

Michał PASTUSZKA, Anna GROSSER, Tomasz KAMIZELA

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

Fermentacja kwaśna osadów wstępnych poddanych sonifikacji

Acid Fermentation of Primary Sludge Subjected to Sonication

Organic carbon is the main source of energy and matter necessary for the development of micro-organisms. Removing the suspension from the wastewater in the primary settling tank causes a reduction in the concentration of organic compounds and their hydrolysis products including volatile fatty acids (VFA). As a result, the ratio of organic matter to nitrogen and phosphorus in wastewater after sedimentation is lower than in raw wastewater. Volatile fatty acids, especially acetic acid, are the most desirable and assimilable form of organic carbon. In biological wastewater treatment processes, the content of easily biodegradable organic carbon significantly influences the rate and efficiency of denitrification and dephosphorylation. There are a many of solutions that increase the content of organic matter, including VFA, in wastewater. The basic solutions include sedimentation time reduction, and in particular the use of the concepts of active primary settling tank with acid fermentation process. Other technological solutions are based on the use of acid fermentation in fermentors or special thickeners. The rate of acid fermentation process, leading to the formation of VFA is dependent on many factors. The basic limiting factors include content of biodegradable organic substance and temperature. The aim of the study was to evaluate the possibility of using sonication to intensify the production of volatile fatty acids from primary sludge in acid fermentation. The aim of the study was also to determine the combined effect of sonication time (sonication energy) and temperature of acid fermentation on the yield of volatile fatty acids. During the study, VFA generation was inhibited by the increase in sonication energy. The most effective acid fermentation, due to the production of LKT, was carried out under conditions of psychrophilic temperature i.e. 20°C.

Keywords: primary sludge, acid fermentation, sonication, temperature of acid fermentation

Wprowadzenie

Węgiel organiczny stanowi podstawowe źródło energii i materii, niezbędne do rozwoju mikroorganizmów. Usunięcie zawiesin ze ścieków w osadniku wstępnym powoduje zmniejszanie stężenia związków organicznych i produktów ich hydrolyzy, w tym lotnych kwasów tłuszczowych (LKT). W efekcie w ściekach poddawanych sedymentacji stosunek stężeń substancji organicznych do ilości azotu i fosforu jest mniejszy niż w ściekach surowych. Lotne kwasy tłuszczowe, a zwłaszcza kwas octowy (uzyskiwane w procesach fermentacji kwaśnej), stanowią najbardziej

pożądaną i przyswajalną formę węgla organicznego. W procesach biologicznego oczyszczania ścieków zawartość łatwoprzyswajalnego węgla organicznego istotnie wpływa na szybkość i efektywność denitryfikacji i defosfatacji [1-3].

Od wielu lat w oczyszczalniach ścieków stosowane są rozwiązania zwiększające zawartość substancji organicznej, w tym LKT, w ściekach. Do podstawowych zalicza się skrócenie czasu sedimentacji lub zastosowanie koncepcji aktywnego osadnika wstępnego, wykorzystującej proces fermentacji kwaśnej. Inne rozwiązania technologiczne bazują na wykorzystywaniu procesu fermentacji kwaśnej osadów wstępnych, prowadzonej w wydzielonych fermentorach lub zagęszczaczach-fermentorach [4].

Obecnie szereg konstrukcji reaktorów i procesów wykorzystujących fermentację kwaśną jest badanych w warunkach laboratoryjnych. Ahn i Speece [5] uzyskali zadowalające efekty fermentacji kwaśnej w reaktorze bez systemu mieszania, lecz z zastosowaniem warstwy kożucha osadowego. Peng i inni [6] zastosowali strefowy reaktor w technologii procesów nitryfikacji oraz denitryfikacji, a także w fermentacji kwaśnej osadu wstępnego. Podobny zamysł technologiczny był przedmiotem badań Wanga i innych naukowców [7]. Zaproponowany przez nich układ składał się z wstępnego reaktora SBR oraz wydzielonego reaktora, gdzie przebiegają procesy denitryfikacji, Anammox oraz fermentacja osadów nadmiernych.

Szybkość procesu fermentacji kwaśnej, prowadzącej do powstania LKT, jest zależna od wielu czynników, do których zalicza się m.in. właściwości osadów, w tym zawartość podatnej na rozkład biochemiczny substancji organicznej oraz obciążenie substratowe reaktora [8-12]. Jako kluczowe wymienia się takie parametry, jak: hydrauliczny czas zatrzymania, pH i temperaturę. Wyszczególnione parametry decydują nie tylko o efektywności fermentacji, ale i o formie uzyskiwanych produktów, w tym LKT bądź rozpuszczonych białek i węglowodanów [13-16].

Część doświadczalna fermentacji kwaśnej ukierunkowana jest na zwiększanie biodegradowalności substratów, a tym samym skrócenie fazy hydrolitycznej fermentacji. Bień i inni [17] wykazali, że w celu przyspieszenia fazy hydrolitycznej fermentacji metanowej możliwe jest zastosowanie sonifikacji jako czynnika homogenizującego i dezintegrującego osady ściekowe. Tian i inni [18] przeprowadzili badania nad dezintegracją osadów wstępnych z uwzględnieniem wpływu temperatury. Przeprowadzone badania i otrzymane wyniki potwierdziły możliwość zastosowania dezintegracji ultradźwiękowej, w tym uzyskanie charakterystyki osadów odpowiadającej źródłu łatwoprzyswajalnego węgla w procesie biologicznego usuwania fosforu. Sposobem zwiększającym dostępność substancji organicznej zawartej w osadach wstępnych jest fermentacja z wykorzystaniem *Lactobacillus brevis*. Rozwiązanie to umożliwiło transformację znacznych ilości substancji organicznej do formy rozpuszczalnej, w tym LKT [19, 20].

