

Ewa NECZAJ, Kamila HRUT, Anna GROSSER, Tomasz KAMIZELA*

INTENSYFIKACJA PRODUKCJI BIOGAZU W PROCESIE FERMENTACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH Z WYKORZYSTANIEM FIZYKOCHEMICZNYCH METOD DEZINTEGRACJI

Powstawanie osadów ściekowych, definiowanych jako wydzielona ze ścieków mineralno-organiczna faza stała, jest nieodłącznym elementem procesu oczyszczania ścieków. Stale wzrastające wymagania dotyczące jakości ścieków odprowadzanych do odbiorników wiążą się z koniecznością wdrażania wysoce efektywnych metod ich oczyszczania. Skutkuje to systematycznym wzrostem generowanej masy osadów ściekowych. Coraz bardziej surowe przepisy w zakresie gospodarki odpadami powodują konieczność właściwego przetwarzania osadów ściekowych w tym odzysku i unieszkodliwiania, co z kolei stanowi poważny problem natury technicznej, ekologicznej, oraz ekonomicznej. Najpowszechniejszą metodą stabilizacji osadów ściekowych jest mezofilowa fermentacja metanowa. W efekcie zastosowania procesu następuje nie tylko zmniejszenie ilości osadów, ich stabilizacja pod względem sanitarnym, ale także odzysk energii w postaci biogazu, który stanowi istotny punkt w rozwoju energetyki z odnawialnych źródeł. Dlatego też coraz częściej podejmowane są działania mające na celu zwiększenie produkcji biogazu w procesie beztlenowej stabilizacji osadów. Jednym z tych działań jest dezintegracja osadów. W niniejszej pracy przedstawiono przegląd wybranych fizykochemicznych metod dezintegracji osadów.

1. WSTĘP

Szereg badań w dyscyplinie inżynieria środowiska ma na celu znalezienie rozwiązań prowadzących do unowocześnienia obecnie stosowanych metod przeróbki osadów ściekowych. Jednym z najpopularniejszych sposobów stabilizacji jest proces fermentacji metanowej. Jednak osady ściekowe stosunkowo trudno ulegają beztleno-

* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, agrosser@is.pcz.czyst.pl.

wemu rozkładowi, co z kolei wpływa na niewystarczający stopień przefermentowania oraz niską produkcję biogazu. Jednym z rozwiązań prowadzącym do poprawy zdolności osadów do biodegradacji w warunkach anaerobowych jest ich dezintegracja przed skierowaniem do komór fermentacji. Zabieg ten prowadzi do zniszczenia struktury kłaczków osadu i kolejno rozerwania błon komórkowych mikroorganizmów, dzięki czemu enzymy i materia organiczna stają się substratem łatwo dostępnym dla mikroorganizmów fermentacji metanowej. Dezintegracja bezpośrednio wpływa na intensyfikację hydrolitycznej fazy procesu. Finalnym efektem są natomiast korzyści w postaci zwiększenia produkcji biogazu oraz zwiększenia stopnia przefermentowania [7, 16].

2. FIZYKOCHEMICZNE METODY DEZINTEGRACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH

2.1. METODY CHEMICZNE

Zasada działania metod chemicznych opiera się na reakcji czynnika dezintegrującego ze składnikami błon komórkowych mikroorganizmów. Prowadzi to do ich zniszczenia, a w konsekwencji uwolnienia cennych wewnątrzkomórkowych substratów i ich hydroliza do substancji prostych, łatwiej przyswajalnych przez bakterie fermentacji metanowej. Wyróżnia się trzy podstawowe metody chemicznej dezintegracji osadów: hydrolizę zasadową i kwaśną, ozonowanie, oraz reakcję Fentona [1, 2, 6].

2.1.1. HYDROLIZA ZASADOWA I KWAŚNA

Dezintegracja osadów zasadami jest metodą relatywnie prostą, energooszczędną i wysoce efektywną. Zaletą tej metody jest również zmniejszenie ilości mikroorganizmów patogennych w osadach. Na skalę techniczną stosuje się wyłącznie hydrolizę zasadową, wykorzystując głównie wodorotlenki sodu i potasu. Badania przeprowadzone przez Yunquin i in. [19] dowiodły, że produkcja biogazu z osadów zdeintegrowanych wodorotlenkiem sodu była o 83% większa w porównaniu do fermentacji osadów nie poddanych dezintegracji.

