

## EFEKTYWNOŚĆ GENEROWANIA LOTNYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH PODCZAS MEZOFILOWEJ I TERMOFILOWEJ FERMENTACJI METANOWEJ OSADÓW NADMIERNYCH

Iwona Zawieja<sup>1</sup>, Lidia Wolny<sup>1</sup>, Marta Próba<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, e-mail: izawieja@is.pcz.czyst.pl, wolny@is.pcz.czyst.pl, akasza85@tlen.pl

### STRESZCZENIE

Aktywność mikroorganizmów warunkujących szybkość przemian zachodzących podczas procesu fermentacji metanowej zależy od warunków środowiskowych procesu. Czynnikiem intensyfikującym przebieg fermentacji metanowej jest wzrost temperatury procesu. Prowadzenie procesu fermentacji metanowej w warunkach termofilowych wpływa na szybkości reakcji zachodzących podczas fazy hydrolizy, przyczyniając się do zwiększenia stężenia lotnych kwasów tłuszczowych generowanych z osadów, a w efekcie zwiększenia produkcji biogazu. Należy jednak podkreślić, iż bakterie termofilne wykazują dużą wrażliwość na zmiany temperatury już rzędu  $\pm 0,5^\circ\text{C}/\text{d}$ , przy optimum ich wzrostu w zakresie  $52\text{--}55^\circ\text{C}$ . W związku z tym, aby proces przebiegał optymalnie, bez zakłóceń, konieczne jest zapewnienie stabilnych warunków środowiskowych prowadzących do maksymalnej redukcji substancji organicznych. Podstawowym substratem badań, charakteryzującym się wysoką zawartością związków organicznych i związków azotowych, były osady nadmierne. W celu określenia wpływu fermentacji termofilowej na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych osady ściekowe poddano 8-dobowej stabilizacji beztlenowej. Wykonano następujące oznaczenia fizyczno-chemiczne: sucha masa, pH, zasadowość, lotne kwasy tłuszczowe, chemiczne zapotrzebowanie na tlen. W kolejnych dobach procesu, w odniesieniu do fermentacji prowadzonej w warunkach mezofilowych, odnotowano wzrost generowania lotnych kwasów tłuszczowych oraz korelujący z nim wzrost wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen. W 8 dobie procesu prowadzonego w warunkach termofilowych stężenie lotnych kwasów tłuszczowych wynosiło  $1749 \text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ , natomiast wartość chemicznego zapotrzebowania na tlen  $3279 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ , przy zasadowości rzędu  $3800 \text{ mgCaCO}_3/\text{dm}^3$ .

**Słowa kluczowe:** osady nadmierne, termofilowa fermentacja metanowa, termiczna dezintegracja, lotne kwasy tłuszczowe, chemiczne zapotrzebowanie na tlen

## EFFICIENCY OF GENERATING VOLATILE FATTY ACIDS DURING MESOPHILIC AND THERMOPHILIC ANAEROBIC DIGESTION OF EXCESS SLUDGE

### ABSTRACT

Microbial activity determining the speed of the changes occurring during the process of anaerobic digestion depends on the environmental conditions of the process. The factor intensifying the process of methane fermentation is an increase of temperature. The conducting of the methane fermentation in thermophilic conditions affect the rate of the reactions taking place during the phase of hydrolysis, thus contributing to increase the concentration of volatile fatty acids generated from the sludge, resulting in increasing the production of biogas. It should be noted, however, that thermophilic bacteria have a high sensitivity to temperature changes already the order of  $\pm 0.5^\circ\text{C}/\text{d}$  at their optimum growth in the range of  $52\text{--}55^\circ\text{C}$ . Therefore, for the process would run optimally smoothly unnecessary to ensure stable environmental conditions leading to maximum reduction of organic substances. The basic test substrate, characterized by a high content of organic and nitrogen compounds, is excess sludge. To determine the effect of generating the volatile fatty acids during the thermophilic fermentation the sludge was submitted 8-daily anaerobic stabilization. The following designations of physico-chemical characteristics were made: dry matter, pH, alkalinity, volatile fatty acids, the chemical oxygen demand. In the following days of the process operation with regard to fermentation carried out under mesophilic conditions the increase of volatile fatty acids generation was observed, which also correlated with the increase of the chemical oxygen demand. In the 8th day of thermophilic conditions the concentration of volatile fatty acids was  $1749 \text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ , while the chemical oxygen demand  $3279 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$  and the alkalinity row of  $3800 \text{ mgCaCO}_3/\text{dm}^3$ .

