

## ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

## **Ewa ZIELEWICZ**

#### DEZINTEGRACJA ULTRADŹWIĘKOWA OSADU NADMIERNEGO W POZYSKIWANIU LOTNYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH



**GLIWICE 2007** 

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYTY NAUKOWE Nr 1773

Front as have not been click REK a-PET

**Ewa ZIELEWICZ** 

## DEZINTEGRACJA ULTRADŹWIĘKOWA OSADU NADMIERNEGO W POZYSKIWANIU LOTNYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

GLIWICE	2007

#### **Opiniodawcy**

Prof. dr hab. inż. Hanna OBARSKA-PEMPKOWIAK Prof. dr hab. Antoni ŚLIWIŃSKI

#### Kolegium redakcyjne

REDAKTOR NACZELNY -**REDAKTOR DZIAŁU** SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Elżbieta LEŚKO

Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ - Prof. dr hab. inż. Jolanta BOHDZIEWICZ

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0867-6038

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice 2007

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych, w tym również nie może być umieszczany ani rozpowszechniany w postaci cyfrowej zarówno w Internecie, jak i w sieciach lokalnych bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

#### SPIS TREŚCI

I SHOW THE CITE OF A SAME AND ADDRESS AND ADDRESS AND ADDRESS AND ADDRESS AD	str.
SPIS AKRONIMÓW I SYMBOLI	7
WPROWADZENIE	11
1. CELE I METODY DEZINTEGRACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH	13
1.1. Metody dezintegracji osadów ściekowych	14
1.2. Wskaźniki oceny procesu dezintegracji	21
1.3. Charakterystyka czynnego oddziaływania pola ultradźwiękowego w procesie	
dezintegracji	25
1.4. Ilościowe i jakościowe charakterystyki procesu dezintegracji ultradźwiękowej	27
1.5. Możliwości zastosowania czynnego działania fal ultradźwiękowych	32
1.5.1. Ultradźwiękowe wspomaganie procesów biotechnologicznych	35
1.5.2. Ultradźwięki w technologii wody i ścieków	40
1.6. Ultradźwięki w procesach przeróbki osadów ściekowych	43
1.6.1. Dezintegracja ultradźwiękowa osadów ściekowych jako metoda	
preparowania osadów przed fermentacją	46
1.6.2. Budowa i rodzaje reaktorów ultradźwiękowych do dezintegracji osadów	
ściekowych	53
1.6.3. Pomiary wielkości charakterystycznych pola ultradźwiękowego	
w dezintegracji osadów ściekowych	59
2. ROLA LOTNYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH W PROCESACH	
OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW I PRZERÓBKI OSADÓW ŚCIEKOWYCH	61
2.1. Charakterystyka lotnych kwasów tłuszczowych i podstawy technologiczne ich	
pozyskiwania	62
2.2. Lotne kwasy tłuszczowe w usuwaniu związków biogennych ze ścieków	66
2.3. Pozyskiwanie lotnych kwasów tłuszczowych z osadów ściekowych	70
3. CEL I KONCEPCJA REALIZACJI PRACY BADAWCZEJ	78
3.1. Tezy pracy	79
3.2. Zakres badań	79
4. METODY BADAWCZE	83
4.1. Charakterystyka urządzeń zastosowanych do ultradźwiękowej dezintegracji	
osadów	83
4.2. Prowadzenie procesu dezintegracji ultradźwiękowej osadu nadmiernego	92
4.3. Materiał badawczy	95
4.4. Badania technologiczne	98
4.5. Wstępne mechaniczne preparowanie osadu przed dezintegracją ultradźwiękową.	101
5. WYNIKI BADAŃ	103
5.1. Definicje wielkości opisujących zjawiska związane z dezintegracją	
ultradźwiękową osadów ściekowych	103
5.2. Wyniki badań rozpoznawczych	119
5.3. Wyniki badań zasadniczych	125
5.3.1. Wyniki badań w skali laboratoryjnej z zastosowaniem dezintegratora	
WK-2000 (etap I-lab. i II-lab.)	125
5.3.2. Wyniki badań w skali laboratoryjnej z zastosowaniem myjek	
ultradźwiękowych (etap III-lab.)	153
5.3.3. Wyniki badań w skali ułamkowo-technicznej - etap IV-1/2 tech	158
5.4. Wyniki badań uzupełniających w skali pilotowej	173

6. D	YSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ	179
	dezintegracji ultradživjekowej	179
	62 Określenie warunków prowadzenia procesu dezintegracji ultradźwiekowej	182
	6.2.1 Wrbay częstotliwości podźwiekowienia po efekty dezintegracji	182
	6.2.2. W pry w częstotni woser nauzwiękawiania na cierty dcziniegiacji	192
	6.2.2. Wrkyw proporcji geometrycznych processy podźwiekowienia na jeso	10/
	6.2.3. wpływ wielkości energetycznych procesu nadzwiękawiania na jego	100
		109
	6.2.4. wpływ własciwości fizykochemicznych osadu na jego podatność na	101
	dezintegrację ultradźwiękową i efekty dezintegracji	191
	6.3. Hydroliza ultradźwiękowa (sonoliza) a acydyfikacja ultradźwiękowa	100
	(sonoacydyfikacja) w procesie dezintegracji	198
	6.4. Realizacja procesu nadźwiękawiania osadu dla uzyskania skutecznej	
	dezintegracji - stałe i zmienne charakterystyki procesu	201
7.	PODSUMOWANIE	204
8.	WNIOSKI	207
BIE	BLIOGRAFIA	209
STI	RESZCZENIE	229
AB	STRACT	231
	Tan man	

### CONTENTS

		page
LIST O	OF ACRONYMS AND SYMBOLS	7
INTRO	DUCTION	11
1. OBJI	ECTIVES AND METHODS OF SEWAGE SLUDGE DISINTEGRATION	13
1.1.	Methods of sewage sludge disintegration	14
1.2.	Indicators of disintegration evaluation	21
1.3.	Characteristics of the active effect of ultrasonic field on disintegration	25
1.4.	Quantitative and qualitative characteristics of ultrasonic disintegration	27
1.5.	Possible applications of active ultrasonic waves	32
	1.5.1. Ultrasound-aided biotechnological processes	35
	1.5.2. Ultrasounds in the technology of water and sewage	40
1.6.	Ultrasounds in sewage sludge processing	43
	1.6.1. Ultrasonic disintegration of sewage sludge as a preparation of sludge for	
	fermentation	46
	1.6.2. Construction and types of ultrasonic reactors for sewage sludge	
	disintegration	53
	1.6.3. Measurements of ultrasonic field quantities in disintegration of sewage	
	sludge	59
2. ROL	E OF VOLATILE FATTY ACIDS IN SEWAGE TREATMENT AND	
SEW	AGE SLUDGE PROCESSING	61
2.1.	Characteristics of volatile fatty acids and technological basis of their production	62
2.2.	Volatile fatty acids in the removal of biogenic compounds from sewage	66
2.3.	Generation of volatile fatty acids from sewage sludge	70
3. OBJ	ECTIVE AND CONCEPT OF RESEARCH PROCEDURE	78
3.1.	Research theses	79
3.2	Range of research	79
4. RESI	EARCH METHODS	83
4 1	Characteristics of apparatuses used in ultrasonic sludge disintegration	83
4.2	Ultrasonic disintegration of excess sludge	02
43	Material	05
4.5.	Technological research	08
4.5	Preliminary mechanical preparation of sludge before ultrasonic disintegration	101
5 DESI	IT TEMINIARY INCOMMENTATION OF Stadge before unrasome disintegration	101
5.1	Selection and definition of norometers describing the phonomena concorning	105
J.1.	ultresonic disintegration of service sludge	102
52	The results of preliminary research	110
5.2	The results of preliminary research	119
5.5.	5.2.1 The results of laboratory coals recearch using WK 2000 disintegrater	123
	5.5.1. The results of laboratory scale research, using wK-2000 disintegrator	105
	(stage 1-lao, and stage 2-lao.)	125
	5.5.2. The results of laboratory scale research using laboratory OL-My-1 and	1.50
	OL-My-2 ultrasonic wasners (stage 3-iab.)	155
5.4	5.3.3. The results of a semi-technical scale research (stage $4 - 1/2$ tech.)	158
5.4. C DIGC	Supplementary research in pilot scale	173
o. DISC	USSION OF RESULTS	179
6.1.	Selection of the most significant factors affecting the direct results of ultrasonic	
	disintegration	179
6.2.	Determination of the conditions of ultrasonic disintegration	182
	0.2.1. Effect of ultrasonic treatment frequency on disintegration results	182
	0.2.2. Effect of geometrical parameters in ultrasonic area	187

6.2.3. Effect of supplied energy as a function of power and time of ultrasonic	
treatment	189
6.2.4. Effect of properties of sludge on susceptibility of sludge to ultrasonic	
disintegration	191
6.3. Ultrasonic hydrolysis (sonolysis) ultrasonic acidification (sonoacidification) in	
disintegration process	198
6.4. Carrying out sludge ultrasonic treatment to obtain effective disintegration -	
constant values vs changeable values	201
7. SUMMARY	204
8. CONCLUSIONS	207
REFERENCES	200
ABSTRACT	209
ABSTRACT	209
	4.3

## SPIS AKRONIMÓW I SYMBOLI - cz. 1 (standardowe)

#### JĘZYK POLSKI

#### JĘZYK ANGIELSKI

ChZT	- chemiczne zapotrzebowanie na tlen	COD	- chemical oxygen demand
LKT	<ul> <li>lotne kwasy tłuszczowe</li> </ul>	VFA	- volatile fatty acids
CSK	- czas ssania kapilarnego	CST	<ul> <li>capilary sucction time</li> </ul>
LAS	- liniowe sulfoniany alkilobenzenowe	LAS	- linear alkylbenzene sulfonates
DEHP	- ftalan di(2-etylohexylowy)	DEHP	- di(2-etylhexyl)phtale
PAE	- kopoli (estroamid)	PAE	- copoly(ester-amides)
TKN	- azot Kjeldahla	TKN	- total Kjeldahl nitrogen
UASB	<ul> <li>bioreaktor beztlenowy</li> <li>z przepływem wznoszącym</li> </ul>	UASB	- upflow anaerobic sludge blanket
TAD	- reaktor tlenowy termofilowy	TAD	- termophile aerobic digestion
CFU	- miano Escherichia coli	CFU	- Escherichia coli factor
GC	- chromatograf gazowy	GC	- gass chromatography
GC-	- chromatograf gazowy ze	GC-MS	- gass chromatography and
MS	spektrofotometrem masowym		mass spectrofphotometry
ZUT	- Zakłady Urządzeń Technicznych		
JPPT	- jednostkowa predkość poboru tlenu		

# SPIS AKRONIMÓW I SYMBOLI - cz. 2 (wprowadzone przez autorkę rozprawy)

AE	- pole powierzchni emitera
AD	<ul> <li>pole powierzchni komory dezintegracji w przekroju prostopadłym do kierunku rozchodzenia się fali</li> </ul>
ChZTnn	<ul> <li>chemiczne zapotrzebowanie na tlen substancji rozpuszczonych w cieczy osadu nienadźwiękowionego (po filtracji przez membranę o porach 0,45 µm)</li> </ul>
ChZTnn (s)	<ul> <li>chemiczne zapotrzebowanie na tlen cieczy osadu nienadźwiękowionego (po filtracji przez sączek jakościowy)</li> </ul>
ChZTnd	<ul> <li>chemiczne zapotrzebowanie na tlen substancji rozpuszczonych w cieczy osadu nadźwiękowionego (po filtracji przez membranę o porach 0,45 µm)</li> </ul>
ChZTnd(s)	<ul> <li>chemiczne zapotrzebowanie na tlen cieczy osadu nadźwiękowionego (po filtracji przez sączek jakościowy)</li> </ul>
∆ChZTnd	<ul> <li>wzrost chemicznego zapotrzebowania na tlen substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej po dezintegracji ultradźwiękowej</li> </ul>
∆ChZTnd(s)	<ul> <li>wzrost chemicznego zapotrzebowania na tlen cieczy osadowej po dezintegracji ultradźwiękowej (po filtracji przez sączek jakościowy</li> </ul>
ChZT(t)nn	<ul> <li>chemiczne zapotrzebowanie na tlen substancji rozpuszczonych w cieczy osadu nienadźwiękowionego i fermentowanego w czasie t(LKT)</li> </ul>
ChZT(t)nd	<ul> <li>chemiczne zapotrzebowanie na tlen substancji rozpuszczonych w cieczy osadu nadźwiękowionego i fermentowanego w czasie t(LKT)</li> </ul>