Ogólnie, osady ściekowe z trudnością ulegają beztlenowemu rozkładowi. Jednym ze sposobów ułatwiania ich biodegradacji, zwłaszcza koniecznej przed stabilizacją beztlenową, jest dezintegracja ultradźwiękowa. Fala ultradźwiękowa rozchodząca się w ośrodku ciekłym powoduje powstawanie szeregu określonych zjawisk natury elektrycznej, termicznej, mechanicznej i chemicznej. Za kluczową uznaje się kawi-

tację ultradźwiękową, której powstawanie i oddziaływanie tłumaczy się następująco: Podczas rozchodzenia się w cieczy fal ultradźwiękowych o dużym natężeniu, w miejscach rozrzedzeń (ujemne ciśnienie), może nastąpić rozerwanie ciągłości danego ośrodka. Początkowo powstające mikroskopowe kawerny przekształcają się w formę pęcherzyków wypełnionych, w wyniku dyfuzji, parami nasyconej cieczy lub rozpuszczonego gazu. To właśnie powstanie pęcherzyka i jego zapadanie (implozja) w kolejnej fazie zagęszczenia jest źródłem zjawiska kawitacji. Efektem kawitacji jest powstawanie lokalnych wysokich temperatur (5000 K) i ciśnień (20÷100 MPa), fal udarowych oraz strumieni tnących. Z chemicznego punktu widzenia kawitacji towarzyszy termiczna dysocjacja cząstek wody i powstawanie wolnych rodników ozonu oraz nadtlenku wodoru [21-24].

To silnie dezintegrujące oddziaływanie było podstawą wyboru sonifikacji jako metody umożliwiającej zwiększenie biodegradowalności osadów ściekowych. W oczyszczalniach ścieków stosowane są już instalacje do dezintegracji ultradźwiękowej zwłaszcza w celu intensyfikacji fermentacji metanowej osadów przykładowo firm CES czy VTA [25, 26]. Udowodniono, że dezintegracja ultradźwiękowa przyczynia się do zwiększania szybkości uwalniania materii organicznej, skrócenia czasu stabilizacji oraz intensyfikacji wytwarzanego biogazu [27, 28].

Zarówno zastosowanie, jak i efektywność dezintegracji ultradźwiękowej osadów ściekowych zależą od wielu czynników. Aby w pełni wykorzystać potencjał sonifikacji jako czynnika dezintegrującego, konieczne jest wprowadzenie do próbki odpowiedniej energii. Za nie w pełni ugruntowaną granicę oddziaływania fizycznego na osady poddawane sonifikacji uznaje się wartość 1000 kJ/kg s.m., która sprzyja poprawie właściwości sedymentacyjnych osadów. Powyżej 5000 kJ/kg s.m., a nawet 150 000 kJ/kg s.m. znajduje się obszar występowania efektu dezintegracyjnego, który powoduje lizę mikroorganizmów [29, 30].

Celem badań była wstępna ocena możliwości zastosowania dezintegracji ultradźwiękowej (sonifikacji) do intensyfikacji wytwarzania lotnych kwasów tłuszczowych z osadów wstępnych w procesie fermentacji kwaśnej. Na cel pracy składało się również określenie łącznego wpływu czasu sonifikacji (energii sonifikacji) oraz temperatury fermentacji kwaśnej na wydajność generacji lotnych kwasów tłuszczowych.

1. Metodyka badań

1.1. Osady wstępne

Osady do badań pobierano z oczyszczalni ścieków, zlokalizowanej w województwie śląskim. Średniodobowy dopływ ścieków do oczyszczalni wynosi blisko 45 000 m³/d. Substratem badań były osady wstępne pobierane ze studzienki rewizyjnej podczas opróżniania leja osadowego osadnika wstępnego. Temperatura próbek substratów, po czasie transportu i przygotowania doświadczenia, wynosiła około 20÷21°C. Inokulum stanowiły również osady wstępne, które przed właściwymi badaniami poddano 3-tygodniowej fermentacji. Osady z przeznaczeniem na

inokulum fermentowano w temperaturze 20, 37 oraz 55°C (warunki psychrofilowe, mezofilowe i termofilowe - odpowiednio do etapów I, II oraz III eksperymentu). Sucha masa, w tym sucha masa organiczna, inokulum i badanych osadów wahała się w granicach 25,8÷36,9 g/dm³ przy zawartości substancji organicznych 79,9÷83,2% s.m. (tab. 1).

Tabela 1. Sucha masa, sucha masa organiczna inokulum oraz badanych osadów wstępnych

Table 1. Dry mass, dry organic mass of inoculum and preliminary sediments tested

Osady wstępne	Sucha masa g/dm ³		Sucha masa organiczna %	
	s.m. \bar{x}	s.m. σ	s.m.o. \bar{x}	s.m.o. σ
Inokulum	36,9	0,36	79,96	0,87
Etap I	25,86	0,25	79,55	0,13
Etap II	31,30	0,61	83,19	0,22
Etap III	28,50	0,15	82,80	0,14
\bar{x} - średnia arytmetyczna, σ - odchylenie standardowe				

1.2. Sonifikacja

W badaniach wykorzystywano dezintegrator ultradźwiękowy Sonics VC 750. Generował on falę ultradźwiękową o częstotliwości 20 kHz i amplitudzie 22 μ m. Sonifikacji poddawano próbki osadów wstępnych o objętości 1000 cm³. Podstawową zmienną procesu dezintegracji ultradźwiękowej był czas propagacji fali ultradźwiękowej (5 oraz 15 minut). Pochodną czasu sonifikacji była energia sonifikacji wniesiona do próbki, a skalkulowana przez układ pomiarowy dezintegratora. Za podstawową wielkość operacyjną wiążącą energię ultradźwięków z charakterystyką osadów, a dokładniej z ich suchą masą, przyjęto energię właściwą sonifikacji, wyrażoną wzorem [27-30]:

$$ES = \frac{E}{V \cdot \text{s.m.}}, \frac{\text{kJ}}{\text{kg s.m.}}$$

gdzie:

E - energia wniesiona do badanej próbki w wyniku propagacji fali ultradźwiękowej w określonym czasie sonifikacji, kJ,

V - objętość sonifikowanej próbki, dm³,

s.m. - sucha masa sonifikowanych osadów, kg/dm³.