**Keywords:** excess sludge, thermophilic anaerobic digestion, thermal disintegration, volatile fatty acids, the chemical oxygen demand;

## WPROWADZENIE

Temperatura jest ważnym parametrem wpływającym na równowagę dynamiczną osadów w komorze fermentacyjnej. Parametr ten wpływa w istotny sposób na szybkość reakcji zachodzących w trakcie procesu fermentacji metanowej [Bień 2011]. W przypadku termofilowej fermentacji metanowej temperatura jest głównym czynnikiem wpływającym na charakter populacji mikroorganizmów bytujących w osadach, a niektóre z fenotypów wykazują słabe powiązanie z innymi warunkami procesu [Hasina i in. 2013].

Termofilowa fermentacja metanowa przebiega w temperaturze od 40 do 80 °C. Poddanie osadów ściekowych beztlenowej stabilizacji w warunkach termofilowych pozwala na stabilizację i higienizację osadów. Fermentacja w warunkach termofilowych przebiega szybciej, niż w warunkach mezofilowych, co wiąże się ze skróceniem czasu procesu. [Dąbrowska 2009, Heidrich 1999].

Zaletami termofilowej fermentacji metanowej jest większy stopień redukcji masy organicznej, wygenerowanie łatwiej odwadniającego się osadów, wzrost stopnia zniszczenia patogenów. W warunkach termofilowych następuje intensyfikacja produkcji biogazu, przy obserwowanym jednocześnie spadku zawartości metanu [Dąbrowska 2009].

Na zachwianie równowagi fermentacji metanowej wpływają częste lub nagłe zmiany temperatury. Dla prawidłowego przebiegu fermentacji metanowej stężenie jonów wodorowych powinno wynosić od 6,8 do 7,4 [Janosz-Rajczyk 2008, Grübel i in. 2014].

Od wartości temperatury zależy szybkość każdej reakcji chemicznej, ale też stan fizyczno-chemiczny wszystkich cząsteczek białkowych i nukleinowych. Szybkość reakcji chemicznych wzrasta dwukrotnie, niekiedy trzykrotnie po podwyższeniu temperatury o 10 °C. Podwyższenie temperatury powyżej granicy, przy jakiej jest naruszana struktura białek enzymatycznych powoduje zahamowanie reakcji metabolicznych [Barański i Zawieja 2010, Dąbrowska 2012, Kunicki-Goldfinger 2005, Zawieja i Wolski 2013].

Dla stabilnego przebiegu metanogenezy różnica temperatury w ciągu doby nie powinna przekraczać 2 °C/dobę. Gwałtowne zmiany temperatury (powyżej 1 °C) w ciągu doby powodują obumieranie bakterii metanowych, jak również mają wpływ na inne bakterie.

Ze względu na różnice w optymalnej temperaturze dla rozwoju bakterii dzieli się je na psychrofile (poniżej 20 °C), mezofile (20–40 °C) i termofile (40–80 °C) [Dąbrowska 2012].

Minimalna i maksymalna temperatura różni się od optymalnej i dlatego dla względnych termofili optimum specyficznej szybkości przyrostu wynosi od 45–60 °C, temperatura minimalna 25 do 45 °C, a maksymalna 60–65 °C. Dla bezwzględnych termofili optimum wzrostu i rozwoju to 60 do 75 °C, a minimalna temperatura 40 do 55 °C. Termofile posiadają w swoich błonach duże ilości nasyconych kwasów tłuszczowych, fosfolipidów i karotenoidów. Termofile są odporne na temperaturę dzięki strukturze błony i ciepłoodporności ich enzymów. Mezofile mogą się adaptować do temperatury, w jakich bytują termofile i odwrotnie [Barański i Zawieja 2010, Dąbrowska 2012, Kunicki-Goldfinger 2005].