$\Delta ChZI(t)$	<ul> <li>wzrost chemicznego zapotrzebowania na tlen substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej po dezintegracji ultradźwiękowej i fermentacji w czasie t(LKT)</li> </ul>
CSKnn	- CZAS ssania kanilarnego osodu nienodrujekowiewowe
CSKnd	- czas ssania kapilarnego osadu meliauzwiękowionego
ACSKnd	- vzas ssaina kapitainego osadu nadzwiękowionego
FA	- wzrost czasu ssania kapitarnego osadu po dezintegracji ultradźwiękowej
LA	- energia akustyczna (zmierzona w polu ultradźwiękowym metodą kalory-
EC	metryczną)
EG	- energia generowana (doprowadzona do układu, EG = PG-tND)
LAA	- energia akustyczna acydyfikacji
EAL	- energia akustyczna lizy (sonlizy)
EGA	- energia generowana acydyfikacji
EGL	- energia generowana sonolizy
EA(kg)	- energia akustyczna odniesiona do 1 kg suchej masy osadu
$EA(m^3)$	- energia akustyczna odniesiona do 1 m <sup>3</sup> objetości nadźwiekawianego osadu
	(liczbowo odpowiada WA)
EG(kg)	- energia generowana odniesiona do 1 kg suchej masy ocedy (trus energia
	właściwa)
EG(m <sup>°</sup> )	- energia generowana odniesiona do 1 m <sup>3</sup> objętości nadźwiękawianego
	osadu, (liczbowo odpowiada WG)
DA	- dawka energii akustycznej
DAE	- dawka energii akustycznej odniesiona do pola powierzchni emitera
DAD	<ul> <li>dawka energii akustycznej odniesiona do pola powierzchni komory dezintegracji w przekroju prostonadłym do kierunku rozchodzenia się fali</li> </ul>
DG	- dawka energii generowanei
DGE	- dawka energij generowanej odnjegiona do pola powierzahni omitare
DGD	- dawka energii generowanej odniegiona do pola powierzchili elilitera
IA	dezintegracji w przekroju prostopadłym do kierunku rozchodzenia się fali
	- gęstość mocy (natężenie), odniesiona do energii akustycznej
IG	- gęstosc mocy (natężenie), odniesiona do energii generowanej
IAD	- gęstosc mocy (natężenie), odniesiona do energii akustycznej i do pola
	powierzchni komory dezintegracji w przekroju prostopadłym do kierunku
	rozchodzenia się fali
IAE	<ul> <li>gęstość mocy (natężenie), odniesiona do energii akustycznej i do pola powierzchni emitera</li> </ul>
IGD	- gestość mocy (nateżenie), odniesiona do energii generowanej i do polo
	powierzchni komory dezintegracij w przekroju prostonadłym do kieryniu
	rozchodzenia sie fali
IGE	- gestość mocy (nateżenie), odnicziono do grazzii za statu i i i i i
IGE	powierzebni omitere
IKTnn	statemia LKT an air and the life in the internal
LKIIII	- stężenie LKT w cieczy osadu nienadzwiękowionego
	- stężenie LK I w cieczy osadu nadźwiękowionego
ALKIND	<ul> <li>wzrost stężenia LKT w cieczy osadu po dezintegracji ultradźwiękowej</li> </ul>
LKT(t)nn	<ul> <li>stężenie LKT w cieczy osadu nienadźwiękowionego fermentowanego w czasie t(LKT)</li> </ul>
LKT(t)nd	- stężenie LKT w cieczy osadu nadźwiekowionego i fermentowonego w
	czasie t(LKT)
ALKT(t)	- WZTOST steżenia IKT w wamila nadówialawiania i Gana w w
	w crasie t(I KT)
ОСТ	w czasie ((LNI)
	- siężenie kwasu ociowego

PROP	- stężenie kwasu propionowego
MASŁ	- stężenie kwasu masłowego
∑3LKT	- stężenie trzech kwasów ( octowego, propionowego, masłowego)
PA	- moc akustyczna
PG	- moc generatora (moc doprowadzana do przetwornika elektroakustycznego)
WA	- gęstość energii akustycznej
WG	- gęstość energii generowanej
VD	<ul> <li>objętość czynna komory dezintegracji; objętość dezintegrowanej próbki</li> </ul>
dD	- średnica komory dezintegracji (dla komór o przekroju kołowym)
kd1	- wskaźnik bezpośrednich efektów dezintegracji, wskaźnik sonolizy
kd1(s)	- wskaźnik bezpośrednich efektów dezintegracji, wskaźnik dyspersji
kd2	- wskaźnik bezpośrednich efektów dezintegracji, wskaźnik sonoacydyfikacji
kd3	<ul> <li>wskaźnik bezpośrednich efektów dezintegracji, wskaźnik zmian właści- wości filtracyjnych</li> </ul>
k(t)1	- wskaźnik technologicznych efektów dezintegracji, wskaźnik hydrolizy
k(t)2	- wskaźnik technologicznych efektów dezintegracji, wskaźnik acydyfikacji
k(t)LKT	<ul> <li>wskaźnik technologicznych efektów dezintegracji, wskaźnik hydrolizy, udział LKTnd w ΔLKT(t)</li> </ul>
k(t)TRANS	<ul> <li>wskaźnik technologicznych efektów dezintegracji, wskaźnik transformacji ChZTnd w ΔLKT(t)</li> </ul>
ηΑ	- stopień acydyfikacji (ogólnie)
ηAnn	<ul> <li>stopień acydyfikacji osadu nienadźwiękowionego</li> </ul>
ηAnd	<ul> <li>stopień acydyfikacji osadu nadźwiękowionego</li> </ul>
ηA(t)nn	<ul> <li>stopień acydyfikacji osadu nienadźwiękowionego fermentowanego po czasie t(LKT)</li> </ul>
ηA(t)nd	<ul> <li>stopień acydyfikacji osadu nadźwiękowionego fermentowanego po czasie t(LKT)</li> </ul>
ηH	-stopień hydrolizy (ogólnie)

ОСТ

#### WPROWADZENIE

Dezintegracja osadów ściekowych znalazła zastosowanie jako proces wspomagający stabilizację osadów nadmiernych, zwłaszcza fermentację metanową. Coraz częściej dezintegracja jest także postrzegana jako proces wspomagający usuwanie związków biogennych i zanieczyszczeń specyficznych oraz zmniejszania przyrostu osadu nadmiernego.

Osad wtórny potencjalnie może stanowić (w odniesieniu do osadu wstępnego czy metanolu) alternatywne źródło węgla organicznego dla procesu denitryfikacji i defosfatacji, zwłaszcza w oczyszczalniach nieposiadających osadnika wstępnego. Substancję organiczną osadu wtórnego (w przeciwieństwie do osadu wstępnego) stanowią żywe mikroorganizmy osadu czynnego. Zniszczenie tych mikroorganizmów i zainicjowanie hydrolitycznej fazy rozkładu substancji organicznych jest naczelnym zadaniem procesów dezintegracyjnych.

Aktualnie prowadzone są liczne badania fizycznych, chemicznych czy biochemicznych metod dezintegracji osadu. Ich aplikacja jednak zależy od skuteczności i kosztów wdrożenia technologii. Pomimo wielu zastosowań w skali technicznej, ciągle jeszcze sporo z nich nie jest do końca rozpoznanych. Jedną z takich metod jest dezintegracja ultradźwiękowa, która ze względu na wielokierunkowe możliwości oddziaływania na właściwości fizykochemiczne ośrodka, a także "czysty" rodzaj energii wprowadzanej do środowiska osadu jest postrzegana jako szczególnie atrakcyjna.

Celem pracy było wyznaczenie najbardziej istotnych charakterystyk procesu dezintegracji ultradźwiękowej, od których będzie zależała skuteczność procesu pozyskiwania lotnych kwasów tłuszczowych z dezintegrowanego osadu nadmiernego. Celem technologicznym ultradźwiękowej dezintegracji osadu wtórnego jest zwiększenie podaży rozpuszczonego, łatwo przyswajalnego przez mikroorganizmy węgla organicznego, dla prowadzenia biologicznego usuwania związków biogennych metodą osadu czynnego.

#### WFROWADZENIE

Line of the second state of the second stat

Anti-conseque entres descriptions and its approximate sample of approximate income poor a million of post in brance responses billion and and balls and approximate constraint poor a million of response responses with a second response and descriptions in the post in brance response with a second response and descriptions in the post in the second response of the second response and the second response of the second response and responses and the second response and the second response of the second response response and the second response are second response and the second response response and the second response are second response and the second response response and the second response are second response and the second response response and the second response are second response and the second response response and the second response are second response and the second response response and the second response are second response and the second response response are pairs are second response and the second response response are pairs are second response are second response and the second response are second response are pairs are second response are second response and the second response response are pairs are second response are second respon

Come parts have been a subscript and and a subscript when a subscript a sub

#### 1. CELE I METODY DEZINTEGRACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Intensywny rozwój biologicznych metod usuwania związków biogennych ze ścieków spowodował wzrost ilości powstających osadów. Jednocześnie zaobserwowano pogorszenie podatności tych osadów na procesy stabilizacji prowadzone metodami beztlenowymi. Fermentacja metanowa jest jedna z metod stabilizacji osadu, która, pomimo wysokich kosztów inwestycvinych oraz znacznej komplikacji technicznej i technologicznej, jest postrzegana jako atrakcyjna. Wynika to z możliwości cześciowego odzysku energii włożonej w postaci pozyskanego biogazu. Uwaga zwolenników fermentacji metanowej zwrócona jest w kierunku intensyfikacji tego procesu i utrzymania stabilnych warunków biochemicznych pomimo wahań jakości osadu nadmiernego. Intensyfikacja procesu biochemicznego rozkładu substancji organicznej, zawartej w osadach nadmiernych, daje możliwość skrócenia czasu trwania fermentacji, a wraz z tym zmniejszenia kubatury urządzeń i obniżenia kosztów inwestycyjnych. Zwiększenie produkcji biogazu i stopnia mineralizacji osadu w oczyszczalniach prowadzących biologiczne usuwanie związków biogennych stanowi współczesne wyzwanie dla naukowców i technologów. Beztlenowy rozkład osadu jest limitowany, zwłaszcza szybkością i efektywnością pierwszej - hydrolitycznej fazy fermentacji (Eastman i Ferguson, 1981; Malina i Pohland, 1992). Intensyfikacje tej fazy można uzyskać w wyniku wstępnej przeróbki osadu, której zadaniem jest rozdrobnienie fazy stałej osadu oraz destrukcja mikroorganizmów osadu czynnego. Zniszczenie komórek powoduje uwolnienie substratów i enzymów istotnych dla dalszego biochemicznego rozkładu zwiazków organicznych przez bakterie fazy kwaśnej i metanowej (Müller i in., 1998, 2000, 2001; Neis i in., 1997; Neis, 2000, 2002; Bougrier i in., 2004; Hogan i in., 2004). Jako kryterium oceny uzyskanych efektów dezintegracji przyjmowany jest zwykle wzrost odzysku biogazu ze względu na możliwość jego wykorzystania do celów energetycznych, a tym samym odzyskania energii włożonej we wstępną przeróbkę osadu nadmiernego przed fermentacja. Przykłady przeróbki osadu nadmiernego pochodzącego z procesów biologicznego usuwania azotu przedstawiła grupa autorów z Uniwersytetu Manitoba z Kanady (Bujoczek i in., 2005). Dezintegrację osadu stosuje się także jako metodę zmniejszania jego ilości na oczyszczalni (Kunz, 1992).