1.3. Przebieg eksperymentu

Badania wykonywano w trzech odrębnych etapach, różniących się temperaturą procesową, tj. 20°C - etap fermentacji psychrofilowej (etap I), 37°C - etap fermentacji mezofilowej (etap II) oraz 55°C - etap fermentacji termofilowej (etap III).

W celu zapewnienia założonej i stabilnej temperatury badania przeprowadzano z wykorzystaniem ciepłarek laboratoryjnych z wymuszonym obiegiem powietrza Poleko 240 CLW oraz szafy termostatycznej WTW TS 606 CZ/2 Var.

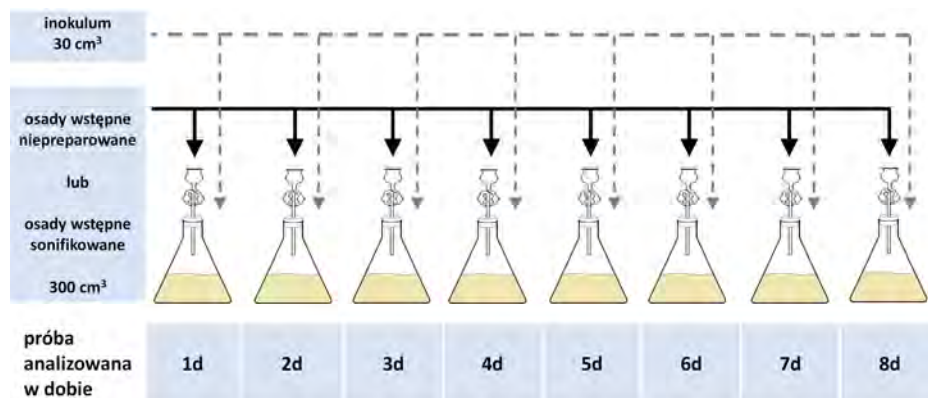
W ramach każdego z etapów eksperymenty przeprowadzono w trzech seriach. Seria badań A dotyczyła fermentacji kwaśnej niepreparowanych osadów wstępnych. Serie B i C to fermentacja kwaśna sonifikowanych osadów, odpowiednio w czasie 5 i 15 minut (tab. 2).

Tabela 2. Zmienne procesowe fermentacji kwaśnej osadów wstępnych niepreparowanych i sonifikowanych

Table 2. Process variables of acid fermentation of non-preconditioned sediments and sonified

Etap	Seria	Temperatura procesowa T_{PROC} °C	Czas sonifikacji t_s min	Energia E kJ \bar{x}	Energia E kJ σ
I	B	20°C	5	52,6	2,77
I	C	20°C	15	164,6	3,64
II	A	37°C	–	–	–
II	B	37°C	5	59,3	0,77
II	C	37°C	15	152,2	3,79
III	B	55°C	5	56,7	2,54
III	C	55°C	15	188,7	3,44

\bar{x} - średnia arytmetyczna, σ - odchylenie standardowe, E - energia wniesiona do badanej próbki, kJ



Rys. 1. Cykl realizacji oznaczeń badanych wskaźników

Fig. 1. The cycle of realizing the markings of the examined indicators

Proces fermentacji kwaśnej w fermentorach można prowadzić nawet przy czasie zatrzymania wynoszącym 6 dób [10]. W eksperymencie założono przeprowadzenie 8-dobowej okresowej fermentacji kwaśnej w kolbach fermentacyjnych. Każda seria badań, w każdym etapie, obejmowała przygotowanie zestawu 8 kolb, napełnionych inokulum (30 cm^3) oraz odpowiednio osadami niepreparowanymi bądź sonifikowanymi (300 cm^3), (rys. 1). W każdej kolejnej dobie eksperymentu

jedną z kolb opróżniano z mieszaniny fermentacyjnej w celu wykonania oznaczeń pH, zasadowości oraz stężenia lotnych kwasów tłuszczowych.

1.4. Metody analityczne

Oznaczanie analityczne stosowane w trakcie prowadzonych badań realizowano w oparciu o następujące metody:

- oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody według PN-EN 12880 - oznaczenie suchej masy (s.m.),
- oznaczanie strat przy prażeniu suchej masy osadu według PN-EN 12879 - oznaczenie suchej masy organicznej (s.m.o.),
- oznaczanie pH, kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej w osadach ścieków miejskich według PN-91/C-04540.05 - oznaczenie pH i zasadowości,
- oznaczanie stężenia lotnych kwasów tłuszczowych według metodyki i za pomocą testów kuwetowych firmy HACH LCK 365 - oznaczenie LKT.

Oznaczanie pH, zasadowości oraz lotnych kwasów tłuszczowych przeprowadzono w próbce cieczy osadowej. Próbkę uzyskano w wyniku odwirowania zawartości odpowiedniej kolby przy względnej sile odśrodkowej rcf (relative centrifugal force) wynoszącej 11 200 w czasie wirowania 15 min, a następnie przesączenia jej przez sączek miękki (gramatura: 65 g/m², czas filtracji próbki 10 ml wody destylowanej: 30 s).

2. Wyniki badań

Podstawowym efektem propagacji fali ultradźwiękowej w próbce był wzrost temperatury (tab. 3). Wzrost czasu sonifikacji i tym samym energii właściwej powodował zwiększenie temperatury próbek z około 20°C nawet do 45,5°C. Co istotne, założono, że w poszczególnych etapach i seriach badań energia właściwa sonifikacji była porównywalna. Ponadto uznano, że sonifikacja powodowała głównie zmiany fizyczne i nieznaczne zmiany chemiczne, dezintegracyjne. Powyższe wynika z uogólnień, a mianowicie wartości energii wniesionej do próbki E, wykładni energii w kJ, a także z zakresu stosowanych wartości ES, a przedstawionych w części literaturowej. Należy podkreślić, że przytaczane wartości dotyczą sonifikacji (dezintegracji) osadów nadmiernych poddawanych fermentacji metanowej. W zakresie sonifikacji osadów wstępnych brak jest w literaturze wartości referencyjnych. Założono jednak podobieństwo cytowanych wartości progowych dla osadów wstępnych.