W wyniku poddania osadów fermentacji metanowej w warunkach termofilowych następuje zwiększenie generowania lotnych kwasów tłuszczowych oraz intensyfikacja produkcji biogazu przy jednoczesnym wzroście stopnia przefermentowania osadów [Barański i Zawieja 2010, Bień i in. 2011, Dąbrowska 2012, Ven Ning Chan i in. 2003, Taira Hidaka i in. 2013, Janosz-Rajczyk 2008, Małkowski i in. 2011, Myszograj 2011].

Poddanie osadów termicznej dezintegracji wpływa na wzrost podatności tych osadów na biodegradację. Jak podaje Neyens and Baeyens [Neyens i Baeyens 2003] modyfikacja osadów w temperaturze 60–80 °C przez 60–120 min korzystnie wpływa na przebieg hydrolizy, fazy limitującej efektywność fermentacji metanowej.

Celem badań było określenie intensywności generowania lotnych kwasów tłuszczowych z osadów ściekowych poddanych termofilowej fermentacji metanowej w porównaniu do mezofilowej fermentacji metanowej osadów niepreparowanych i modyfikowanych termicznie.

## MATERIAŁ I METODYKA

Substratem wykorzystanym w badaniach były osady nadmierne i osady przefermentowane. Osady zostały pobrane z Centralnej Oczyszczalni Ścieków P.S.W. „Warta” w Częstochowie. W celu zainicjowania procesu fermentacji metanowej osady nadmierne zaszczipiono osadem przefermentowanym, przyjmując stosunek objętościowy 10:1. Osady nadmierne użyte do badań zostały

pobrane bezpośrednio przed zagęszczeniem mechanicznym. Sucha masa organiczna osadów wynosiła  $14,56 \text{ g/dm}^3$ , natomiast wartość ChZT i stężenie lotnych kwasów tłuszczowych odpowiednio  $69 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$  i  $218 \text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ . Zasadowość cieczy osadowej była równa  $220 \text{ mgCaCO}_3/\text{dm}^3$  przy pH wynoszącym 7,1.

Przeprowadzone na stanowiskach laboratoryjnych procesy 8-dobowej mezofilowej i termofilowej stabilizacji beztlenowej, jak również mezofilowej fermentacji metanowej dezintegrowanych termicznie osadów nadmiernych miały na celu porównanie intensywności generowania lotnych kwasów tłuszczowych w kolejnych dobach fermentacji metanowej. W badaniach użyto 8 kolb stożkowych o objętości  $500 \text{ cm}^3$  zabezpieczonych gumowymi korkami oraz szklanymi rurkami manometrycznymi pozwalającymi na odpływ powstającego biogazu. Kolby umieszczono w cieplarni laboratoryjnej odpowiednio w temperaturze  $37$  i  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zawartość kolb mieszano przy pomocy mieszadeł magnetycznych i w każdej dobie procesu wykonywano następujące oznaczenia fizyczno-chemiczne osadów ściekowych:

- sucha masa [PN-EN 12879],
- pH z użyciem pH-metru firmy Cole Palmer 59002-00 [PN-91 C-04540/05],
- zasadowość [PN-91 C-04540/05],
- chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) metodą dwuchromianową [ISO 7027],
- lotne kwasy tłuszczowe (LKT) metodą destylacji bezpośredniej [PN-75/C-04616/04].

W przypadku mezofilowej fermentacji metanowej osadów modyfikowanych zastosowano termiczną dezintegrację umieszczając osady w kolbach laboratoryjnych o objętości  $500 \text{ cm}^3$

i ogrzewając w łaźni wodnej z wytrząsaniem przez  $0,5\text{--}3,5 \text{ h}$ . Do badań wybrano najwyższą z zakresu tzw. niskich temperatur tj.  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## WYNIKI BADAŃ

### Proces 8-dobowej stabilizacji beztlenowej w warunkach mezofilowych

Przeprowadzenie procesu fermentacji metanowej w warunkach mezofilowych miało na celu określenie efektywności generowania lotnych kwasów tłuszczowych w kolejnych dobach procesu. Proces przeprowadzono w dwóch cyklach po 8 dób każdy.