Innym aspektem dezintegracji, do którego odwołano się w pracy, jest problem pozyskiwania węgla organicznego z osadów ściekowych nadmiernych lub recyrkulowanych. Intensyfikacja pierwszych faz fermentacji przez wstępną dezintegrację może sprawić, że proces pozyskiwania węgla organicznego z osadów wtórnych będzie konkurencyjny w odniesieniu do pozyskiwania z osadów wstępnych, a także do dozowania metanolu.

#### 1.1. Metody dezintegracji osadów ściekowych

Badania nad wpływem wstępnej przeróbki osadów ściekowych dla poprawy efektów fermentacji metanowej były prowadzone od kilkunastu lat, chociaż nie zawsze nadawano im tak jednoznaczną definicję jak *dezintegracja osadu*. Powszechnie już znana i stosowana na wielu oczyszczalniach technologia dwustopniowej fermentacji, w której w stopniu pierwszym osad poddawany jest krótkotrwałej przeróbce tlenowo-termicznej lub tylko termicznej, jest jednym z najwcześniej zastosowanych przykładów dezintegracji osadów ściekowych.

Wprowadzana w latach 80. XX w. wstępna termiczna przeróbka osadów przed fermentacją miała na celu poprawę stopnia mineralizacji osadu, a tym samym także poprawe jego odwadnialności. Najlepsze rezultaty osiągano stosując temperatury wynoszace 100°C (Haug i in., 1983; Pinekamp, 1989), jednak były to metody kosztowne i trudne w eksploatacji, Część badaczy wykazała, że można uzyskać prawie o 20% wyższy efekt hydrolizy osadów przy zastosowaniu znacznie niższych temperatur (Li i Noike, 1992). Podatny na oddziaływanie temperatur poniżej 100°C okazał się zwłaszcza osad nadmierny (Wang i in., 1997). Autotermiczna przeróbka osadu badana przez Warda (Ward i inni, 1998) jest już obecnie stosowana w oczyszczalniach w skali technicznej, także w Polsce (Bartkowska, i in., 2005). Efekty kondycjonowania osadów wstępnego i wtórnego w temperaturze 70°C przed mezofilową lub termofilową fermentacją były określane w układzie statycznym (Gevala, i in., 2003), a następnie w układzie przepływowym. Badania przeprowadzono w skali pilotowej w oczyszczalni ścieków komunalnych w San Francisco, porównując technologię klasycznej jednostopniowej fermentacji metanowej osadów z fermentacją poprzedzoną 20-minutową hydrolizą termiczną w temperaturze 170°C. Badania wykazały, że tak prowadzona termiczna dezintegracja osadu pozwala zwiększyć produkcję biogazu o 100% oraz ponad 3-krotnie zwiększyć obciążenie komory masą organiczną, powodując 70% ubytek tej masy po fermentacji (Skiadas, Gevala i inni, 2004). Podobne efekty, chociaż nie w tak krótkim czasie, uzyskiwano poprzedzając 15-dobową fermentację mezofilową, 5-dobowym stopniem termofilowym, prowadzonym w temperaturze 55°C (Jolis i in., 2004). Dodatkowa korzyścia

zastosowania wstępnej przeróbki termicznej była higienizacja osadu (Zitomer i in., 2004). Wpływ temperatury i czasu zatrzymania na stopień hydrolizy termicznej badali Elbing i Dunnebeil (1999), wykazując, że czas zatrzymania w hydrolizerze nie ma istotnego wpływu na końcowy efekt hydrolizy. Trzykrotny wzrost stopnia hydrolizy uzyskano natomiast dla wzrostu temperatury – w zakresie od 100 do 180°C. Towarzyszył mu również 3-krotny wzrost stężenia azotu ogólnego i azotu amonowego, przy czym nie notowano wzrostu stężenia fosforanów (Elbing, Dunnebeil, 1999). Prekondycjonowanie termiczne osadów za pomoca wymrażania w temperaturze (-25)°C zastosowano w celu wspomagania biodegradacji ksenobiotyków w procesie mezofilowej fermentacji, uzyskując 50 - 60% spadek stężeń trzech testowanych substancji (LAS, DEHP, PAE) (Fountoulakis i in., 2004). Wang i inni (1999) porównywali efekty sonolizy termicznej w temperaturze 120°C i 60°C z efektami wymrażania w temperaturze (-10)<sup>0</sup>C oraz nadźwiękawiania. Stwierdzono, że wzrost ChZT rozpuszczonego był najwiekszy dla 40 min. nadźwiekawiania i efekt ten był porównywalny z uzyskiwanym dla kondycjonowania termicznego w 120°C. Nadźwiękawianie w czasie 20 min. odpowiadało ogrzewaniu do 60°C i wymrażaniu do (-10)°C, natomiast samo 10-minutowe nadźwiękawianie okazało się nieskuteczne.

Efekty termiczne można zintensyfikować dodając chemiczne środki alkalizujące, odczynnik Fentona (Barbusiński, 2004) lub ozon. Technologie termochemiczna badali m.in. hiszpańscy naukowcy, uzyskując wzrost ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej o 76% w porównaniu z osadem niekondycjonowanym. Efekt taki był wynikiem 1-godzinnego alkalizowania osadu dawką 2,5g/dm<sup>3</sup> NaOH, w temperaturze 140°C, pod ciśnieniem 1MPa. Celem wstępnej dezintegracji była w tym przypadku intensyfikacja produkcji wodoru w fazie acidogennej (Fernandez i in., 2004). Również dzięki utlenieniu osadu odczynnikiem Fentona (Mukherjee i Levine, 1992) uzyskano efekt wzrostu hydrolizy o 14.6%. Szybkość hydrolizy termochemicznej dzięki zastosowaniu 0,03n NaOH w temperaturze 80°C była w pierwszym dniu badań 2-krotnie większa od szybkości hydrolizy w temperaturze 60°C i aż 40-krotnie większa niż w przebiegu fermentacji mezofilowej (Saiki i in., 1999). Analiza i porównanie korzyści uzyskanych w wyniku przeróbki termicznej lub chemicznej (alkalizacja) osadów poddawanych fermentacji mezofilowej lub termofilowej wykazała, że wskutek przeróbki chemicznej uzyskano 15 - 20% bardziej efektywną hydrolize. Wartość ChZT substancji organicznej rozpuszczonej w cieczy osadowej (po kondycjonowaniu osadu za pomoca CaO do pH = 12 przez 24 h) była wyższa o ok. 20% od ChZT cieczy osadu poddanego hydrolizie termicznej w temperaturze 130°C przez 1h.

16

Badania wykonano w skali pilotowej stosując osad mieszany z komunalnej oczyszczalni ścieków w Hiszpanii (tab. 1.1) (Carballa i in., 2004).

Tabela 1.1 Porównanie podstawowych parametrów fermentacji osadu prekondycjonowanego – badania w skali pilotowej (Carballa i in., 2004)

		Ko	mora mezofilowa				Komora termofilowa					
	Konv	ven-	Pr	ekondy	cjonowa	nie	Konwen- cjonalna		Prekondycjonowanie			
	cjon	alna	Cher	niczne	Term	iczne			Chemiczne		Termiczne	
	_20d	10d	20d	10d	20d	10d	10d	6d	10d	6d	10d	6d
ļ	_			1120	Produ	ikcja bi	ogazu	10				
Q biogazu (dm <sup>3</sup> /d)	9,3	20,4	9,1	28,0	15,1	32,2	21,2	30,0	16,9	43,1	36,1	37,8
% CH4	55,7	52,7	62,0	63,7	67,6	60,4	54,4	66,7	62,9	63,9	54,7	65,9
				Ef	ektywn	ość usu	niecia (	%)				
Sucha masa	58	50	57	50	66	62	61	49	44	50	62	48
s.m.or -gan.	57	45	46	50	62	56	61	50	38	53	58	39
ChZT całk.	61	46	60	48	68	64	65	47	50	49	63	43
ChZT	65	55	83	77	82	64	44	20	63	50	58	43

Inni badacze uzyskali ok. 30% wzrost efektu hydrolizy osadu pod wpływem kondycjonowania NaOH lub tylko14% wzrost dla alkalizacji Ca(OH)<sub>2</sub> w temperaturach 20 i 38°C (Rajan i in., 1994). Do obróbki termochemicznej stosowano także KOH, Mg(OH)<sub>2</sub> i Ca(OH)<sub>2</sub>, uzyskując efektywny przyrost ChZT substancji rozpuszczonych odpowiednio: 51,8%, 47,8%, 18,3% i 17,1%. Ta ostatnia wartość jest bardzo zbliżona do efektywności 17,6%, uzyskanej przy przeróbce termicznej (121°C, 30 min) i 18,4% uzyskanych dla przeróbki ultradźwiękowej przy 120 min ekspozycji (Kim i in., 2003).

Wpływ dezintegracji parą o temperaturze 170 – 212°C i ciśnieniu 0,8 – 2,0 MPa w czasie 5 – 15 minut na efekty pozyskiwania biogazu (w odniesieniu do kg s.m. osadu) przedstawił Dohman (1998) podając również kalkulację kosztów metody. W wyniku zastosowanej 15-minutowej obróbki wstępnej parą przegrzaną o ciśnieniu 2,0 MPa uzyskano wzrost stopnia mineralizacji o 20% oraz wzrost produkcji biogazu o 40% (Radke, 1998).

Jedną z najnowszych technologii kondycjonowania osadu wtórnego przed procesem fermentacji jest *ozonowanie*. Proces wstępnego ozonowania osadów, jak większość technologii dezintegracji, był analizowany przede wszystkim w aspekcie intensyfikacji produkcji biogazu (Goel i in., 2003a, 2003b). Ostatnio ozonowanie osadu recyrkulowanego jest proponowane jako jedna z metod zmniejszania ilości osadu nadmiernego oraz w celu intensyfikacji usuwania azotu i fosforu w technologii osadu czynnego (Dydczak i in., 2005; Saktaywin i in., 2005). Także w przeróbce osadów prowadzono badania ukierunkowane na zmniejszenie ilości osadów. Na jednej z oczyszczalni ścieków miejskich w Japonii w pełnej skali technicznej zastosowano kondycjonowanie ozonem cześci osadu fermentowanego w zamkniętych, wydzielonych komorach fermentacyjnych (WKFz), a mianowicie osadu w obiegu recyrkulacyjnym komory fermentacji (Yasui i inni, 2004). Dzieki ozonowaniu uzyskano 30% obniżenie wagowej ilości osadu po odwodnieniu, przede wszystkim wskutek istotnej poprawy (o 10%) efektu odwodnienia. Kalkulacja podobnych efektów dla kilku innych oczyszczalni wykazała, że wprowadzenie testowanej technologii pozwoliłoby zmniejszyć o połowę ilość osadów z tych oczyszczalni, kierowanych do spalania. Badania, które prowadzono w reaktorach UASB, wykazały, że wstępne ozonowanie, w czasie10 minut, powoduje zmniejszenie o ok. 50 - 60% wartość ChZT osadu, a także intensyfikuje hydrolizę trudno rozkładalnych związków organicznych, np. pektyn, i przyczynia się do końcowego usunięcia ChZT w ściekach po fermentacji sięgającego 99,2% (Britz i in., 2004). Ozon w połączeniu z innymi utleniaczami okazał się bardzo skuteczny przy prekondycjonowaniu przed fermentacją w reaktorach beztlenowych, ścieków z przemysłu rolno-spożywczego, takich jak gorzelnie, tłocznie soków i oliwy, przetwórstwo zbożowe (Sigge i in., 2004).