Pomiary pH, wykonywane w serii I, nie wskazywały na istotne różnice w przebiegu fermentacji kwaśnej próbek sonifikowanych. W kolejnych dobach eksperymentu zaobserwowano stabilizację pH w zakresie 4,25÷4,75 (rys. 2a). W niewielkim stopniu próbki osadów sonifikowanych w czasie 15 minut (seria C) były środowiskiem mniej zakwaszonym niż osady nadźwiękawiane w czasie 5 minut (seria B). Odnotowano natomiast znaczną nieregularność zmian zasadowości próbek

w poszczególnych dobach eksperymentu (rys. 2b). Pozwalało to na ogólne stwierdzenie, że w próbkach serii C nastąpiło zwiększenie zasadowości, natomiast w serii B tendencję zmian zasadowości określano jako malejącą.

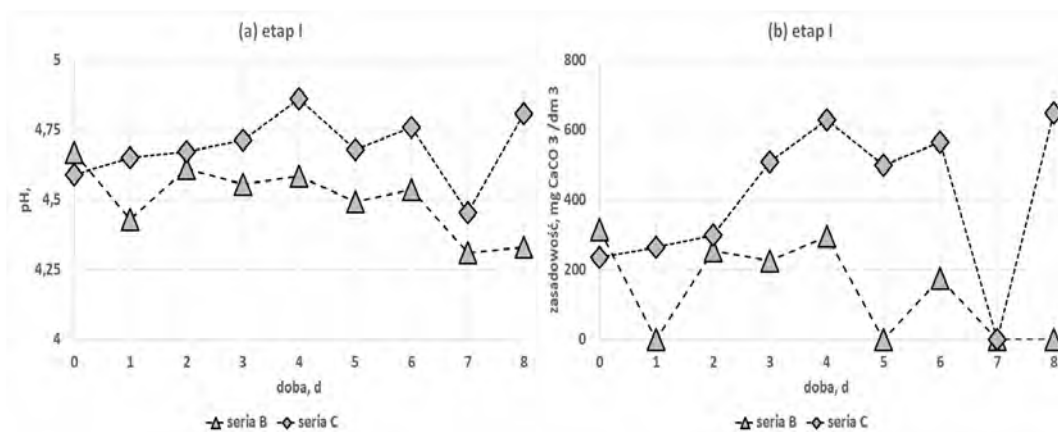
Tabela 3. Energia właściwa sonifikacji i wzrost temperatury próbek osadów wstępnych po sonifikacji

Table 3. Specific energy of sonification and temperature increase of pre-sludge sediment samples

Etap (temperatura fermentacji)	Seria	ES \bar{x}	ES σ	T _p \bar{x}	T _K \bar{x}	T _K σ
I (20°C)	B	2033	107	20,0	30,3	0,7
I (20°C)	C	6366	141	20,0	44,9	1,8
II (37°C)	A	–	–	20,0	21,0	0,1
II (37°C)	B	1895	25	20,0	26,8	2,4
II (37°C)	C	4863	121	20,0	40,3	2,6
III (55°C)	B	1990	89	20,0	30,6	1,1
III (55°C)	C	6620	121	20,0	45,5	4,0

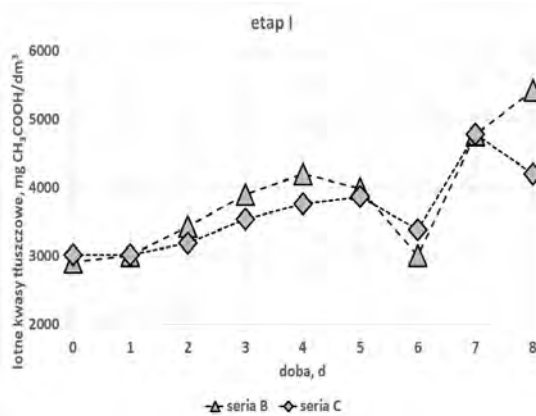
\bar{x} - średnia arytmetyczna, σ - odchylenie standardowe
T_p - temperatura pobranych osadów (substraty) po czasie transportu i przygotowania eksperymentu, °C, T_K - temperatura substratów po procesie sonifikacji, wprowadzanych (po wychłodzeniu do temperatury pokojowej) do kolb fermentacyjnych, °C
ES - energia właściwa sonifikacji, kJ/kg s.m.

Przebiegi zmian stężenia lotnych kwasów tłuszczowych w próbkach serii B i C były zbliżone (rys. 3). Ogólnie, odnotowywano wzrost stężenia LKT z 3000 do 5000 mg CH₃COOH/dm³, przy czym w 5 i 6 dobie następowało istotne „zużycie” i zmniejszanie stężenia lotnych kwasów tłuszczowych.



Rys. 2. Zmiana pH (a) oraz zasadowości (b) mieszaniny fermentacyjnej w etapie I

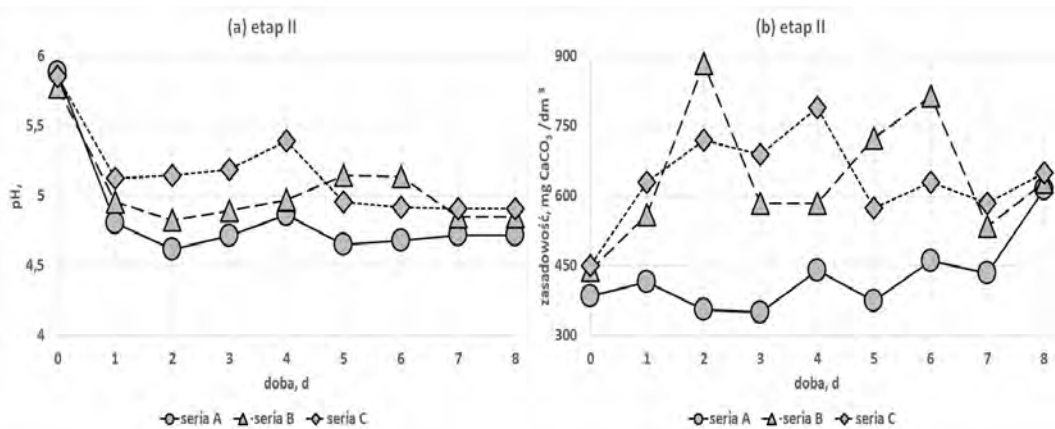
Fig. 2. Change in pH (a) and alkalinity (b) of the fermentation mixture in step I