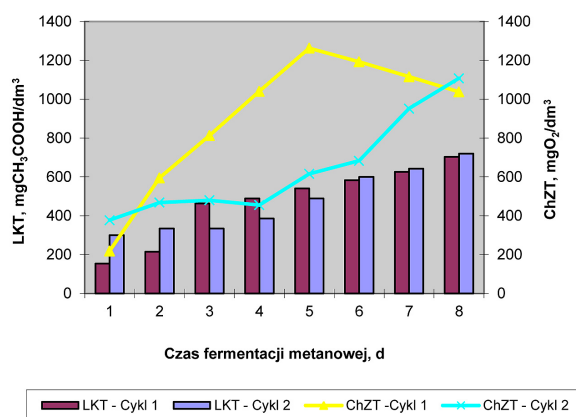
W tabeli 1 przedstawiono wybrane oznaczenia fizyczno-chemiczne wykonane w 1 i 2 cyklu fermentacji metanowej w warunkach mezofilowych. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany stężenia lotnych kwasów tłuszczowych i wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen oznaczone dla 1 i 2 cyklu mezofilowej fermentacji metanowej.

Po procesie mezofilowej fermentacji metanowej osadów nadmiernych dla pierwszego i drugiego cyklu uzyskano odpowiednio około 23 i 34% stopień przefermentowania liczony ubytkiem suchej masy organicznej. Początkowa i końcowa wartość pH dla pierwszego cyklu wynosiła 6,48 i 7,14, natomiast dla drugiego 7,40 i 7,28. Zasadowość rosła wraz z wydłużeniem czasu fermentacji. W 8 dobie procesu zasadowość osiągnęła wartość  $2300$  i  $2280 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ .

Jak widać na powyższym wykresie w każdej dobie mezofilowej fermentacji metanowej stężenie lotnych kwasów tłuszczowych wzrastało w obu cyklach. Największą wartość lotnych

**Tabela 1.** Wybrane oznaczenia fizyczno-chemiczne osadów wykonane podczas fermentacji metanowej prowadzonej w warunkach mezofilowych

| Czas fermentacji metanowej | 1 cykl mezofilowej fermentacji metanowej |      |                                | 2 cykl mezofilowej fermentacji metanowej |      |                                |
|----------------------------|--|------|--------------------------------|--|------|--------------------------------|
|                            | sucha masa organiczna                    | pH   | zasadowość                     | sucha masa organiczna                    | pH   | zasadowość                     |
| d                          | $\text{g/dm}^3$                          | –    | $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ | $\text{g/dm}^3$                          | –    | $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ |
| 1                          | 13,01                                    | 6,48 | 660                            | 14,09                                    | 7,40 | 940                            |
| 2                          | 12,26                                    | 6,47 | 820                            | 14,23                                    | 7,0  | 1060                           |
| 3                          | 11,77                                    | 6,66 | 1420                           | 13,48                                    | 7,16 | 1240                           |
| 4                          | 11,75                                    | 7,00 | 2080                           | 13,52                                    | 7,04 | 1300                           |
| 5                          | 11,46                                    | 6,74 | 2100                           | 13,03                                    | 7,23 | 1580                           |
| 6                          | 10,87                                    | 7,09 | 2180                           | 12,61                                    | 7,21 | 1740                           |
| 7                          | 10,69                                    | 7,09 | 2220                           | 11,88                                    | 7,24 | 2180                           |
| 8                          | 10,07                                    | 7,14 | 2300                           | 11,53                                    | 7,28 | 2280                           |



**Rys. 1.** Zmiany stężenia lotnych kwasów tłuszczowych i wartości ChZT w kolejnych dobach mezofilowej fermentacji metanowej w 1 i 2 cyklu badań

**Fig. 1.** Changes of the volatile fatty acids concentration and chemical oxygen demand value in the following days of mesophilic methane fermentation in the 1 and 2 test cycle

kwasów tłuszczowych otrzymano w 8 dobie prowadzenia procesu, dla pierwszego cyklu stężenie LKT wyniosło 703 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>, a dla drugiego cyklu 720 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>. Najniższe wartości stężenia LKT uzyskano pierwszego dnia fermentacji metanowej, przy czym w pierwszym cyklu stężenie LKT wyniosło 154 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>, w drugim było dwukrotnie wyższe tj.: 300 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>.