Podjęto próby dezintegracji osadów kwasem siarkowym, jednakże metoda ta okazała się mało efektywna i ekonomicznie nieopłacalna z uwagi na konieczność stosowania dużych dawek kwasu [1].

2.1.2. REAKCJA FENTONA

Dezintegracja osadów z wykorzystaniem reakcji Fentona, bazuje na działaniu silnie utleniających grup nadtlenkowych.

Jak dowodzą badania, stosowanie reakcji Fentona pozwala zwiększyć produkcję biogazu o ok. 75% w porównaniu z próbą kontrolną. Jednakże wdrożenie tej metody na skalę techniczną jest mało opłacalne z uwagi na silną korozję instalacji.

Alternatywną dla reakcji Fentona metodą jest zastosowanie kwasu nadoctowego. Jak podaje Shang i Hou [14] produkcja biogazu z osadów kondycjonowanych kwasem nadoctowym wzrasta o 72% w porównaniu z osadami nie kondycjonowanymi. Co istotne, metoda ta nie powoduje korozji urządzeń w węźle przeróbki osadów [4, 14].

2.1.3. OZONOWANIE

Ozonowanie jest unikalną metodą dezintegracji osadów ściekowych, z uwagi na brak powstawania produktów ubocznych. Ozon jest silnym utleniaczem, zdolnym utleniać zarówno materię organiczną, jak i substancje mineralne. Istota ozonowania polega na rozbiciu struktury kłaczków osadu, następnie dezintegracji mikroorganizmów i utlenieniu substancji organicznych. Z badań przeprowadzonych przez Goel i in. wynika, że produkcja biogazu osadów poddanych ozonowaniu wzrasta o 30%. Dodatkowo metoda ta pozwala na skrócenie czasu fermentacji, wzrost stopnia przefermentowania oraz niszczy mikroorganizmy patogenne [2, 3, 6].

2.2. METODY MECHANICZNE

Działanie mechanicznych metod dezintegracji polega na poddaniu osadów działaniu czynników fizycznych, które powodują zniszczenie struktury kłaczków osadu oraz mechaniczne uszkodzenie błon komórkowych mikroorganizmów. Dzięki temu ulega skróceniu hydrolytyczna faza fermentacji metanowej, ponieważ uwolniona materia organiczna jest bardziej podatna na biodegradację [6].

2.2.1. ULTRADŹWIĘKI

Zasada działania ultradźwięków opiera się na zjawisku kawitacji, w osadzie poddanym działaniom fal ultradźwiękowych powstają obszary wysokiego i niskiego ciśnienia (a nawet próżni), tworzą się mikropęcherzyki, które implodując powodują rozerwanie błon komórkowych mikroorganizmów. W praktyce stosuje się fale ultradźwiękowe o częstotliwości 20–200 kHz. Badania dowodzą, że zastosowanie metody ultradźwiękowej generuje wzrost ilości wytwarzanego biogazu o 26–75%. Metoda ta nie jest pobawiona wad, takich jak korozja i konieczność częstej wymiany sonotrold oraz wysoki pobór energii. Dezintegracja ultradźwiękowa jest jednak szeroko stosowana na skalę techniczną z uwagi na kompaktowy układ instalacji, krótki czas dezintegracji oraz brak powstawania uciążliwych odorów [6, 8, 9].

2.2.2. PROMIENIOWANIE GAMMA

Zasada dezintegrującego działania promieni gamma polega na ich przenikaniu do wnętrza komórek bakteryjnych, co w konsekwencji powoduje ich zniszczenie. Promieniowanie może być wywołane poprzez bezpośrednią jonizację cząstek, bądź też poprzez jonizowanie promieniowania elektromagnetycznego pochodzącego z radionuklidu. W praktyce stosuje się tą drugą metodę, jako radionuklid wykorzystuje się zazwyczaj kobalt-60.

Dezintegracja promieniowaniem gamma nie jest stosowana w skali technicznej z uwagi na wysokie zużycie energii i niski wzrost produkcji biogazu. Główną zaletą tej metody jest wysoki stopień higienizacji osadu [10].