Rys. 3. Zmiana stężenia lotnych kwasów tłuszczowych w mieszaninie poddawanej fermentacji kwaśnej w warunkach psychrofilowych (etap I)

Fig. 3. Change in the concentration of volatile fatty acids in the mixture subjected to acid fermentation under psychrophilic conditions (stage I)

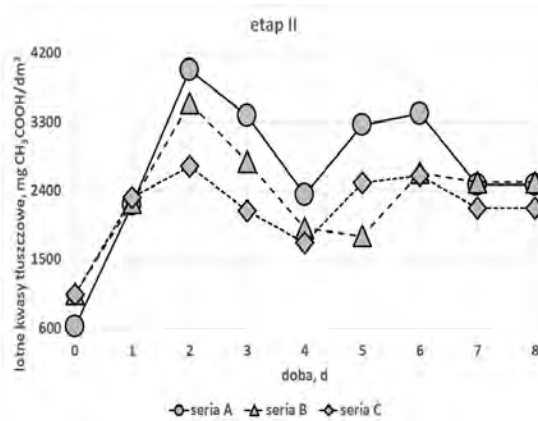
W etapie II odnotowano podobną tendencję zmiany pH (rys. 4a). W pierwszej dobie eksperymentu następowało obniżanie pH z ok. 5,75 do 4,75. W kolejnych dobach pH próbek oscylowało wokół wartości 5. Odnotowano, że najniższe wartości pH występowały dla osadów serii A (niesonifikowanych), natomiast najwyższe pH odnotowywano dla osadów serii C (sonifikacja - 15 minut). Zasadowość osadów niesonifikowanych (seria A) ogólnie utrzymywała się na stałym poziomie, ok. 400 mg CaCO₃/dm³ (rys. 4b). Wyższą zasadowość od 50 do 75% uzyskiwano dla próbek serii B i C. W tych seriach następowało (2 doba) zwiększanie zasadowości, w kolejnych dobach obserwowano fluktuacje wskaźnika.



Rys. 4. Zmiana pH (a) oraz zasadowości (b) mieszaniny fermentacyjnej w kolejnych dobach prowadzenia badań etapu II

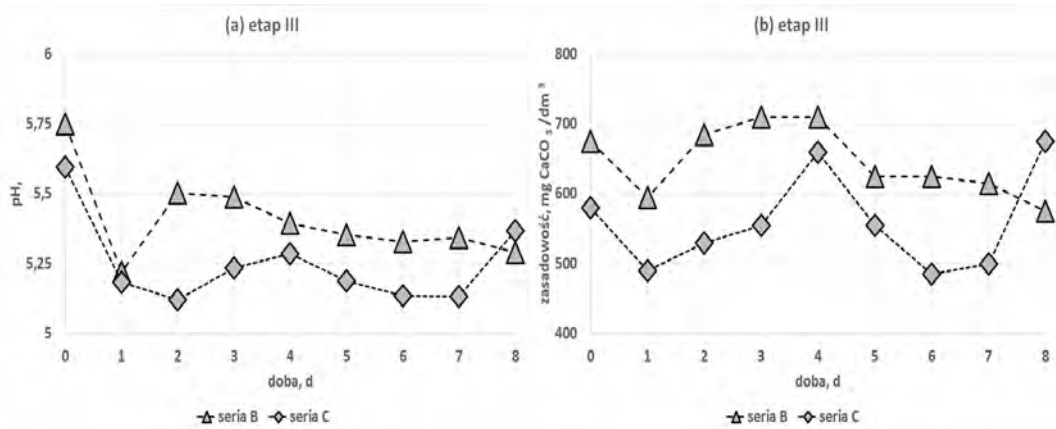
Fig. 4. Change in the pH (a) and alkalinity (b) of the fermentation mixture in the following days of conducting stage II tests

Analogicznie jak w przypadku pH, zmiany stężenia LKT w poszczególnych seriach badań A, B i C wykazywały podobną tendencję zmian (rys. 5). Co charakterystyczne, maksimum produkcji stężenia LKT odnotowywano w 2 dobie trwania procesu. Od 2 do 4 doby następowało natomiast załamanie w generacji LKT. Najwyższą produkcję LKT w ilości 4000 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ uzyskiwano z próbek osadów niepreparowanych (seria A). Odpowiednio dla osadów serii B i C uzyskiwano maksymalne wartości stężeń LKT na poziomie 3600 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ oraz 2700 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$.



Rys. 5. Zmiana stężenia lotnych kwasów tłuszczowych w mieszaninie poddawanej fermentacji kwaśnej w warunkach mezofilowych (etap II)

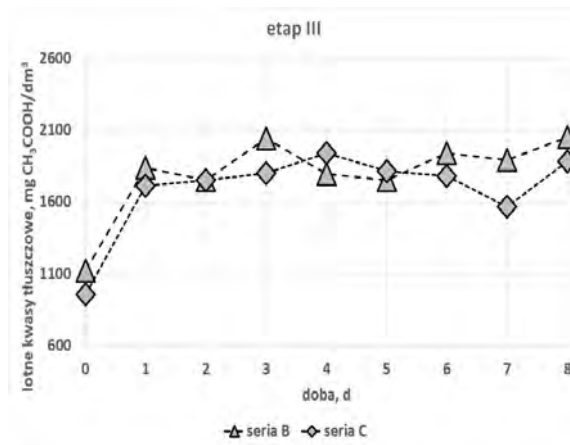
Fig. 5. Change in the concentration of volatile fatty acids in the mixture subjected to acid fermentation in mesophilic conditions (stage II)



Rys. 6. Zmiana pH (a) oraz zasadowości (b) mieszaniny fermentacyjnej w dobach procesowych etapu III

Fig. 6. Change in pH (a) and alkalinity (b) of the fermentation mixture in the process days of stage III

W III etapie badań fermentacja osadów wstępnych przebiegała również w warunkach odczynu kwaśnego, a zmiany występowały przy wąskim zakresie pH $5,15 \div 5,75$ (rys. 6a). Zasadowość próbek również zmieniała się w zawężonym zakresie od 500 do 700 mg $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$ (rys. 6b). Naprzemienne zmiany rosnące i malejące wartości pH i zasadowości utrudniają analizę otrzymywanych wyników. Niemniej jednak zaobserwowano, że wyższe pH i zasadowość były charakterystyczne dla osadów serii B (sonifikowanych w czasie 5 minut).