Duże zainteresowanie badaczy i eksploatatorów oczyszczalni ścieków budza metody dezintegracji mechanicznej, od najprostszych z zastosowaniem wysokoobrotowych mieszadeł, poprzez różnego typu młyny kulowe, homogenizatory wysokociśnieniowe, parowo-ciśnieniowe, szczelinowe, wirówki lizujące i dezintegratory ultradźwiękowe (Müller, 1996; Müller i in., 1996; Müller i Schwedes, 1998; Otte-Witte, 1998; Jahnke, 1998; Müller i in., Praca zbior. pod red. Müllera, 2000). Intensywny rozwój mechanicznych metod dezintegracji osadu nadmiernego w celu intensyfikacji fermentacji metanowej nastapił w latach 90. ubiegłego wieku. Szczególnie wiele opracowań z tej dziedziny opublikowali naukowcy niemieccy z ośrodków naukowych w Hamburgu, Brunszwiku, Monachium i Lipsku. Badania porównujące efekty bezpośrednio po dezintegracji oraz po procesie fermentacji metanowej, dla czterech zastosowanych metod dezintegracji, tj. młyna kulowego, homogenizatora wysokociśnieniowego, ultradźwiękowego i szczelinowego, zaprezentowano w kilku publikacjach (Kopp i in., 1997; Müller i in., 1998), wykazując m.in. wyższą skuteczność homogenizatorów wysokociśnieniowych w odniesieniu do energii włożonej w dezintegrację kilograma suchej masy osadu, tzw. energii właściwej (kWh/kg lub kJ/kg). Wymienieni autorzy podkreślają jednak, że konsekwencją tak skutecznej dezintegracji jest znaczny, ponaddwukrotny wzrost stężenia azotu Kjeldahla w cieczy osadowej po fermentacji,

18

a także dwukrotny wzrost dawki polielektrolitu wspomagającego proces odwadniania (w porównaniu z osadami niepoddawanymi homogenizacii).

Proces homogenizacji wysokociśnieniowej znalazł już swoje techniczne rozwiązanie w postaci technologii opatentowanej pod nazwą MicroSludge, która została wdrożona i przetestowana w oczyszczalni ścieków miejskich Chilliwack, niedaleko Vancouver (Stephenson, 2002; Stephenson i in., 2004).



- Rys. 1.1. Skuteczność usuwania substancji organicznej (wyrażonej jako ChZT osadu) w procesie fermentacji z zastosowaniem technologii MicroSludge (homogenizacja wysokociśnieniowa) w porównaniu do fermentacji konwencjonalnej (Stephenson i in., 2004), (ON n.p. osad nadmierny niepreparowany, ON+MS - osad nadmierny preparowany MicroSludge, WP - osad wstępny)
- Fig. 1.1. The effect of reduction of organic substances ( as COD of sludge), during fermentation using MicroSludge (high pressure homogenization) vs Conventional Mesophilic Anaerobic Digestion (Stephenson et al. 2004) (ON n.p. - non prepared excess sludge, ON+MS - excess sludge prepared with MicroSludge, WP - primary sludge)

Badania dotyczące wpływu wielkości kulek i rodzaju materiału, z jakiego są one wykonane, na efekty dezintegracji osadu w młynach kulowych wykazały, że największy odzysk biogazu po dezintegracji uzyskano przy zastosowaniu szklanych kulek o małych średnicach (d <0,25 mm) i szybkości wirowania 3200 obr/min (Baier i Schmidheiny, 1997). Przegląd metod dezintegracji mechanicznej (w tym także ultradźwiękowej), wraz ze schematami najczęściej stosowanych urządzeń i przykładami wykorzystania tych urządzeń w oczyszczalniach niemieckich, w latach 1993-96, prezentują we wspólnym artykule naukowcy z Brunszwiku i Monachium (Dichtl i in., 1997).

Analiza efektów prekondycjonowania osadów przeprowadzonego metodami: termiczną, chemiczną (ozonowanie) i ultradźwiękową wykazała, że metody termiczne są dwukrotnie bardziej skuteczne w odniesieniu do hydrolizy osadu po dezintegracji. Jednak końcowe rezultaty technologiczne w postaci odzysku biogazu były takie same jak dla pozostałych metod. Wpływ dezintegracji termicznej jest widoczny dopiero powyżej temperatury 170°C, natomiast stosowanie temperatury 90°C dawało efekty gorsze w porównaniu z innymi metodami przeróbki (tabela 1.2) (Bougrier i in., 2004).

Tabela 1.2

Efekty uzyskiwane dla prekondycjonowania tego samego	osadu różnymi metodami
(Bougrier i in., 2004)	

Sposób przeróbki	Brak	Ultradźwięki		Ozonowanie		Temperatura		
Jednostka	1	kJ /kg	kJ /kg s.m.		g O <sub>3</sub> /g s.m.		<sup>0</sup> C	
Wielkości charakterystyczne dla kondycjonowania	/	7200	11500	0,13	0,19	170	190	90
Ubytek ChZT (%)	3,1	18,9	23,5	13,6	17,8	56,3	60,6	8,9
Ubytek suchej masy(%)	5,2	31,1	38,1	30,2	35,8	59,4	68,9	23,1
Ubytek masy org. (%)	1,7	30,0	38,3	27,6	35,1	57,4	68,5	24,3
Biogaz (przyrost)	1,00	1,00	1,10	1,00	1,08	1,06	1,18	1,01

Do intensyfikacji fazy hydrolitycznej rozkładu związków organicznych w osadach coraz częściej wprowadzane są metody enzymatyczne (biokatalityczne). Eder i Günthert (2002) badali w warunkach technicznych w oczyszczalniach w Augsburgu i Holzkirchen biotechnologiczną metodę ekstrakcji substancji wewnątrzkomórkowej z mikroorganizmów osadu nadmiernego. Uzyskano wzrost produkcji biogazu o 25% oraz wzrost ubytku substancji organicznej w osadzie przefermentowanym. Preparat o nazwie Encosol-FT (otrzymywany z celulazy) został przebadany w skali laboratoryjnej i technicznej w oczyszczalni ścieków w Aachen-Soers. Uzyskano spadek stężenia suchej masy osadu o 9,0% i wzrost produkcji biogazu o 23% (Heinrich i Nieścier, 1999). Także Kim i in. (2003) przeprowadzili porównanie efektów przeróbki odpadów organicznych, pochodzących z restauracji metodami: enzymatyczną (przez 24 godziny z dawkami enzymów 0,05-0,5%), termiczną (30 - 120 minut) oraz kombinowaną termiczno - enzymatyczną. Celem zastosowanej przeróbki było wspomaganie acidogennej fazy fermentacji dla uzyskania lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), które następnie miały być wykorzystane w oczyszczalni ścieków jako źródło węgla organicznego dla biologicznej denitryfikacji. Największy odzysk LKT z ChZT dla pozyskanych substancji rozpuszczonych (LKT/ChZT = 0,55) wystąpił w trzecim dniu fermentacji odpadów spożywczych, których lizę wspomagano termicznie (temp. 121°C, czas 60 min.) i enzymatycznie (dawką 0,1% multikompleksu enzymów), (Kim i in., 2003).



Rys. 1.2. Propozycje umiejscowienia instalacji do dezintegracji osadu (D) w oczyszczalni ścieków (Müller i in., 1998)

Fig. 1.2. Suggestions concerning the location of sludge disintegration installation (D) in sewage treatment plant (Müller et al., 1998)

Wielu autorów podkreśla korzystne aspekty dezintegracji wprowadzanej w różnych miejscach technologicznych oczyszczalni (Kunz i Wagner, 1994; Dichtl i in., 1997; Kopp i in., 1997; Hogan i in., 2004; Günthert i Osswald, 1999; Dohànoys i in., 1999). Kunz (1992) opublikował wiele artykułów, w których przedstawił propozycje zastosowania mechanicznej dezintegracji osadu czynnego (za pomocą wysokoobrotowych młynów kulowych) dla zmniejszenia ilości osadu nadmiernego. Przykłady zastosowań dezintegracji w oczyszczalni przedstawiono na schemacie technologicznym (rys. 1.2), opracowanym przez Müllera i in. (1998). Coraz częściej także pojawiają się publikacje analizujące różne procesy dezintegracji pod względem ich efektywności i energochłonności (Müller, 2001; Weemaes i Verstraete, 1998; Onyeche i in., 2002; Mues, 1998; Lehne i Müller, 2002; Hogan i in., 2004; Boechler i Sigrist, 2005; Zielewicz-Madej i in., 2006). W tabeli 1.3 przedstawiono zalety i wady różnych metod dezintegracji komórek osadu.

Metoda	Stopień dezintegracji komórek (%)	Szacunko- we koszty EURO/t s.m.	Główne zalety metody	Główne wady metody
Młyny koloidalne	Młyny koloidalne 50 Brak danych Relatywnie pro		Relatywnie prosta	Nieoszczędna energetycznie-grzanie zawiesiny
Młyny kulowe	90	414-2500	Wysoka efektywność, relatywnie prosta	Duże zużycie energii
Homogeniatory wysoko- ciśnienieniowe	85	42-146	Wysoka efektywność, niska konsumpcja energii	Skomplikowana
Kawitacja hydrodynamiczna	75	3	Cudowna efektywność energetyczna	Bardzo mało informacji i doświadczeń
Ultradźwięki	100	8333	Kompletna dezintegracja komórek	Duże zużycie energii!
Krepro	55	224	Recykling wszystkich odpadów, elastyczność	Problemy z korozją i odorami
Cambi	30	190	(Nie podano)	Relatywnie niska wydajność, zależna od typu osadu
Wszystkie rodzaje przeróbki termicznej	15-60	Brak danych	Relatywnie proste	Korozja, odory, konieczność neutralizacji
Biologiczna	5-50	Brak danych	Proste operacje, niskie koszty	Niska wydajność, problemy z odorem
Vertech	Vertech 95 450		Wysoka efektywność, brak zapotrzebowania na pompy wysokociśnieniowe	Korozyjność, przeciekanie, zatykanie kolumn
Loprox	90	800	Wysoka efektywność	Niskie pH produktu, korozyjność, wysoki koszt

#### 1.2. Wskaźniki oceny procesu dezintegracji

Materiał wewnątrzkomórkowy ze zniszczonych mikroorganizmów osadu jest uwalniany do fazy ciekłej, w której następuje wzrost stężenia rozpuszczonych, łatwo rozkładalnych substancji organicznych. Ponadto, do cieczy zostają uwolnione enzymy, które wspomagają procesy biodegradacji substancji organicznych przez rozrastającą się populację mikroorganizmów beztlenowych (Müller i in., 1998). Stopień dezintegracji komórek można opisać z wykorzystaniem szeregu parametrów fizykochemicznych i biologicznych osadu oraz cieczy osadowej (Schmitz i in., 2000). Rozerwanie błony komórkowej mikroorganizmów prowadzi do uwolnienia wewnątrzkomórkowych związków organicznych do fazy ciekłej osadu, zatem stopień zniszczenia komórek może być określany wzrostem chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) wody osadowej, pozbawionej cząstek stałych w wyniku jej wirowania i filtrowania (ChZT – frakcji rozpuszczonej oznacza się po jej separacji w ultrawirówkach i filtracji na filtrze membranowym o wielkości porów 0,45 µm). Wskaźnikiem dezintegracji często spotykanym w literaturze jest stosunek przyrostu ChZT związków rozpuszczonych w cieczy osadowej po dezintegracji ( $\Delta$ ChZTnd) do ChZT substancji stałych w osadzie przed dezintegracją (ChZTos) (Müller i in., 1998; Kopp i in., 1997) wyrażony za pomocą wzoru:  $\eta d = (\Delta$ ChZTnd /ChZTos) 100 (1.1)

gdzie:

ηd - stopień dezintegracji, (%),
ΔChZTnd = ChZTnd - ChZTnn, (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>),
ChZTos = ChZTo - ChZTnn, tj. ChZT fazy stałej osadu niedezintegrowanego, (mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>),
ChZTnd - ChZT cieczy osadowej osadu dezintegrowanego, (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>),
ChZTo - ChZT całkowite osadu niedezintegrowanego, (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>).