Podczas 1 cyklu mezofilowej fermentacji metanowej najwyższą wartość ChZT otrzymano w 5 dobie procesu i wynosiła 1263 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. W kolejnych dobach 2 cyklu fermentacji zaobserwowano wzrost wartości ChZT. Najwyższą wartość parametru 1108 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> odnotowano w 8 dobie procesu. Najniższą wartość 218 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> odnotowano w pierwszej dobie pierwszego cyklu. W drugim cyklu najniższą wartość chemicznego zapotrzebowania na tlen równą 277 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> otrzymano również w pierwszej dobie stabilizacji beztlenowej.

### Proces 8-dobowej stabilizacji beztlenowej w warunkach termofilowych

W tabeli 2 przedstawiono wybrane oznaczenia fizyczno-chemiczne osadów wykonane podczas fermentacji metanowej prowadzonej w warunkach termofilowych.

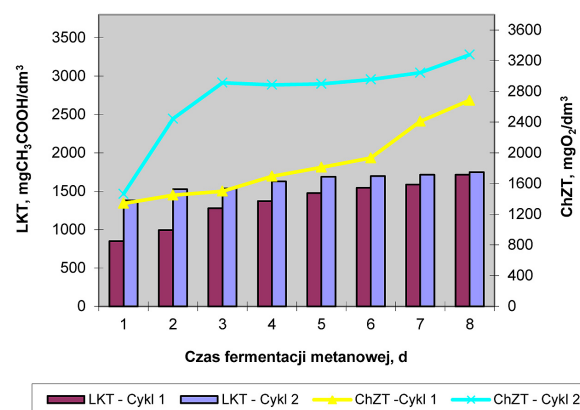
Po procesie termofilowej fermentacji metanowej osadów nadmiernych dla pierwszego i drugiego cyklu uzyskano odpowiednio około 31

i 34% stopień przefermentowania liczony ubytkiem suchej masy organicznej. Początkowa i końcowa wartość pH dla pierwszego cyklu wynosiła 7,06 i 7,35, natomiast dla drugiego 7,05 i 7,52. Zasadowość rosła wraz z wydłużeniem czasu fermentacji. W 8 dobie procesu zasadowość osiągnęła wartość 3980 i 3800 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>.

Na rysunku 2 przedstawiono zmiany stężenia lotnych kwasów tłuszczowych i wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen oznaczone dla 1 i 2 cyklu termofilowej fermentacji metanowej.

W przypadku obu cykli termofilowej fermentacji metanowej stężenie lotnych kwasów tłuszczowych wzrastało w kolejnych dobach procesu. Dla 1 i 2 cyklu fermentacji najwyższe stężenie lotnych kwasów tłuszczowych otrzymano w 8 dobie prowadzenia procesu, tj. odpowiednio 1714 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup> i 1749 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>. Najniższe wartości stężenia LKT uzyskano w pierwszej dobie fermentacji metanowej, przy czym w pierwszym cyklu wartość LKT wyniosła 849 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>, w drugim 1380 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>.

W drugim cyklu procesu termofilowej fermentacji metanowej zaobserwowano wyższe wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen, niż w cyklu pierwszym. Najniższą wartość ChZT wynoszącą 1341 i 1465 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> odnotowano odpowiednio w pierwszej dobie pierwszego i drugiego cyklu. Najwyższe wartości ChZT uzyskano w 8 dobie procesu, dla pierwszego cyklu war-



**Rys. 2.** Zmiany stężenia lotnych kwasów tłuszczowych i wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen w kolejnych dobach termofilowej fermentacji metanowej w 1 i 2 cyklu badań

**Fig. 2.** Changes of the volatile fatty acids concentration and chemical oxygen demand value in the following days of thermophilic methane fermentation in the 1 and 2 test cycle

**Tabela 2.** Wybrane oznaczenia fizyczno-chemiczne osadów wykonane podczas fermentacji metanowej prowadzonej w warunkach termofitowych**Table 2.** Selected physico-chemical parameters made during the thermophilic anaerobic digestion