2.2.3. MIESZANIE W MŁYNACH KULOWYCH

Dezintegracja przy użyciu młynów kulowych opiera się na mechanicznym rozdrobnieniu cząstek osadu. Stosuje się dwa rodzaje młynów: młyn Kady, który składa się z dwóch obracających się talerzy, oraz złożony z komory w kształcie walca wypełnionej obracającymi się kulkami młyn mokry. Główne zalety młynów kulowych to ograniczenie emisji odorów i wysoka efektywność. Jednak duża podatność elementów na korozję, znaczne straty energii i duży pobór mocy zdecydowały o tym, że nie jest to metoda stosowana na szeroką skalę [17].

2.2.4. IMPULSY ELEKTRYCZNE

Metoda polega na zastosowaniu w strumieniu osadu pulsacyjnego prądu elektrycznego o napięciu do 10 kV. Powstające fale uderzeniowe powodują dezintegrację kłaczek osadu i pękanie błon komórkowych bakterii. Badania dowiodły, że zastosowanie impulsów elektrycznych powoduje 20% wzrost produkcji biogazu w porównaniu z próbą kontrolną. Istotne wady tej metody to duża korozyjność elektrod i wysokie koszty eksploatacji [17, 18].

2.2.5. WIRÓWKI DEZINTEGRACYJNE

Wirówki dezintegracyjne wykorzystują działanie siły odśrodkowej w celu zagęszczenia osadu oraz jego dezintegracji. Osad wydostający się z wirówki natrafia na noże lizacyjne lub specjalne pierścienie, które powodują jego rozbicie i zniszczenie komórek mikroorganizmów.

Badania dowodzą, że zastosowanie wirówek dezintegracyjnych wpływa na zwiększenie produkcji biogazu o 15–26% oraz pozwala osiągnąć o 50% wyższy stopień przefermentowania materii organicznej w porównaniu z osadem nie poddanym dezintegracji [5].

Do zalet tej metody należy jej prostota i brak uciążliwych odorów. Jednak wysokie zużycie energii i niewystarczająca ilość badań sprawia, że wirówki dezintegracyjne są rzadko stosowane na skalę techniczną [12].

2.2.6. METODA HYDROMECHANICZNA (HOMOGENIZACJA CIŚNIENIOWA)

Metoda ta, podobnie jak ultradźwięki, bazuje na zjawisku kawitacji. System składa się z wysokociśnieniowej pompy wytwarzającej ciśnienie sięgające kilkuset bar i zwężki kawitacyjnej. Osad pompowany jest z małą prędkością i pod dużym ciśnieniem. Po przejściu przez zwężkę następuje nagły wzrost prędkości i spadek ciśnienia, co sprzyja powstawaniu pęcherzyków kawitacji, które powodują dezintegrację osadu [17].

Badania wskazują, że zastosowanie wysokociśnieniowej homogenizacji może przyczynić się do wzrostu produkcji biogazu średnio o 30% [11].

Metoda hydromechaniczna jest stosunkowo prosta do wdrożenia, jednak obarczona jest szeregiem wad, do których należy zaliczyć niski stopień redukcji patogenów, wysokie zużycie energii, problem z zapychaniem zwężki i wysokie zużycie elementów.

2.3. METODY TERMICZNE

Obróbka cieplna powoduje zerwanie wiązań chemicznych w błonach komórkowych mikroorganizmów, w skutek czego następuje uwolnienie wewnątrzkomórkowych węglowodanów i lipidów. Działanie temperaturą w zakresie 60–180°C prowadzi do całkowitego zniszczenia błon komórkowych, co z kolei skutkuje uwolnieniem wszystkich składników komórki.

2.3.1. KONWENCJONALE OGRZEWANIE

Metoda ta polega na poddaniu osadów działaniu wysokiej temperatury. Energia dostarczana jest do układu poprzez wymienniki ciepła lub w postaci pary wodnej.

Jak pokazują badania zastosowanie tej metody pozwala osiągnąć wzrost produkcji biogazu na poziomie 25–75%.

Obróbka cieplna osadów jest metodą umożliwiającą osiągnięcie wysokiego stopnia higienizacji osadów. Wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne stanowią istotne ograniczenie w zastosowaniu tej metody [12, 17].