Definiowany w ten sposób stopień dezintegracji świadczy o stopniu przemiany stałej substancji w związki organiczne rozpuszczone w cieczy osadowej, zakładając, że są to substancje uwolnione do cieczy osadowej ze zdezintegrowanych komórek mikroorganizmów. Bardziej prostym wskaźnikiem spotykanym w publikacjach (Ferrer i in., 2004) dla oceny stopnia dezintegracji osadu jest wskaźnik hydrolizy nH:

 $nH = (ChZTnd/ChZTo) \cdot 100$ (1.2)

(1.3)

nH- wskaźnik hydrolizy, (%),

Jest on zalecany również przez innych autorów. Niektórzy z nich proponują, by w mianowniku w miejsce ChZT całkowitego osadu (ChZTo) podawać ChZT osadu po hydrolizie alkalicznej przy użyciu NaOH (Boechler i Sigrist, 2005):

 $nH = (ChZTnd/ChZT_{NaOH}) \cdot 100$ 

#### gdzie:

gdzie:

nH - wskaźnik hydrolizy, (%),

ChZT<sub>NaOH</sub> - ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu kondycjonowanego za pomocą NaOH, (mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>).

Zależnie od pochodzenia osadu wytrzymałość na uszkodzenia mechaniczne błon komórkowych mikroorganizmów może być różna i zmienna w czasie. Skutki rozrywania błon komórkowych mikroorganizmów można również ocenić testami, określającymi stopień zużycia tlenu na potrzeby fizjologiczne mikroorganizmów. Do określenia stopnia dezintegracji można także wykorzystać oznaczenie szybkości zużycia tlenu, aktywność oddechową mikroorganizmów, ponieważ znaczną część osadu nadmiernego stanowią mikroorganizmy tlenowe osadu czynnego. Jeżeli wszystkie bakterie tlenowe znajdujące się w osadzie ściekowym zostaną zniszczone, szybkość zużycia tlenu przez osad będzie bliska zeru, a stopień dezintegracji osiągnie 100% (Neis, 2000). Stopień rozpadu można zatem szacować opierając się na szybkości poboru tlenu (Müller, 1996; Lhene i in., 1998):

 $As = (1 - OV/OV_0) \cdot 100$  (1.4)

gdzie:

As	-	stopień zniszczenia bakterii tlenowych, (%),
VC	-	szybkość poboru tlenu dla osadu po dezintegracji, (mg/dm <sup>3</sup> min),
$\mathbf{DV}_0$	-	szybkość poboru tlenu dla osadu przed dezintegracją, (mg/dm <sup>3</sup> min

W ocenie stopnia dezintegracji mechanicznej tym samym wskaźnikiem (oznaczonym symbolem - DRo) posługiwali się także inni autorzy (Kopp i in., 1997; Müller i in., 1998). Wielu autorów (Müller i Schwedes, 1998; Müller i in., 2000; Neis i Tiehm, 1999; Nickel, 1999) proponuje do oceny dezintegracji metody, opierające się na porównaniu dezintegracji mechanicznej, ultradźwiękowej i innych z całkowitym zniszczeniem mikroorganizmów, jakie można osiągnąć po alkalizacji osadu przy użyciu NaOH. Wskaźniki zaproponowane przez kilku badaczy różnią się głównie metodyką obróbki chemicznej (czas kontaktu, stężenie NaOH, temperatura). Wskaźnik zaproponowany przez Müllera (1996) opiera się na formule:  $D_M=(ChZT_1-ChZT_2)/(ChZT_3-ChZT_2)$  100 (1.5)

gdzie:
D<sub>M</sub> - współczynnik dezintegracji wg Müllera (1996), (%),
ChZT<sub>1</sub> - ChZT cieczy osadowej osadu dezintegrowanego, (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>),
ChZT<sub>2</sub> - ChZT cieczy osadowej osadu niedezintegrowanego, (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>),
ChZT<sub>3</sub> - ChZT cieczy osadowej osadu dezintegrowanego chemicznie, za pomocą 1-molowego roztworu NaOH w proporcji 1:1, w temperaturze 90<sup>o</sup>C, przez 10 minut (Müller, 1996), (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>).

Taki sam wzór (współczynnik dezintegracji oznaczono symbolem  $DD_{COD}$ ), odniesiony bezpośrednio do dezintegracji ultradźwiękowej, opracowano przyjmując, że chemiczną dezintegrację osadu uzyskuje się przy użyciu NaOH (roztwór 0,5-molowy) w czasie 22 godzin w temperaturze 20<sup>0</sup>C (Tiehm i in., 2001) lub przez 24 godziny

w temperaturze 20<sup>o</sup>C (Gonze i in., 2003). Tiehm i in. (2001) zaproponowali do monitorowania procesu dezintegracji wykonanie także innego rodzaju oznaczeń, mianowicie: oznaczania stężenia białek metodą spektrofotometryczną, analizę zmian wielkości cząstek za pomocą granulometru laserowego, a także analizę zmian zdolności sedymentacyjnych i filtracyjnych osadów. Znaczące jest, że autorzy ci wskazują na potrzebę określenia wielkości cząstek bezpośrednio po dezintegracji i po upływie 1 godziny, ponieważ uwolnione substancje mogą działać na cząsteczki osadu podobnie jak polielektrolity, powodując reflokulację. Zjawisko to było obserwowane, jeżeli procesowi dezintegracji towarzyszyło mieszanie. Zjawisko reflokulacji obserwowali także Biggs i Lant (1998), stwierdzając m.in., że im większa jest liza komórek, tym większa występuje skłonność do reflokulacji. Współczynnik zaproponowany przez Kunza i Wagnera (1994) również uwzględnia możliwość pełnej dezintegracji za pomocą NaOH (roztwór 1-molowy).

$$DD_{K} = (ChZT_{1} - ChZT_{2})/(ChZT_{4} - ChZT_{5}) \cdot (ChZT_{3} - ChZT_{6})$$
(1.6)

$DD_{K}$	-	współczynnik	dezintegracji	wg Kunza	i Wagnera	(1994),	(bw),
----------	---	--------------	---------------	----------	-----------	---------	-------

- ChZT<sub>1</sub> ChZT cieczy osadowej osadu dezintegrowanego mechanicznie, (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>),
- ChZT<sub>2</sub> ChZT cieczy osadowej osadu niedezintegrowanego, (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>),
- ChZT<sub>3</sub> ChZT osadu dezintegrowanego chemicznie, przez obróbkę 1M roztworem NaOH natychmiast po dozowaniu, (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>),
- ChZT<sub>4</sub> ChZT cieczy osadowej osadu dezintegrowanego chemicznie, 1M roztworem NaOH po 22 godzinach, (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>),
- ChZT<sub>5</sub> ChZT cieczy osadowej osadu dezintegrowanego chemicznie przez obróbkę 1-molowym roztworem NaOH natychmiast po dozowaniu, (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>),
- ChZT<sub>6</sub> ChZT osadu dezintegrowanego mechanicznie, (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>).

Prosty współczynnik dezintegracji – Fupł., nazwany przez autorów współczynnikiem upłynnienia, proponują Baier i Schmidheiny (1997):

Fupt = ChZTdez / ChZTor(1.7)

#### gdzie:

Fupł - współczynnik dezintegracji wg Baier i Schmidheiny (1997), (b.w.),

ChZTdez - ChZT cieczy osadowej osadu po dezintegracji mechanicznej, (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>), ChZTor - ChZT cieczy osadowej osadu niedezintegrowanego (oryginalnego),

(mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>). W ocenie stopnia dezintegracji nie obowiązują jeszcze wskaźniki standardowe. Dlatego każdy z badaczy, zależnie od potrzeb i możliwości analitycznych, opracowuje własne wskaźniki oceny procesu dezintegracji, a także efektów technologicznych po jej zastosowaniu. W rozdziale 5 znajdują się opisy i definicje parametrów oraz wskaźników oceny procesu dezintegracji ultradźwiękowej i pozyskiwania LKT, zaproponowane przez autorke.

## 1.3. Charakterystyka czynnego oddziaływania pola ultradźwiękowego w procesie dezintegracji

W środowisku cieczy poddanej działaniu ultradźwiękowych fal akustycznych o niskiej częstotliwości, w zakresie 16-1000 kHz i dużej mocy, zachodzi wiele procesów dynamicznych (Praca zbiorowa pod red. Piotrowskej, 1968; Śliwiński, 2001). Zmiany wywołane przez te procesy są zwykle nieodwracalne, stąd pojęcie - czynne działanie ultradźwięków, w odróżnieniu od działania biernego, wykorzystywanego w niepowodujących zniszczenia badaniach organizmów żywych i materiałów oraz w technice pomiarowej, w jakiej stosowane są fale wysokiej i bardzo wysokiej częstotliwości (Koton, 1986).

Podstawowymi czynnikami atrakcyjności różnorodnego zastosowania ultradźwięków zarówno w aspekcie badawczym, jak też w konkretnych instalacjach przemysłowych są między innymi możliwości:

- uzyskania realnych zmian w ośrodku nadźwiękawianym bez konieczności stosowania dodatkowych komponentów, np. środków chemicznych,
- prowadzenia nadźwiękawiania zwykle w warunkach niskich bądź średnich temperatur i ciśnień, co znacznie upraszcza budowę i eksploatację reaktorów oraz instalacji towarzyszących,
- hermetyzacji instalacji,
- łatwego "wpinania" instalacji ultradźwiękowych w istniejące ciągi technologiczne (Destaillats i in., 2003).

Metody ultradźwiękowe, jako czyste i nietworzące dodatkowych odpadów, są technologiami korzystnymi w aspekcie ochrony środowiska (Bień i in., 1995; Destaillats i in., 2003).

Większość badaczy i praktyków technologii ultradźwiękowych uważa, że czynne oddziaływanie ultradźwięków jest przede wszystkim skutkiem kawitacji ultradźwiękowej, którą wspomagają pozostałe zjawiska pierwotne, jak np. *ciśnienie promieniowania akustycznego*, wywierane przez czoło fali na ośrodek i powodujące stały *przepływ ośrodka* w kierunku rozchodzenia się fali, czyli tzw. *wiatr akustyczny* (Śliwiński, 2001).