| Czas fermentacji metanowej | 1 cykl termofilowej fermentacji metanowej |      |                                       | 2 cykl termofilowej fermentacji metanowej |      |                                       |
|----------------------------|---|------|---------------------------------------|---|------|---------------------------------------|
|                            | sucha masa organiczna                     | pH   | zasadowość                            | sucha masa organiczna                     | pH   | zasadowość                            |
| d                          | g/dm <sup>3</sup>                         | –    | mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> | g/dm <sup>3</sup>                         | –    | mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> |
| 1                          | 13,69                                     | 7,05 | 1980                                  | 14,99                                     | 7,06 | 2220                                  |
| 2                          | 12,90                                     | 7,11 | 2200                                  | 13,87                                     | 7,10 | 2320                                  |
| 3                          | 12,66                                     | 7,08 | 2420                                  | 13,35                                     | 7,13 | 2780                                  |
| 4                          | 12,18                                     | 7,27 | 2800                                  | 12,88                                     | 7,15 | 2860                                  |
| 5                          | 11,74                                     | 7,30 | 3460                                  | 11,55                                     | 7,25 | 3580                                  |
| 6                          | 11,51                                     | 7,40 | 3880                                  | 10,59                                     | 7,29 | 3620                                  |
| 7                          | 10,20                                     | 7,48 | 3960                                  | 10,22                                     | 7,31 | 3700                                  |
| 8                          | 9,38                                      | 7,52 | 3980                                  | 9,93                                      | 7,35 | 3800                                  |

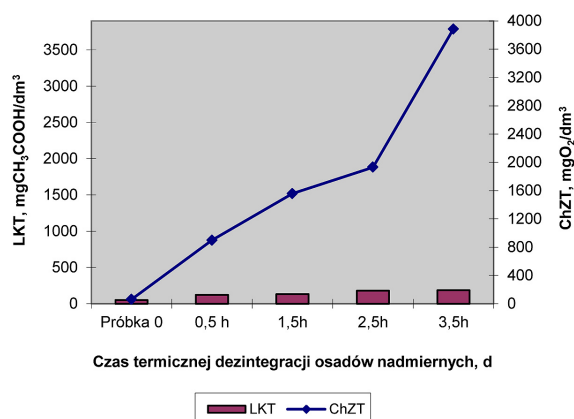
tość ta wynosiła 2685 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, dla drugiego 3279 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>.

Proces 8-dobowej mezofilowej stabilizacji beztlenowej osadów termicznie dezintegrowanych

W celu intensyfikacji fazy hydrolizy, warunkującej efektywność generowania lotnych kwasów tłuszczowych osady nadmierne poddano termicznej dezintegracji w 90 °C.

Na rysunku 3 przedstawiono zmiany wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen i stężenia lotnych kwasów tłuszczowych, oznaczone dla osadów nadmiernych poddanych termicznej dezintegracji.

Wraz z wydłużeniem czasu modyfikacji odnotowano wzrost wartości ChZT i korelujący z nim przyrost stężenia lotnych kwasów tłuszczowych. Maksymalną wartość badanych para-



**Rys. 3.** Zmiany stężenia LKT i wartości ChZT w osadach nadmiernych poddanych dezintegracji termicznej w temperaturze 90°C

**Fig. 3.** Changes of VFA concentration and COD value in excess sludge subjected to thermal disintegration of heat at 90 °C

metrów zaobserwowano dla najdłuższego czasu z założonego przedziału.

W tabeli 3 przedstawiono wybrane oznaczenia fizyczno – chemiczne termicznie modyfikowanych osadów poddanych fermentacji metanowej.

W wyniku poddania termicznie modyfikowanych osadów w temperaturze 90 °C przez 3,5h fermentacji metanowej uzyskano około 26% stopień przefermentowania liczony ubytkiem suchej masy organicznej. Początkowa i końcowa wartość pH wynosiła 7,14 i 7,32. W kolejnych dobach fermentacji metanowej odnotowano wzrost wartości zasadowości. W końcowej dobie procesu zasadowość osiągnęła wartość 3360 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>.

Na rysunku 4 przedstawiono zmiany stężenia lotnych kwasów tłuszczowych i wartości chemicznego zapotrzebowania podczas mezofilowej fermentacji metanowej osadów dezintegrowanych termicznie.

W wyniku poddania termicznie dezintegrowanych osadów nadmiernych mezofilowej fermentacji metanowej do trzeciej doby procesu odnotowano wzrost ChZT i korelujący z nim przyrost stężenia lotnych kwasów tłuszczowych. Stężenie lotnych kwasów tłuszczowych w 3 dobie prowadzenia procesu wynosiło 1545,71 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>, natomiast wartość ChZT 2533 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. W kolejnych dobach procesu zaobserwowano spadek wartości badanych parametrów.