2.3.2. MIKROFALE

Promieniowanie mikrofalowe jest rodzajem promieniowania elektromagnetycznego z zakresu 300MHz do 30GHz. Jest to zaburzenie pól elektrycznego i magnetycznego rozchodzące się w przestrzeni prostopadle w stosunku do kierunku fali. Oddziaływanie promieniowania mikrofalowego z materią powodowane jest głównie reorientacją cząstek materii obdarzonych ładunkiem, bądź też będących układami biegunowymi w polu elektromagnetycznym o bardzo wysokiej częstotliwości. Badania dowodzą, że metoda ta pozwala na zwiększenie produkcji biogazu o 31%–79%.

Dezintegracja osadów promieniowaniem mikrofalowym jest skuteczną alternatywą dla konwencjonalnych metod termicznych. Mikrofałe są bezkontaktową, szybką i możliwie energooszczędną metodą. Brak jednak szczegółowych badań stanowi istotne ograniczenie w rozwoju i aplikacji instalacji mikrofalowej dezintegracji [15].

3. WYBÓR METODY KONDYCJONOWANIA

W świetle postępującej wiedzy dotyczącej procesów pozwalających na intensyfikację fermentacji metanowej osadów ściekowych, wybór odpowiedniej metody dezintegracji osadów niejednokrotnie stanowi problem. Głównym kryterium jest prognozowany wzrost ilości wyprodukowanego biogazu oraz stopnia przefermentowania osadów w porównaniu do klasycznych układów fermentacji metanowej. Zdecydowana większość zbadanych metod dezintegracji osadów daje gwarancję wzrostu ilości generowanego biogazu, jednakże dane dotyczące maksymalnego wzrostu są różne. Jest to związane z faktem, że skład i właściwości osadów ściekowych są zmienne i różne dla poszczególnych oczyszczalni, zatem nie można stwierdzić, która metoda jest najlepsza. Należy także pamiętać, że każda z technik dezintegracji obciążona jest pewnymi ograniczeniami w stosowaniu na skalę techniczną. Wdrażane są głównie te metody, które zostały dokładnie zbadane i uzyskały pozytywne opinie w skali technicznej. Są to przede wszystkim techniki mechaniczne i termiczne, których podstawą działania jest proces kawitacji [13].

4. PODSUMOWANIE

Wzrost generowanej masy osadów ściekowych sprawia, że ich odpowiednie zagospodarowanie stanowi problem. W ostatnich latach coraz większy nacisk kładzie się na metody, które pozwalają na zmniejszenie objętości osadów oraz uzyskanie produktu bezpiecznego pod względem sanitarnym. Bardzo istotnym jest również aspekt od-

zysku energii, który przekłada się na zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych. Dlatego też najpowszechniej stosowaną metodą przeróbki osadów ściekowych jest fermentacja metanowa. Posiada ona jednak szereg wad, takich jak długi czas zatrzymania osadów, niski stopień przefermentowania i mała wydajność produkcji biogazu. Dlatego też podejmowane są próby intensyfikacji procesu.

Jednym z rozwiązań jest dezintegracja osadów przed fermentacją, mająca na celu zniszczenie struktury osadów i komórek mikroorganizmów. W ten sposób materia organiczna staje się łatwo dostępna dla organizmów fermentacji metanowej, co pozwala na skrócenie fazy hydrolitycznej procesu i daje wymierne korzyści w postaci zwiększenia ilości biogazu i stopnia przefermentowania osadów.

Do najbardziej praktycznych sposobów dezintegracji osadów należy zaliczyć metody mechaniczne, a wśród nich metody kawitacyjne i termiczne, co wynika z bilansu energetycznego i eksploatacyjnego.

Źródło finansowania: BS/PB-401-301/13.