#### Kawitacja ultradźwiękowa

Kawitacją nazywane jest zjawisko powstawania w cieczy obszarów nieciągłości (kawern), wypełnionych parą, gazem lub mieszaniną parowo - gazową, występujących w obszarze miejscowego spadku ciśnienia do ciśnienia krytycznego, które zwykle jest bliskie ciśnieniu pary nasyconej danej cieczy (Wójs, 2004). Kawitacja akustyczna występuje w cieczy, do której emitowana jest fala ultradźwiękowa (za pomocą przetwornika

26

elektromechanicznego, magnetostrykcyjnego lub piezoelektrycznego). Rozchodzenie się fali ultradźwiękowej polega na szybkich, periodycznych zmianach ciśnienia w ośrodku. Chwilowe obniżenie ciśnienia w określonej objętości wewnątrz cieczy, poniżej wartości wynikającej z sił spójności, powoduje rozerwanie ciągłości ośrodka. Wskutek rozrywanja cieczy w czasie półokresów rozrzedzania (fazy ujemnej ciśnienia akustycznego) pęcherzyki te wypełniają się parami cieczy i rozpuszczonymi w niej gazami. Powstające pęcherzyki kawitacyjne są początkowo bardzo małe i stopniowo pulsując wzrastają aż do osiągnięcia rozmiarów rezonansowych. Oznacza to, że oscylacja ścianek pecherzyków jest całkowicie zdeterminowana przez częstotliwość fali ultradźwiękowej. Po wielokrotnym cyklu pulsowania pęcherzyki kawitacyjne stają się niestabilne i jeżeli ich średnice są większe od średnicy krytycznej dla danej częstotliwości, gwałtownie zapadają się w czasie półokresów ściskania (w fazie kompresji). Szybka implozja (anihilacja) pęcherzyków jest źródłem lokalnego wzrostu ciśnienia (ciśnienia implozii), mogącego osiągać lokalnie wartości rzedu kilku tysięcy MPa (Elpiner, 1968; Wójs, 2004). Jest również przyczyną powstawania sprężystych fal udarowych i tzw. szumów kawitacyjnych, a w określonych warunkach powstawania krótkotrwałych lokalnych błysków sonoluminescencyjnych (Śliwiński, 2001). Ze względu na bardzo krótki czas zaniku pęcherzyka kawitacyjnego, rzędu kilku µs, przyjmuje się, że równocześnie wewnątrz pęcherzyka zachodzi sprężanie adiabatyczne. połączone z nagłym wzrostem temperatury do kilku tysięcy kelwinów. Didenko i in. (1999) obserwowali stosując techniki spektroskopowe lokalny wzrost temperatury w obszarze implozji wynoszący ok. 4000 K.

Kawitacja pojawia się dopiero wtedy, gdy natężenie fali ultradźwiękowej osiągnie i przekroczy określoną wartość progową, tzw. *próg kawitacji*. Wartość natężenia progu kawitacji bardzo szybko zwiększa się ze wzrostem częstotliwości drgań, jakkolwiek przy bardzo wysokich częstotliwościach nie obserwuje się kawitacji mimo wysokiego natężenia pola (Elpiner, 1968; Kowalska i in., 1964). Występowanie kawitacji ultradźwiękowej i przebieg tego zjawiska zależy także od temperatury, napięcia powierzchniowego, lepkości ośrodka, odporności cieczy na powstanie kawitacji, ciśnienia hydrostatycznego, stopnia nasycenia gazem, rodzaju gazu i innych czynników. Dlatego wartości progów kawitacji, uzależnione od wielu czynników, będą różne dla różnych ośrodków i warunków eksperymentu. W cieczach bardzo lotnych próg kawitacji jest znacznie niższy niż w cieczach trudno parujących. Dotychczas wykazano, że dodatek do wody polimerów powoduje tłumienie kawitacji (Wójs, 2004).

Rozróżnia się kawitacje parową (kawitacja właściwa), parowo-gazową oraz gazową tzw. pseudokawitacje, której próg jest niższy niż pozostałych. Pseudokawitacja jest procesem ultradźwiękowego odgazowania, który poprzedza kawitację właściwą - w zagazowanej cieczy nadźwiękawianej powstają pecherzyki kawitacyjne wypełnione gazem. Kawitacja właściwa, której próg jest najwyższy, występuje w cieczy odgazowanej. W idealnie odgazowanej cieczy ciśnienie, jakie zapewniłoby kawitację stabilną, wynosi ok. 15·107 N/m2, jednak w warunkach cieczy rzeczywistej, odgazowanej, kawitacje można uzyskać już przy ciśnieniu poniżej 2 10<sup>6</sup> N/m<sup>2</sup>. Kawitacja zachodzi szczególnie na granicy faz, zatem obecność pęcherzyków gazów i zawieszonych w ośrodku zanieczyszczeń, zwanych zarodkami kawitacji, zmniejsza odporność cieczy na występowanie tego zjawiska. Wszystkie "wtrącenia" w cieczy, które zmniejszają jej lepkość i rozrywają ciągłość struktury, wszelkie zanieczyszczenia stałe, ciekłe lub gazowe, a także chropowatość ścian komór, w których prowadzone jest nadźwiekawianie, powoduje obniżenie wartości ciśnienia kawitacji (Destaillats i in., 2001). Usuwanie zarodków bedzie zwiekszać wartość progu kawitacji. W cieczach całkowicie odgazowanych i pozbawionych zanieczyszczeń stałych lub poddanych działaniu wysokiego ciśnienia zewnętrznego kawitacja praktycznie nie występuje. W warunkach rozwiniętej kawitacji (kawitacji właściwej) zachodzi wiele procesów dynamicznych o charakterze nieliniowym. Procesy powstawania i zapadania się pęcherzyków badane za pomocą ultraszybkiej fotografii wykazały olbrzymie bogactwo form ruchu i aktywnego oddziaływania pęcherzyków w cieczy. W czasie procesu kawitacyjnego małe pecherzyki atakują powierzchnie dużych pecherzyków, powodując ich rozdrabnianie i kolejne zapadanie się (Śliwiński, 2001). Zjawisko kawitacji ultradźwiękowej i mechanizm jej powstawania jest bardzo złożony i dotychczas nie został dostatecznie wyjaśniony. Uzyskane wyniki badań pozwalają jednak na zamierzone kierowanie tym zjawiskiem i wykorzystywanie jego działania w badaniach oraz technologiach przemysłowych.

#### 1.4. Ilościowe i jakościowe charakterystyki procesu dezintegracji ultradźwiękowej

Fale ultradźwiękowe są falami akustycznymi o częstotliwościach drgań wyższych od słyszalnych przez ludzkie ucho. Przyjęto teoretycznie, że są to częstotliwości od 16 kHz do 10<sup>9</sup> Hz (granica technologiczna wytwarzania) lub powyżej 10<sup>9</sup> Hz do 10<sup>13</sup> Hz, zwane hiperdźwiękami (granica limitowana odległościami międzyatomowymi w porównaniu z długością fali). Drgania o niskich częstotliwościach (do 100 kHz) rozprzestrzeniają się zarówno drogą powietrzną, jak i materiałową (w cieczach i ciałach stałych) przez bezpośredni

kontakt z drgającym ośrodkiem. Wielkościami charakterystycznymi propagacji fali ultradźwiękowej w rozpatrywanym danym ośrodku są: prędkość rozchodzenia się w ośrodku -  $c_f$  (m/s), długość fali akustycznej -  $\lambda$  (m), określana jako odległość między dwiema sąsiednimi drgającymi cząstkami znajdującymi się w tej samej fazie drgań, postać powierzchni falowej (np. płaska, walcowa, kulista), kierunek drgań w stosunku do kierunku rozchodzenia się fali.

Najczęściej występującymi i najlepiej poznanymi są, fale podłużne, przy których cząstki ośrodka drgają prostoliniowo, zgodnie z kierunkiem rozchodzenia się fali. Podczas tego ruchu powstają na przemian zagęszczenia i rozrzedzenia cząstek ośrodka, przy czym zachodzą również oscylacyjne zmiany objętości ośrodka. Fale podłużne mogą się rozchodzić we wszystkich ośrodkach zarówno stałych, jak i w cieczach czy gazach. Jedynym warunkiem (przy odpowiednim pobudzeniu), by w ośrodku mogła rozchodzić się czysta fala podłużna, są jego wystarczająco duże rozmiary względem długości fali  $\lambda$  (Obraz, 1983). Fale poprzeczne, w których kierunek drgań elementów ośrodka jest prostopadły do kierunku rozchodzenia się fali, występują tylko w ciałach stałych (materia musi stawiać opór naprężeniom stycznym) i tylko wtedy, jeżeli ośrodek jest rozmiarów znacznie większych od długości fali  $\lambda$  oraz w czasie co okres drgań T (1/s). Między prędkością rozchodzenia się fali, charakterystyczną dla danego ośrodka, jej długością, a okresem i częstotliwością drgań cząstek zachodzi następująca zależność:

$$c_f = \lambda \cdot f = \lambda / T \tag{1.8}$$

Zatem długości fal korespondujące z częstotliwościami f w zakresie 10 – 100 kHz będą dla wody wynosić odpowiednio  $\lambda = 15,0 - 1,5$  cm.

Wszystkie wymienione wielkości są bezpośrednio związane z właściwościami ośrodka, a przede wszystkim z jego gęstością  $\rho$  (kg/m<sup>3</sup>), sprężystością wyrażoną modułem Younga – M (kg/ms<sup>2</sup>) oraz impedancją akustyczną z (kg/m<sup>2</sup>s, Pa·s/m):

$$c^{2} = M/\rho \tag{1.9}$$
$$z = c \cdot \rho \tag{1.10}$$

Woda jest ośrodkiem nieściśliwym o module sprężystości  $M = 316000 \text{ kg/ms}^2$ , ale jej podatność na ściskanie ogromnie wzrasta, jeżeli w obszarze nadźwiękawianym pojawią się kawitacyjne pęcherzyki gazowe.

Pole ultradźwiękowe można także scharakteryzować przez wielkości energetyczne, opisujące przenoszenie energii przez falę akustyczną. Fala ultradźwiękowa niesie ze sobą określoną energię akustyczną - EA (W·s) lub (J), której gęstość - WA (Ws/m<sup>3</sup>) w polu akustycznym o objętości VD (m<sup>3</sup>) wynosi:

$$WA = EA / VD \tag{1.11}$$

Średnia gęstość strumienia energii przenoszona z jednego obszaru ośrodka o gęstości  $\rho$  do drugiego obszaru tego ośrodka przez pole o powierzchni *S* (m<sup>2</sup>) w czasie *tND* (s) nazywana jest natężeniem fali – *IA* (W/m<sup>2</sup>), (J/sm<sup>2</sup>), natomiast ilość tej energii przenoszona w jednostce czasu jest mocą akustyczną fali ultradźwiękowej *PA* (W) definiowaną wyrażeniem:  $P_A = EA / tND$  (1.12)

Natężenie fali jest wielkością wektorową o kierunku wyznaczonym przez kierunek rozchodzenia się fali, zatem jest to ilość energii akustycznej przechodzącej w jednostce czasu prze jednostkę powierzchni prostopadłej do kierunku rozchodzenia się fali ultradźwiękowej. Wartość natężenia fali, której prędkość rozchodzenia się w ośrodku wynosi c, można przedstawić za pomocą wzoru:

$$IA = WA \cdot c = EA \cdot c / VD \tag{1.13}$$

Dla fali płaskiej wyrażenie natężenia *IA* za pomocą wielkości charakterystycznych fali może przyjąć postaci następujących wzorów:

$$IA = 1/2(p_0 \cdot v_0) = \frac{1}{2}(p_0^2 / c \cdot \mathbf{r}) = \frac{1}{2}(c \cdot \rho \cdot v_0^2) = \frac{1}{2}(z \cdot v_0^2)$$
(1.14)

gdzie wyrażenia  $p_{\theta}$ ,  $v_{\theta}$  oznaczają odpowiednio amplitudy ciśnienia akustycznego i prędkości akustycznej drgań fali (Śliwiński, 2001).