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, zgodnie z założonym celem, że w warunkach termofilowych generowanie lotnych kwasów tłuszczo-

**Tabela 3.** Wybrane oznaczenia fizyczno-chemiczne wykonane podczas mezofilowej fermentacji metanowej osadów dezintegrowanych termicznie przez 3,5h w temperaturze 90°C**Table 3.** Selected physico-chemical parameters made during the mesophilic anaerobic digestion of sewage thermally disintegrated by 3.5 h at 90°C

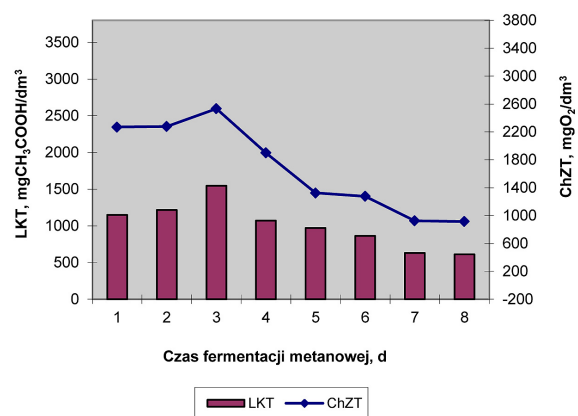
| Czas fermentacji metanowej | Mezofilowa fermentacja metanowa dezintegrowanych termicznie osadów |      |                                       |
|----------------------------|--|------|---------------------------------------|
|                            | Sucha masa organiczna  | pH   | Zasadowość                            |
| d                          | g/dm <sup>3</sup>  | –    | mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> |
| 1                          | 12,45  | 7,14 | 3140                                  |
| 2                          | 12,2   | 7,12 | 3200                                  |
| 3                          | 12,15  | 7,18 | 3220                                  |
| 4                          | 11,54  | 7,17 | 3200                                  |
| 5                          | 10,85  | 7,23 | 3420                                  |
| 6                          | 10,64  | 7,25 | 3440                                  |
| 7                          | 9,75   | 7,35 | 3240                                  |
| 8                          | 9,26   | 7,32 | 3360                                  |

wych przebiega intensywniej, niż w warunkach mezofilowych. Wraz ze wzrostem stężenia lotnych kwasów tłuszczowych odnotowano korelujący z nim wzrost wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen. W wyniku poddania osadów fermentacji w warunkach termofilowych odnotowano wzrost stopnia mineralizacji osadów nadmiernych uwarunkowany zwiększeniem szybkości reakcji biochemicznych, w odniesieniu do mezofilowej fermentacji metanowej. Podobną tendencję intensyfikacji produkcji lotnych kwasów tłuszczowych, wzrostu wartości ChZT oraz stopnia przefermentowania odnotowano w przy-

padku osadów poddanych termicznej modyfikacji. Stwierdzono, że w przypadku przeprowadzonych procesów fermentacji metanowej największą intensywność produkcji LKT odnotowano dla termofilowej fermentacji metanowej, obserwując w kolejnych dobach procesu stopniowy wzrost stężenia parametru.

Na podstawie uzyskanych wyników badań sformułowano następujące wnioski:

1. Najwyższy stopień przefermentowania wynoszący około 34%, liczony ubytkiem suchej masy organicznej, uzyskano dla osadów poddanych termofilowej stabilizacji beztlenowej.
2. Podczas prowadzenia procesu mezofilowej stabilizacji beztlenowej najwyższe stężenie lotnych kwasów tłuszczowych zaobserwowano w 8 dobie 2 cyklu i wyniosło 720 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>. Natomiast największą wartość chemicznego zapotrzebowania na tlen 1263 mO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> otrzymano w 5 dobie 1 cyklu.
3. Podczas prowadzenia procesu termofilowej stabilizacji beztlenowej najwyższe stężenie lotnych kwasów tłuszczowych i chemicznego zapotrzebowania na tlen wynoszące odpowiednio 1749 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup> i 3279 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> zaobserwowano w 8 dobie 2 cyklu.
4. W wyniku podania termicznie dezintegrowanych osadów mezofilowej stabilizacji beztlenowej najwyższe stężenie lotnych kwasów tłuszczowych i chemicznego zapotrzebowania na tlen wynoszące odpowiednio 1545,71 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup> i 2533 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> zaobserwowano w 3 dobie procesu.