Rys. 7. Zmiana stężenia lotnych kwasów tłuszczowych w mieszaninie poddawanej fermentacji kwaśnej w warunkach termofilowych (etap III)

Fig. 7. Change in the concentration of volatile fatty acids in the mixture subjected to acidic fermentation under thermophilic conditions (stage III)

Przebieg intensyfikacji stężeń lotnych kwasów tłuszczowych wykazywał, że istotny przyrost nastąpił wyłącznie w pierwszej dobie procesu z 1100 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ do ok. 1900 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ (rys. 7). Poziom 1900 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ utrzymał się aż do 8 doby procesowej. Nie stwierdzono również istotnych różnic pomiędzy próbkami serii B (sonifikacja 5 minut) a serii C (15 minut) w intensywności generacji LKT.

2.1. Analiza wyników badań

Analizę wyników badań przeprowadzono w oparciu o średnie arytmetyczne i odchylenia standardowe skalkulowane z 8 dób eksperymentu (tab. 4). Przedstawienie tych wartości posłużyło do oszacowania zmienności badanych wskaźników.

W etapie I fermentacja kwaśna przebiegała w warunkach najniższego pH oraz najniższej zasadowości. Przy wzroście temperatury procesowej do 37°C (etap II) i kolejno do 55°C (etap III) ogólnie wystąpił wzrost średniej wartości pH i zasadowości. Z uwagi na średnie stężenia lotnych kwasów tłuszczowych uznano, że etap I był najbardziej efektywny z uwagi na możliwość generacji LKT. Fermentacja

kwaśna w temperaturze 37°C ograniczała produkcję LKT. Stosując temperaturę 55°C (etap III), uzyskane stężenie LKT było o 50% mniejsze niż w etapie I (20°C).

Tabela 4. **Wartości średnie i odchylenia standardowe oznaczonych wskaźników w poszczególnych etapach i seriach badawczych**

Tabela 4. **Average values and standard deviations of the indicated indicators in individual stages and research series**

Etap	Seria	pH \bar{x}	pH σ	Zas. \bar{x}	Zas. σ	LKT \bar{x}	LKT σ
I (20°C)	B	4,50	0,12	141	131	3856	814
I (20°C)	C	4,69	0,11	406	205	3649	553
II (37°C)	A	4,85	0,37	426	76	2689	926
II (37°C)	B	5,05	0,28	640	134	2337	661
II (37°C)	C	5,16	0,29	636	91	2155	484
III (55°C)	B	5,41	0,15	646	47	1801	262
III (55°C)	C	5,25	0,14	559	66	1802	279
Zas. - zasadowość, mg CaCO ₃ /dm ³ LKT - lotne kwasy tłuszczowe, mg CH ₃ COOH/dm ³							

Odnosząc się do wpływu sonifikacji substratów, a bazując na wartościach pH i zasadowości próbek (etapy I i II), stwierdza się, że wydłużenie czasu sonifikacji substratów (z 5 minut - seria B do 15 minut - seria C) powodowało zmianę warunków fermentacji w formie zwiększonej alkalizacji środowiska fermentacji. Porównując wyniki uzyskane w etapie I (serie B i C), a zwłaszcza w etapie II (serie A, B i C), stwierdzono, że ograniczenie generacji LKT wynikało ze wzrostu czasu i energii sonifikowanych substratów.

Podsumowując wyniki analizy matematycznej, stwierdza się, że przedstawienie zachodzących przemian w formie średnich arytmetycznych, jak również odchylen standardowych czyni wnioskowanie niepewnym. Istotnym mankamentem jest brak prób odniesienia w etapach I i III (tj. serii A - osady niepreparowane). Przypuszcza się jednak, że zróżnicowanie temperatur fermentacji kwaśnej ma bardziej istotny wpływ m.in. na generację LKT niż zróżnicowanie energii sonifikacji.

Wyniki wydajności generacji LKT w funkcji suchej masy oraz suchej masy organicznej badanych osadów (pomijając wpływ sonifikacji) mogą stanowić potwierdzenie, że wzrost temperatury procesowej powodował ograniczenie efektywności fermentacji kwaśnej (tab. 5). W etapie I uzyskano średnią wartość wynoszącą blisko 150 mg CH₃COOH/g s.m. W etapach II i III wydajność generacji LKT była prawie dwukrotnie mniejsza i wynosiła 60÷80 mg CH₃COOH/g s.m. Uwagę zwrócono również na zmienność w generacji LKT, która dla etapów I i III wynosiła około 17% wartości średniej, dla etapu II około 29%.

Tabela 5. Wydajność generacji lotnych kwasów tłuszczowych w funkcji suchej masy i suchej masy organicznej badanych osadów

Table 5. Efficiency of generation of volatile fatty acids as a function of dry mass and organic dry matter of sediments studied

Etap	Seria	$q_{s.m.}$ \bar{x}	$q_{s.m.}$ σ	$q_{s.m.o.}$ \bar{x}	$q_{s.m.o.}$ σ
I (20°C)	B	149,10	31,47	187,44	39,57
I (20°C)	C	141,09	21,38	177,38	26,88
II (37°C)	A	85,92	29,60	103,28	35,36
II (37°C)	B	74,66	21,12	89,75	25,39
II (37°C)	C	68,86	15,47	82,77	18,59
III (55°C)	B	63,19	9,18	76,28	11,08
III (55°C)	C	59,38	9,78	71,67	11,81

$q_{s.m.}$ - wydajność jednostkowa generacji LKT z suchej masy osadów, mg CH₃COOH/g s.m.
 $q_{s.m.o.}$ - wydajność jednostkowa generacji LKT z suchej masy organicznej osadów, mg CH₃COOH/g s.m.o.