Dawka energii, jaką wprowadza się do obszaru nadźwiękawianego: **DA** (Ws/m<sup>2</sup>), (J/m<sup>2</sup>), wyraża się iloczynem natężenia i czasu trwania emisji, to znaczy że jest wprost proporcjonalna do energii, czasu i prędkości rozchodzenia się fali, a odwrotnie proporcjonalna do objętości obszaru nadźwiękawianego:

$$DA = IA \cdot tND = WA \cdot c \cdot tND = EA \cdot c \cdot tND / VD$$
(1.15)

W praktyce technicznego zastosowania ultradźwięków, np. do dezintegracji, homogenizacji, mycia, spawania itp. bardzo rzadko określane są rzeczywiste wielkości pola ultradźwiękowego w obszarze jego oddziaływania, ponieważ ich bezpośredni pomiar jest trudny i wymaga zarówno wysoko zaawansowanej wiedzy z akustyki, jak też specjalistycznej

kosztownej aparatury pomiarowej. Podaje się zwykle wielkość energii elektrycznej (EG) pobieranej przez generator zasilający przetwornik elektro-akustyczny. Energia ta cechuje odpowiednio układ przetwornik-ośrodek.

#### Promieniowanie źródeł i geometria pola akustycznego

Sposób rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w ośrodku ciekłym i kształt pola akustycznego są przede wszystkim uzależnione od postaci i kształtu źródła. Elementarnym źródłem emitującym fale ultradźwiękowe jest źródło punktowe, które wypromieniowuje fale równomiernie we wszystkich kierunkach - jest to tzw. fala kulista. Źródłem takim może być kula o promieniu mniejszym niż długość emitowanej fali. Jeżeli źródłem drgań jest płytka, której wszystkie punkty powierzchni drgają z jednakową amplitudą i fazą, to taki sposób drgań określany jest jako tłokowy. Charakterystyka kierunkowa takiego źródła będzie zależała od tego, czy płytka ma kształt koła o średnicy d czy prostokąta o wymiarach a·b oraz od dyfrakcji, jaka występuje między wymiarami d, a, b a długością  $\lambda$  emitowanej fali. Emitery dezintegratorów ultradźwiękowych mają przeważnie kształt kołowy, dlatego dalsze opisy pola akustycznego będą odnoszone do źródeł płaskich kołowych. Jeżeli drgająca płytka ma średnicę d dużo mniejszą od długości emitowanej fali, to charakterystyka kierunkowa takiego źródła będzie zbliżona do charakterystyki źródła punktowego. W odniesieniu do źródeł płaskich o średnicach dE porównywalnych z długością fali lub dużo większych  $(dE >> \lambda)$  pole akustyczne ma początkowo, w zasięgu tzw. *pola bliskiego*, w przybliżeniu kształt walca. Pole bliskie zwane strefą Fresnela charakteryzuje się tym, że jego przekrój poprzeczny ma, w przybliżeniu, ten sam kształt co źródło drgań; zasięg (długość) pola bliskiego  $l_0$  (m) można określić wzorem (Obraz, 1983):

 $l_0 = dE^2 / 4\lambda$ 

(1.16)

gdzie:  $l_0$  - zasięg pola bliskiego, (cm),  $d_E$  - średnica emitera, (cm).

Już w polu bliskim występuje zmniejszenie natężenia fali o  $\approx 20\%$ . Za koniec zasięgu pola bliskiego przyjmuje się miejsce występowania ostatniego maksimum ciśnienia akustycznego w osi źródła. Dalej zaczyna się *pole dalekie (strefa Frauenhofera)*, w którym ciśnienie akustyczne w osi źródła maleje proporcjonalnie do odległości od źródła, a przekrój wiązki ultradźwiękowej przechodzi w stożek – wiązka jest rozbieżna. Przykładowy rozkład ciśnienia akustycznego w polu bliskim i dalekim określony na podstawie symulacji komputerowej (Destaillats i in., 2001) przedstawia rys. 1.3. Ze szkicu propagacji fali wynika, że w odległości

 $dE^2/\lambda$ , w polu dalekim, energia fali zmniejsza się do połowy wartości energii emitera, z kolei w odległości  $0.33dE^2/\lambda$  od emitera natężenie pola jest trzykrotnie większe od natężenia źródła.

#### Czynniki zmieniające natężenie i kierunek fal ultradźwiękowych

Zjawiskami, które mogą znacząco wpływać na efekty oddziaływania pola ultradźwiękowego w konkretnym układzie emiter-ośrodek, są: tłumienie i rozproszenie fali oraz odbicie na granicy faz.

**Tłumienie** (osłabienie) fali jest następstwem trzech czynników. Pierwszy z nich: absorbcja fali polega na zmniejszaniu się jej amplitudy; przy wystąpieniu dużych zmian amplitudy może powstać efekt dyspersji fali, czyli zmiany prędkość rozchodzenia się fali w ośrodku. Drugi czynnik, powodujący efekt rozproszenia i dyfrakcji, związany jest z niejednorodnością ośrodka w odniesieniu do długości fali. Czynnik trzeci związany jest z faktem, iż amplitudy fal ultradźwiękowych są tak duże, że powodują nieliniowość procesów i zniekształcenia postaci fali (fala sinusowa przechodzi w piłokształtną), a bezpośrednim efektem nieliniowości jest zjawisko przepływu ośrodka w kierunku rozchodzenia się fali, tzw. "wiatr akustyczny" (Śliwiński, 2001).



Rys. 1.3. Rozkład ciśnienia akustycznego w polach bliskim i dalekim (Destaillats i in., 2001) Fig. 1.3. Acoustic pressure distribution in near and far fields (Destaillats et al., 2001)

*Odbicie* na granicy ciało stałe - ciecz jest związane z różnicą impedancji akustycznych tych ośrodków propagacji. Dla fali propagującej się z ciała stałego o impedancji  $z_1$  do cieczy

o impedancji  $z_2$  współczynnik odbicia dla natężenia fali  $k_1$  (bw) oraz współczynnik przejścia (lub wnikania)  $q_1$  (bw) wyrażają się odpowiednio wzorami:

$k_I = (z_1 - z_2)^2 / (z_1 + z_2)^2$	(1.17)
$q_1 = 4z_1 \cdot z_2/(z_1+z_2)$	(1.18)

gdzie:

 $z_2$ 

z<sub>1</sub> - impedancja akustyczna ciała stałego, (kg/m<sup>2</sup>s),

- impedancja akustyczna cieczy, (kg/m<sup>2</sup>s).

W odniesieniu do stali ( $z_1 = 46,3 \cdot 10^6$ ) i wody ( $z_2 = 1,48$ ) współczynnik przejścia dla natężenia fali ultradźwiękowej ze stali do wody wynosi tylko  $q_I = 0,119$ , co praktycznie oznacza, że tylko  $\approx 12\%$  natężenia fali propagowanej w emiterze stalowym przechodzi do wody (np. z sonotrody do cieczy osadowej).

Rozproszenie pola falowego jest wywołane obecnością niejednorodności o wymiarach mniejszych od długości fali (jak np. cząstki osadu w cieczy osadowej). Jeżeli niejednorodności są ułożone na tyle równomiernie, że fala pozostaje statystycznie falą płaską (z takim ośrodkiem najczęściej mamy do czynienia w przypadku osadów ściekowych), to spadek amplitudy na jednostkę długości jest stały, a wynikiem rozproszenia jest wykładnicze osłabienie amplitudy w funkcji odległości. Współczynnik tłumienia opisujący działanie rozproszenia na amplitudę fali  $a_r$  jest proporcjonalny do czwartej potęgi częstotliwości, jeżeli niejednorodności ( $d_r$ ) są małe w porównaniu z długością fali w otaczającej cieczy ( $a_r = f(f^d)$ dla  $d_r < \lambda$ ). Natomiast jeżeli niejednorodności są większe od długości fali, tłumienie rośnie z drugą potęgą częstotliwości ( $a_r = f(f^2)$  dla  $d_r > \lambda$ ) (Obraz, 1983).

#### 1.5. Możliwości zastosowania czynnego działania fal ultradźwiękowych

Większość badaczy uważa, że o dezintegracji zachodzącej w obszarze kawitacji decydują dwa efekty: hydromechaniczny i sonochemiczny (Tiehm i in., 2001). Impulsy ciśnienia w postaci fali uderzeniowej, tworzącej się przy implozji pęcherzyków kawitacyjnych, rozchodzą się sferycznie, działając intensywnie mechanicznie na ośrodek i wywołując zmiany struktury. Z kolei, występujące punktowo, w obszarze zaniku pęcherzyków, wysokie ciśnienia i temperatury tłumaczą sonochemiczną aktywność działania ultradźwięków oraz możliwość głębokich, zróżnicowanych, zmian własności fizykochemicznych w nadźwiękawianych układach (Dahnke i Keil, 1998). Kawitacja ultradźwiękowa jest odpowiedzialna za szereg zjawisk wtórnych, które sprzyjają przemianom fizykochemicznym substancji nadźwiękawianych, w tym także zmianie budowy chemicznej wody. Zostało udowodnione, że w ekstremalnych warunkach, powstających w polu ultradźwiękowym, woda ulega dysocjacji termicznej. W nadźwiękowionej wodzie obserwowano aktywne jony H<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup> metoda rezonansu paramagnetycznego (Misik i in., 1995). Hoffmann i in. (1996) wykazali, że dekompozycji termicznej mogą ulegać także inne cząsteczki, np. rozpuszczone gazy O2, N2 oraz rozpuszczone w wodzie związki lotne, m.in. lotne kwasy tłuszczowe (LKT). Degradację LKT, celu dezodoryzacji w polu ultradźwiękowym, o częstotliwości 200 kHz, prowadzili Yoo i in. (1997). Część jonów może także reagować ze zdysocjowana wodą tworząc nowe rekombinacje, np. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Zjawiska tego rodzaju sa wykorzystywane dla remediacji wody, m.in. przy platformach wiertniczych (Mason, 2003). Tiehm i in. (2001) zaobserwowali, że jeżeli w wodzie znajdują się rozpuszczone związki organiczne, to we wnętrzu pęcherzyków kawitacyjnych może występować proces pirolizy. Sonochemiczne reakcje są wykorzystywane do aktywizowania syntezy związków chemicznych (Sekreta i in., 1997), do wspomagania transportu masy w reakcjach elektrochemicznych, np. selektywnej elektroredukcji różnych związków organicznych (Atobe i Nonaka, 1997). W trakcie badań sonochemicznego usuwania ditlenku wegla z wody stwierdzono, że szybkość reakcji usuwania CO2 odpowiada szybkości przyrostu CO, co oznacza, że następuje redukcja sonolityczna CO2 wprost do CO (Harada, 1997). Szczególnym przypadkiem sonochemicznego rozkładu jest proces degradacji makrocząsteczek w roztworach polimerów i biopolimerów. Zdaniem Śliwińskiego (2001),

powstające w ten sposób monomery mogą być przyczyną zainicjowania nowych reakcji

polimeryzacji. Zjawisko to wykorzystała Wolny (2005) w swoich badaniach nad odwadnianiem osadów, stosując m.in. do ich flokulowania nadźwiękowione polielektrolity.