**Rys. 4.** Zmiany stężenia lotnych kwasów tłuszczowych i wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen w kolejnych dobach mezofilowej fermentacji metanowej osadów termicznie dezintegrowanych w 90°C przez 3,5h

**Fig. 4.** Changes in the concentration of volatile fatty acids and chemical oxygen demand in the following days of mesophilic anaerobic digestion of sewage thermally disintegrated at 90 °C for 3.5 h

## Podziękowania

Badania przeprowadzono w ramach projektu BS-PB-401/303/12.

## LITERATURA

1. Barański M., Zawieja I., Wpływ termicznej hydrolizy na zmiany struktury osadów nadmiernych poddanych stabilizacji beztlenowej, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 13(2), 2010, 85–91.
2. Bień J.B., *Osady ściekowe – teoria i praktyka*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2011.
3. Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Wystalska K., Efektywność fermentacji metanowej osadów, *Wodociągi-Kanalizacja*, 2(84), 2011, 22–24.
4. Dąbrowska L., Specjacja metali ciężkich w osadach ściekowych stabilizowanych procesem fermentacji termofilowo-mezofilowej, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 12(4), 2009, 271–280.
5. Dąbrowska L., Wpływ termofilowej i mezofilowej fermentacji metanowej na skład frakcyjny metali ciężkich w osadach ściekowych, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2012.
6. Grübel K., Kuglarz M., Mrowiec B., Suschka J., Zastosowanie wstępnej hybrydowej hydrolizy osadu czynnego dla zwiększenia efektywności dwustopniowej fermentacji metanowej, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 17(2), 2014, 255–268.
7. Pervin H.M., Dennis P.G., Lim H.J., Tyson G.W., Batstone D.J., Bond P.L., Drivers of microbial community composition in mesophilic and thermophilic temperature-phased anaerobic digestion pre-treatment reactors, *Water Research*, 47, 2013, 7098–7108.
8. Heidrich Z., Nieścier A.: *Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych*, Seria: Wodociągi i Kanalizacja, 4, Wyd. PZITS, Warszawa 1999.
9. International Measurements Standards ISO 7027.
10. Kunicki-Goldfinger W.J.H., *Życie bakterii*. PWN, Warszawa 2005.
11. Małkowski M., Wolski P., Wolny L., Dewaterability of Thermal Conditioned Sewage Sludge After Anaerobic Stabilization, *Civil and Environmental Engineering Reports*, 6, 2011, 109–115.
12. Myszograj S., Biochemical methane potential as indicator of biodegradability of organic matter in anaerobic digestion process, *Annual Set the Environment Protection*, 13(1), 2011, 1245–1260.
13. Neyens E. and Baeyens J., A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability, *J. Hazard. Mater.*, Vol. B98, 2003, 51–67.
14. Norma PN-75/C-04616/04, Woda i ścieki. Badania specjalne osadów. Oznaczanie kwasów tłuszczowych lotnych w osadach ściekowych i wodach nadosadowych metodą destylacji z parą wodną.
15. Norma PN-91 C-04540/05, Woda i ścieki. Badania pH, kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej w osadach ściekowych miejskich.
16. Norma PN-EN 12879, Woda i ścieki. Badania specjalne osadów. Oznaczanie zawartości wody, suchej masy, substancji organicznych i substancji mineralnych w osadach ściekowych.
17. Praca zbiorowa pod redakcją Janosz-Rajczyk M., *Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2008.
18. Hidaka T., Wang F., Togari T., Uchida T., Suzuki Y., Comparative performance of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion for high-solid sewage sludge, *Bioresource Technology*, 149, 2013, 177–183.
19. Chan W.N., Holtzaple M.T., Conversion of Municipal Solid Wastes to Carboxylic Acids by Thermophilic Fermentation, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 111, 2, 2003, 93–112.
20. Zawieja I., Wolski P., Wpływ chemiczno-termicznej modyfikacji osadów nadmiernych na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych w procesie fermentacji metanowej, *Annual Set The Environment Protection*, 15(3), 2013, 2054–2070.