LITERATURA

- [1] CHIU Y.C., CHANG C.N., LIN J.G., HUANG S.J., *Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion*, Water Science and Technology, 1997, Vol. 36, No. 11, 155–162.
- [2] DELERIS S., GEAUGEY V., CAMACHO P., DEBELLEFONTAINE H., PAUL E., *Minimization of sludge production in biological processes: an alternative solution for the problem of sludge disposal*, Water Science and Technology, 2002, Vol. 46, No. 10, 63–70.
- [3] DELERIS S., PAUL E., AUDIC J.M., ROUSTAN M., DEBELLEFONTAINE H., *Effect of ozonation on activated sludge solubilization and mineralization*, Ozone: Science and Engineering, 2000, Vol. 22, No. 5, 473–486.
- [4] DEWIL R., APPELS L., BAYENS J., DEGREVE J., *Peroxidation enhances the biogas production in the anaerobic digestion of biosolids*, Journal of hazardous materials, 2007, Vol.146, No. 3, 577–581.
- [5] ELLIOTT A., MAHMOOD T., *Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp, and paper biotreatment residues*, Water Research, Vol. 41, No. 19, 4273–4286.
- [6] FOLADORI P., ANDREOTTOLA G., ZIGLIO G., *Sludge Reduction Technologies in Wastewater Treatments Plants*, IWA Publishing, London 2010.
- [7] GUPTA P., SINGH R.S., SACHAN A., VIDYARTHI A.S., GUPTA A., *A re-appraisal on intensification of biogas production*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, No. 7, 4908–4916.
- [8] HIELSCHER *Ultrasound technology*, <http://www.hielscher.com/ultrasonic-homogenizers-for-liquid-processing-3.htm?gclid=C1zzys6D68MCFWbHtAodklsArw>.
- [9] HOGAN F., MORMEDE S., CLARCK P., CRANE M., *Ultrasonic sludge treatment for enhanced anaerobic digestion*, Water Science and Technology, Vol. 50, No. 9, 25–32.
- [10] LAFITTE-TROUQUE S., FORSTER C.F., *The use of ultrasound and γ -irradiation as pretreatment for the anaerobic digestion of WAS at mesophilic and thermophilic temperatures*, Bioresource Technology, 2002, Vol. 84, No. 2, 113–118.

- [11] ONYECHE T., *Sewage sludge as source of energy*, [w]: Proceeding of the IWA specialized conference on sustainable sludge management: state-of-the-art, challenges and perspectives, Moscow Russia, May 29–31, 235–241.
- [12] PEREZ-ELVIRA S.I., DIEZ P.N., FERNANDEZ-POLANCO F., *Sludge minimization technologies*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2006, Vol. 5, No. 4, 375–398.
- [13] PODEDWORNA J., UMIEJEWSKA K., *Technologia osadów ściekowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
- [14] SHANG M., HOU H., *Studies on effect to paracetic acid pretreatment on anaerobic fermentation biogas production from sludge*, [w]: Power and Energy Engineering Conference, 2009, APPEEC 2009. Asia-Pacific. IEEE, 2009, 1–3.
- [15] QIAO W., WANG W., XUN R., LU W., YIN K., *Sewage sludge hydrothermal treatment by microwave irradiation combined with alkali addition*, Journal of Materials Science, Vol. 43, No. 7, 2431–2436.
- [16] TCHOBANOGLIOUS G, BURTON FL, STENSEL HD., *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, Metcalf & Eddy Inc., 3rd Edition, McGraw-Hill, New York 2003.
- [17] VINAY K.T., SHANG-LIEN L., *Application of physic-chemical pretreatment methods to enhance the sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: an up to date review*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2011, Vol. 10, No. 3, 215–242.
- [18] WEISE H.G.G., JUNG M., *Sludge disintegration by electrical shockwaves*, International conference on pulsed power applications (PPA), Gelsenkirchen 27–29 March 2001.
- [19] YUNQIN L., DEHAN W., SHAOQUAN W., CHUNMIN W., *Alkali pretreatment enhances biogas production in the anaerobic digestion of pulp and paper sludge*, 2009, Journal of Hazardous Materials, Vol. 170, No. 1, 366–373.

APPLICATION OF PHYSIC-CHEMICAL PRETREATMENT METHODS TO INTENSIFICATION OF ANAEROBIC DIGESTION OF SEWAGE SLUDGE

Anaerobic digestion (AD) is the most applied technologies for sludge treatment. However, low suspended solid removal and very long retention time are the main factors limiting the effectiveness of the process. For these reasons, in recent years many researches focus on intensification of limiting step of process AD, namely hydrolysis. Disintegration of sewage sludge is one of methods to enhance anaerobic digestion efficiency. These method disrupt cell walls of microorganism, which causes to the lysis or disintegration of sludge cells and consequently releases intracellular polymers and polymers from cell walls into the liquid phase. The use of these methods generally leads to an increase in the degree of decomposition of organic matter, what leads to higher energy recovery (biogas production) and lower residual digested sludge. In this review describes mechanical, thermal and chemical pretreatment methods.