszej optymalizacji z uwagi na czasy alkalizacji, parametry procesowe sonifikacji oraz występujące wysokie temperatury osadów po dezintegracji, a zwłaszcza nadal nieakceptowalny odczyn.

Podziękowania

Pracę zrealizowano w ramach środków BS/PB-401-301/11 oraz BS/MN-401-315/11.

Literatura

- [1] Neczaj E., Najnowsze trendy w fermentacji metanowej osadów ściekowych, Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Szkoleniowej nt. Metody zagospodarowania osadów ściekowych, Abrys, Chorzów 2012.
- [2] Wójtowicz A., Dezintegracja - wprowadzenie do zagadnienia, Forum Eksploatatora 2006, 1(22), 34-38.
- [3] Naddeo V., Belgiorno V., Landi M., Zarra T., Napoli R.M.A., Effect of sonolysis on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability, Desalination 2009, 249, 762-767.
- [4] Kamizela T., Wykorzystanie sonifikacji do rozdziału faz w zagęszczaniu zawiesin osadu czynnego, Seria Monografie nr 243, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2012.
- [5] Carrere H., Dumas C., Battimelli A., Batstone D.J., Delgenes J.P., Steyer J.P., Ferrer I., Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability, A review, Journal of Hazardous Materials 2010, 183, 1-15.
- [6] Gogate P.R., Kabadi A.M., A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology, Biochemical Engineering Journal 2009, 44, 60-72.
- [7] Bień J., Szparkowska I., Wpływ dezintegracji ultradźwiękowej osadów ściekowych na przebieg procesu stabilizacji beztlenowej, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2004, 7, 3-4, 341-352.
- [8] Borukało K., Kowal L., Milanowski A., Ultradźwiękami w osad, Przegląd Komunalny 2013, 2, 40-46.
- [9] Salsabil M.R., Laurent J., Casellas M., Dagot C., Techno-economic evaluation of thermal treatment, ozonation and sonication for the reduction of wastewater biomass volume before aerobic or anaerobic digestion, Journal of Hazardous Materials 2010, 174, 323-333.
- [10] Mahamuni N.N., Adewuyi Y.G., Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, Ultrasonics Sonochemistry 2010, 17, 990-1003.
- [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] Le N.T., Julcour C., Ratsimba B., Delmas H., Improving sewage sludge ultrasonic pretreatment under pressure by changing initial pH, Journal of Environmental Management 2013, 128, 548-554.
- [13] Li C., Liu G., Jin R., Zhou J., Wang J., Kinetics model for combined (alkaline + ultrasonic) sludge disintegration, Bioresource Technology 2010, 101, 8555-8557.
- [14] Li H., Li C., Liu W., Zou S., Optimized alkaline pretreatment of sludge before anaerobic digestion, Bioresource Technology 2012, 123, 189-194.

Disintegrating Effects of Alkalization and Sonication on Activated Sludge Suspension

The article presents the results of chemical disintegration, sonication and hybrid method. Application of these methods to disintegration of activated sludge suspensions was

aimed at determining their applicability in wastewater treatment system. Disintegration of activated sludge and recycling the product to the bioreactor is used for the generation of easily assimilated carbon source for the microorganisms involved in the process of denitrification and phosphorus removal. Disintegration can also be used in the case of operational problems with floating swelling sludge, as well as a method for limiting the amount of excess sludge. This paper is a preliminary stage of research, which essentially consisted of identifying the disintegration effects of hybrid method. The results of the experiments can also be used to optimize the disintegration of other types of sewage sludge. The results revealed that a combination of chemical disintegration with sodium hydroxide and sonication was the most effective way of activated sludge disintegration. The method of initial alkalization and subsequent sonication requires further optimization in view of the high temperatures and particularly unacceptable reaction of sludge after the disintegration.

Keywords: disintegration, alkaline pretreatment, sonication, activated sludge