Analiza wydajności generacji LKT pozwala również na stwierdzenie, że sonifikacja osadów spowodowała ograniczenie efektywności procesu kwaśnej fermentacji. Wydłużenie czasu sonifikacji z 5 minut (seria B) do 15 minut (seria C) powodowało powolny spadek wydajności.

3. Wnioski i hipotezy

W oparciu o przeprowadzone badania sprecyzowano następujące wnioski:

- Generacja lotnych kwasów tłuszczowych w zakresie przeprowadzonego eksperymentu nie może być intensyfikowana poprzez zastosowanie sonifikacji. Zwiększenie energii sonifikacji dodatkowo ograniczało produkcję LKT.
- Najbardziej efektywną, z uwagi na produkcję LKT, fermentację kwaśną osadów wstępnych przeprowadzono w warunkach temperatury skrajnie psychrofilowej, tj. 20°C. Fermentacja kwaśna osadów w temperaturach mezofilowych (etap II - 37°C) prowadzi do wyraźnego ograniczenia wydajności generacji LKT. Zastosowanie temperatur termofilowych uznano za nieuzasadnione.

Uzyskane wyniki badań, ich analiza oraz przedstawione wnioski rzutują na ocenę zaplanowanego eksperymentu, jak również możliwe hipotezy badawcze, a służące organizacji dalszych doświadczeń w większej skali i zakresie:

1. Wpływ rosnącej temperatury na ograniczoną produkcję LKT prawdopodobnie wynika z braku optymalnych warunków dla wzrostu biomasy prowadzącej rozkład substancji organicznej do lotnych kwasów tłuszczowych.
2. Kluczowy dla przeprowadzonych badań nad fermentacją kwaśną osadów sonifikowanych jest prawdopodobnie odpowiedni stosunek inokulum do substratów. Wymaga to jednak potwierdzenia na drodze eksperymentalnej umożliwiającej

- wypracowanie metodyki testowej na kształt okresowych testów potencjału metanogenego.
- Przypuszcza się, że w wyniku sonifikacji mogą tworzyć się produkty pośrednie inhibujące reakcję biochemiczną wraz z dezintegracją mikroorganizmów prowadzących proces fermentacji kwaśnej, co może ograniczać efektywność generacji LKT.
 - Z uwagi na uzyskane wyniki zastosowanie sonifikacji upatruje się w generacji produktów łatwobiodegradowalnych innych niż lotne kwasy tłuszczowe. W ocenie sonifikacji osadów wstępnych można posłużyć się np. stopniem dezintegracji opartym na chemicznym zapotrzebowaniu na tlen, na wzór parametru oznaczonego podczas dezintegracji osadów nadmiernych.
 - Kolejne badania powinny uwzględnić szerszy zakres analityczny, np. zmiany stężeń azotu amonowego czy suchej masy organicznej. Kluczowa byłaby jednak analiza jakościowo-ilościowa uzyskanych produktów, co umożliwiłoby uszczegółowienie zachodzących przemian biochemicznych.

Podziękowania

Pracę sfinansowano ze środków BS PB 401 301/11.

Literatura

- Hatziconstantinou G.J., Yannakopoulos P., Andreadakis A., Primary sludge hydrolysis for biological nutrient removal, *Water Science Technology* 1996, 34, 1-2, 417-423.
- Mulkerrins D., Dobson A.D.W., Collieran E., Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters, *Environment International* 2004, 30, 249-259.
- Yuan Q., Baranowski M., Oleszkiewicz J.A., Effect of sludge type on the fermentation products, *Chemosphere* 2010, 80, 445-449.
- Chanona J., Ribes J., Seco A., Ferrer J., Optimum design and operation of primary sludge fermentation schemes for volatile fatty acids production, *Water Research* 2006, 40, 53-60.
- Ahn Y.H., Speece R.E., Elutriated acid fermentation of municipal primary sludge, *Water Research* 2006, 40, 2210-2220.
- Peng Y., Zhang L., Zhang S., Gan Y., Wu C., Enhanced nitrogen removal from sludge dewatering liquor by simultaneous primary sludge fermentation and nitrate reduction in batch and continuous reactors, *Bioresource Technology* 2012, 104, 144-149.
- Wang B., Peng Y., Guo Y., Yuan Y., Zhao M., Wang S., Impact of partial nitrification degree and C/N ratio on simultaneous sludge fermentation, denitrification and Anammox process, *Bioresource Technology* 2016, 219, 411-419.
- Banister S.S., Pretorius W.A., Optimisation of primary sludge acidogenic fermentation for biological nutrient removal, *Water SA* 1998, 24, 1, 35-41.
- Miron Y., Zeemann G., Lier J.B., Lettinga G., The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems, *Water Research* 2000, 34, 5, 1705-1713.
- Rössle W.H., Pretorius W.A., A review of characterisation requirements for in-line fermenters. Paper 2: Process characterisation, *Water SA* 2001, 27, 3, 413-422.
- Bouzas A., Ribes J., Ferrer J., Seco A., Fermentation and elutriation of primary sludge: Effect of SRT on process performance, *Water Research* 2007, 41, 747-756.

- [12] Sanchez Rubal J., Cortacans Torre J.A., Castillo Gonzalez I., Influence of temperature, agitation, sludge concentration and solids retention time on primary sludge fermentation, *International Journal of Chemical Engineering* 2012, Article ID 861467, 8 pages.
- [13] Banerjee A., Elefsiniotis P., Tuhar D., Effect of HRT and temperature on the acidogenesis of municipal primary sludge and industrial wastewater, *Water Science Technology* 1998, 38, 8-9, 417-423.
- [14] Wu H., Yang D., Zhou Q., Song Z., The effect of pH on anaerobic fermentation of primary sludge at room temperature, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 172, 196-201.
- [15] Cokgor E.U., Oktay S., Tas D.O., Zengin G.E., Orhon D., Influence of pH and temperature on soluble substrate generation with primary sludge fermentation, *Bioresource Technology* 2009, 100, 380-386.
- [16] Peces M., Astals S., Clarke W.P., Jensen P.D., Semi-aerobic fermentation as a novel pre-treatment to obtain VFA and increase methane yield from primary sludge, *Bioresource Technology* 2016, 200, 631-638.
- [17] Bień J., Kamizela T., Kowalczyk M., Grosser A., Zwierz N., Zabochnicka-Świątek M., The effectiveness of acid fermentation of sonicated primary sludge, *Journal of Residuals Science & Technology* 2015, 12, 1, 1-8.
- [18] Tian Q., Wang Q., Zhu Y., Li F., Zhuang L., Yang B., Enhanced primary sludge sonication by heat insulation to reclaim carbon source for biological phosphorous removal, *Ultrasonics Sonochemistry* 2017, 34, 123-129.
- [19] Oh M.H., Lee S.M., Hong S.H., Choi H.N., Lee E.Y., Monitoring of *Lactobacillus* sp. inoculated in the reactor to evaluate the solubilization efficiency of primary sludge, *International Biodeterioration & Biodegradation* 2013, 85, 603-607.
- [20] Oh M.H., Lee S.M., Hong S.H., Choi H.N., Kim I.S., Lee E.Y., Solubilization of primary sewage sludge by freeze-dried *Lactobacillus brevis*, *International Biodeterioration & Biodegradation* 2014, 95, 195-199.
- [21] Śliwiński A., *Ultradźwięki i ich zastosowania*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
- [22] Portenlanger G., Mechanical and radical effect of ultrasound, *TU Hamburg-Hamburg Reports on Sanitary Engineering*, 25, *Ultrasound in Environmental Engineering* 1999, 11-22.
- [23] Kuijpers M.W.A., Kemmere M.F., Keurentjes J.T.F., Calorimetric study of the energy efficiency for ultrasound-induced radical formation, *Ultrasonics* 2002, 40, 675-678.
- [24] Gogate P.R., Kabadi A.M., A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology, *Biochemical Engineering Journal* 2009, 44, 60-72, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2008.10.006>.
- [25] <http://www.ces.com.pl/produkty/pozostale-produkty/ultradzwiekowa-dezintegracja-osadu-sciekowego.html>.
- [26] <http://www.vta.cc/pl/Urządzenia-i-technologie/Dezintegracja-osadów-ściekowych>.
- [27] Zawieja I., Wolny L., Wolski P., Influence of ultrasonic pretreatment on anaerobic digestion of excess sludge from the food industry, *Annual Set The Environment Protection* 2015, 17, 351-366.
- [28] Wolski P., Zawieja I., Susceptibility of conditioned excess sewage sludge to biodegradation and dewatering, *Environment Protection Engineering* 2015, 41, 3, 5-17.
- [29] Pilli S., Bhunia P., Yan S., LeBlanc R.J., Tyagi R.D., Surampalli R.Y., Ultrasonic pretreatment of sludge: A review, *Ultrasonics Sonochemistry* 2011, 18, 1-18.
- [30] Kidak R., Wilhelm A.M., Delmas H., Effect of process parameters on the energy requirement in ultrasonical treatment of waste sludge, *Chemical Engineering and Processing* 2009, 48, 1346-1352.

Częstochowa University of Technology, Faculty of Infrastructure and Environment
Institute of Environmental Engineering
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa
e-mail: tkamizela@is.pcz.czest.pl

Streszczenie

Węgiel organiczny stanowi podstawowe źródło energii i materii, niezbędne do rozwoju mikroorganizmów. Usunięcie zawiesin ze ścieków w osadniku wstępnym powoduje zmniejszenie stężenia nie tylko związków organicznych, ale również produktów ich hydrolizy, w tym lotnych kwasów tłuszczowych (LKT). W efekcie w ściekach poddawanych sedymentacji stosunek stężeń substancji organicznych do ilości azotu i fosforu jest mniejszy niż w ściekach surowych.

Lotne kwasy tłuszczowe, a zwłaszcza kwas octowy, stanowią najbardziej pożądaną i przyswajalną formę węgla organicznego. W procesach biologicznego oczyszczania ścieków zawartość łatwo przyswajalnego węgla organicznego istotnie wpływa na szybkość i efektywność denitryfikacji i defosfatacji. Znanych jest szereg rozwiązań zwiększających zawartość substancji organicznej, w tym LKT, w ściekach. Do podstawowych zalicza się skrócenie czasu sedymentacji, a zwłaszcza zastosowanie aktywnego osadnika wstępnego wykorzystującego proces fermentacji kwaśnej. Inne rozwiązania technologiczne bazują na wykorzystaniu procesu fermentacji kwaśnej osadów wstępnych prowadzonej w fermentorach lub zagęszczaczach-fermentorach. Szybkość procesu fermentacji kwaśnej, prowadzącego do powstania LKT, jest zależna od wielu czynników. Do podstawowych czynników limitujących zalicza się m.in. zawartość podatnej na rozkład biochemiczny substancji organicznej oraz temperaturę.

Celem badań była ocena możliwości zastosowania dezintegracji ultradźwiękowej (sonifikacji) do intensyfikacji wytwarzania lotnych kwasów tłuszczowych z osadów wstępnych w procesie fermentacji kwaśnej. Cel pracy obejmował również określenie łącznego wpływu temperatury fermentacji kwaśnej oraz czasu sonifikacji (energii sonifikacji) na wydajność generacji lotnych kwasów tłuszczowych.

Podczas badań zaobserwowano zahamowanie generacji LKT w wyniku wzrostu energii sonifikacji. Najbardziej efektywną, z uwagi na produkcję LKT, fermentację kwaśną osadów wstępnych przeprowadzono w warunkach temperatury psychrofilowej, tj. 20°C.

Słowa kluczowe: osady wstępne, fermentacja kwaśna, sonifikacja, temperatura fermentacji kwaśnej