W silnym polu ultradźwiękowym w cieczach następuje znaczne przyspieszenie procesów *ekstrakcji i suszenia*. Do ekstrakcji stosuje się częstotliwości od 20 aż do 500 kHz, natomiast

do suszenia stosowane są ultradźwięki o stosunkowo niedużych częstotliwościach

(w przedziale 16 - 30 kHz), ale o bardzo dużych natężeniach, wynoszących 140 - 160 dB

w medycynie. Ultradźwiękowe rozdrabnianie kamieni nerkowych powszechnie stosowane

jest do ich bezoperacyjnego usuwania. Wprowadza się także coraz szerzej dezintegracyjne

oddziaływanie ultradźwięków do ogniskowego niszczenia uszkodzonych tkanek, w tym także

tkanek nowotworowych, bezpośrednio lub poprzez aktywizację oddziaływania odpowiednich

farmaceutyków. Japońscy naukowcy, którzy prowadzili odpowiednie badania,

zaobserwowali, że oprócz fali podstawowej, także nakładająca się pierwsza harmoniczna fala

posiada możliwości wywołania kawitacji i efektów w postaci intensyfikacji reakcji

Czynne oddziaływanie ultradźwięków znajduje także coraz szersze zastosowania

(Śliwiński, 2001).

sonochemicznych, np. autooksydacji (Unemura i in., 1997). Efekty mechaniczne i cieplne uzyskiwane przy niezbyt dużych natężeniach fali ultradźwiękowej, z przedziału 2 - 3 W/cm<sup>2</sup>, wywołują mikromasaż elementów tkanek, poprawiając krążenie krwi i limfy. Dlatego bardzo dobre rezultaty uzyskuje się stosując napromieniowanie ultradźwiękami przy mięśniobólach, nerwobólach, artretyzmie i odmrożeniach (Koton, 1986). Współdziałanie zjawisk mechanicznych, termicznych i chemicznych wywołuje działania rozkurczające i przeciwzapalne. Energia czynnego działania ultradźwięków znalazła także zastosowanie w chirurgii, okulistyce i stomatologii (Kotton, 1986).

Zakres stosowanych częstotliwości ultradźwięków jest związany zwykle z rolą, jaką mają spełnić w nadźwiękawianym medium. W chemicznych, biochemicznych i medycznych aplikacjach czynnego oddziaływania ultradźwięków znajdują zastosowanie fale o częstotliwościach od kilkunastu kHz do 1MHz. W przypadkach modyfikacji cząsteczek związków chemicznych (w skali molekularnej) stosowane są zwykle częstotliwości wyższe, rzędu od kilkuset kHz do 1 – 3 MHz, przy natężeniach dochodzących do kilkudziesięciu W/cm<sup>2</sup> (Petrier i in., 1992). Do oddziaływania w ośrodkach polidyspersyjnych, o dużych wymiarach cząstek, stosowane są częstotliwości od kilkunastu do kilkuset kHz, i gęstościach mocy wynoszącej od kilku do kilkunastu W/cm<sup>2</sup>. W takich warunkach nadal zachodzą w ośrodkach nadźwiękawianych opisane wyżej reakcje sonochemiczne. Siły oddziaływania mechanicznego ultradźwięków są najbardziej efektywne poniżej 100 kHz (Portenlanger, 1999). Tiehm i in. (2001) wykazali doświadczalnie, badając m.in. wymiary cząstek, że wraz ze wzrostem częstotliwości maleje efekt dezintegracji (rys. 1.4) wyrażony współczynnikiem dezintegracji opartym na cytowanej w poprzednim rozdziale formule (wzór 1.2).

Jak precyzyjne powinno być dostosowanie charakterystyk źródła do rodzaju reakcji sonochemicznej i oczekiwanego efektu pokazuje przykład cytowany przez Masona (2000), zaczerpnięty z badań Hengleina i Guitierreza nad sonooksydacją jodu. Początkowo wzrost mocy w zakresie 0 - 40 W powodował liniowy wzrost wydajności procesu, następnie stabilizację efektu przy mocy z zakresu 50 – 90 W, a przy dalszym wzroście mocy nastąpiło gwałtowne zahamowanie reakcji aż do zera (rys.1.5), (Mason, 2000).



Rys. 1.4. Wpływ częstotliwości ultradźwięku na stopień dezintegracji osadu DD<sub>COD</sub> (Tiehm i in., 2001)

Fig. 1.4. Influence of ultrasonic frequency on degree of sludge disintegration, DD<sub>COD</sub> (Tiehm et al., 2001)



Rys. 1.5. Wpływ mocy ultradźwięków na wydajność procesu sonochemicznego utleniania I <sup>(-)</sup> w roztworze wodnym (Mason, 2000)

Fig. 1.5. Effect of ultrasonic power on iodine yield in the sonochemical oxidation of I <sup>(\*)</sup> in aqueous solution (Mason, 2000)

#### 1.5.1. Ultradźwiękowe wspomaganie procesów biotechnologicznych

Przykładem wielokierunkowego oddziaływania pola ultradźwiękowego są zjawiska zachodzące pod jego wpływem w organizmach żywych. Mechanizm zmian biologicznych nie jest jednoznacznie do końca wyjaśniony, a ich rodzaj i zakres różnią się zasadniczo w zależności od zastosowanego natężenia fali ultradźwiękowej (Elpiner, 1968). Podczas preparowania ultradźwiękowego organizmów żywych stosowane są natężenia w zakresach:

- niskich od 0 do 1 (W/cm<sup>2</sup>),
- średnich od l do 3 (W/cm<sup>2</sup>),
- wysokich od 3 do 10 (W/cm<sup>2</sup>) i więcej.

Niskie natężenia ultradźwięków stosowane są zwykle do aktywizacji procesów fizjologicznych, np. w biologii wykorzystywane są do nadźwiękawiania roślin i nasion celem pobudzenia ich komórek i tkanek do wzrostu (Kotton, 1986). W określonych warunkach, tj. dla odpowiedniej częstotliwości i mocy pola ultradźwiękowego, możliwe jest uzyskanie efektu stymulowania rozwoju mikroorganizmów (Miller i in., 1996), ale obserwowane w cieczy i w komórkach mikroorganizmów zmiany funkcjonalne są niewielkie. Neis i in. (1997) wykazali, że średnie natężenia ultradźwięków także powodują wzrost szybkości przemian biochemicznych u mikroorganizmów, jednak mogą im towarzyszyć zmiany morfologii komórek. Podkreślić jednak należy, że zmiany w ośrodku i komórkach, wywołane polem ultradźwiękowym o niskim i średnim natężeniu, są na ogół odwracalne, tj. po przerwaniu stosowania ultradźwięków, po krótszym lub dłuższym czasie następuje powrót do stanu początkowego. Efekt aktywizacji mikroorganizmów osadu czynnego będący efektem homogenizacji badano w Polsce w latach 80. XX w. Badania aktywności dehydrogenaz prowadzone przez Mikscha (1978) wykazały, że ich aktywność wzrastała przy stosowaniu krótkich czasów homogenizacji - do 60 s, natomiast przy dłuższych czasach ulegała obniżeniu. Niekorzystne było też stosowanie dużych prędkości obrotowych, powyżej 1000 obr/min mieszadła homogenizującego. W osadzie czynnym nadźwiękawianym również obserwowano wzrost aktywności oddechowej mikroorganizmów dla krótkich czasów oddziaływania ultradźwięków. Dopiero dłuższe czasy nadźwiękawiania i tym samym większe dawki energii w odniesieniu do jednostki objętości nadźwiękawianej próby (większe gęstości energii) powodowały zanik aktywności oddechowej (Schläfer i in., 2000; Sorys i Zielewicz-Madej, 2007). Na rys. 1.6 przedstawiono zależności między efektem dezintegracyjnym (wyrażonym wzrostem ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu nadźwiękowionego - ChZTnd) i aktywnością oddechową (wyrażoną jednostkową prędkością poboru tlenu - JPPT) w funkcji energii wydatkowanej na nadźwiękawianie. Średnie wielkości wskaźnika dezintegracji oraz zmiany aktywności oddechowej zależą wyraźnie od ilości włożonej energii w jednostkę objętości preparowanego osadu. W próbkach, które charakteryzował niski wskaźnik dezintegracji, uzyskano znaczny przyrost aktywności oddechowej. Z kolei dla próbek, w których uzyskano duży wzrost wskaźnika dezintegracji, aktywność oddechowa uległa obniżeniu do wartości 4-krotnie niższej w odniesieniu do próbki kontrolnej, nienadźwiękawianej.



Rys. 1.6. Zależność wskaźnika dezintegracji i szybkości poboru tlenu od ilości włożonej energii (gęstości energii) w procesie nadźwiękawiania (Sorys i Zielewicz-Madej, 2007)

Fig. 1.6. Rrelationship of disintegration factor and rate of oxygen uptake with the amount of energy supplied (energy density) after ultrasonic treatment (Sorys and Zielewicz-Madej, 2007)

#### Ultradźwiękowa dezintegracja mikroorganizmów

Ultradźwięki o dużych natężeniach powodują nieodwracalne uszkodzenia komórek, które są na tyle silne, że prowadzą do ich zniszczenia, a skutki tego zjawiska są wykorzystywane w wielu procesach biotechnologicznych. Zasadniczym celem nadźwiękawiania bakterii i wirusów jest ich zniszczenie. W przypadku bakterii zniszczenie to jest najczęściej wynikiem lizy komórek (Harrison, 1991). Niszczące działanie na komórki i tkanki wykorzystywane jest, jak już wspomniano, w medycynie, ale także w wielu technologiach, m.in. we wspomnianej już intensyfikacji beztlenowego rozkładu związków organicznych w osadach ściekowych poddawanych fermentacji metanowej, a także zmniejszania przyrostu osadu nadmiernego, ograniczenia zjawiska pienienia w komorach osadu czynnego i komorach fermentacyjnych oraz wspomagania biologicznego usuwania azotu i fosforu (Neis i Nickel, 2000). Należy podkreślić, że podane wyżej wartości graniczne natężeń są umowne i w różnych warunkach doświadczalnych mogą stanowić tylko przybliżone kryterium wyboru charakterystyki pola ultradźwiękowego gwarantującej uzyskanie pożądanych zmian biologicznych (Bień i in., 1995). Istnieje wiele poglądów na temat mechanizmu niszczenia komórek mikroorganizmów. Większość z nich zakłada jednak, że decydującą rolę odgrywa zjawisko kawitacji ultradźwiękowej. Zarodnikami kawitacji wewnątrz organizmów są gazowe pęcherzyki obecne zawsze w tkankach biologicznych

(Elpiner, 1968; Śliwiński, 2001). Tkanki te stanowią ośrodki o dużej absorpcji i zdolności rozpraszania fal akustycznych. Zjawisku absorpcji zawsze towarzyszy wydzielanie się ciepła (szczególnie na granicach tkanek otoczonych błoną biologiczną, o innej niż ośrodek i wnętrze impedancji akustycznej), co przy większych natężeniach i dłuższych czasach prowadzi do nieodwracalnego uszkodzenia tkanek. Zainteresowanie użyciem ultradźwięków w celu destrukcji komórek mikroorganizmów sięga lat 20. ubiegłego wieku. W pierwszej, opublikowanej w 1929 roku, pracy na ten temat Harvey i Loomis (cyt. za Paluch, 1956) przedstawili wpływ pola ultradźwiękowego o częstotliwości 375 kHz na organizmy bakterii Bacillus fischeri. Wykazano m.in., że ultradźwięki mają znacznie większy wpływ na zmniejszenie fotoluminescencji w porównaniu z wysoką temperaturą. Również Beckith i Weaver w 1936 r. wykazali dezintegrujące działanie ultradźwięków na wybrane gatunki bakterii, m.in. Escherichia coli oraz formy wegetatywne i przetrwalnikowe laseczek siennych (cyt. za Mason i in., 2003). O zastosowaniach pola ultradźwiękowego w technologii wody i ścieków pisał Paluch (1956), powołując się na prace Kowalskiej, która określiła skuteczny poziom natężenia pola niszczącego komórki Escherichia coli jako 0,5 - 3,0 W/cm<sup>2</sup>, przy częstotliwości 432 kHz. Jednak za pierwszą pracę, wyjaśniającą mechanizm dezintegracji mikroorganizmów pod wpływem pola ultradźwiękowego, uznaje się pracę opublikowaną w roku 1962 w czasopiśmie "Science"(Hughes i Nyborg, 1962).

W ciągu kolejnych kilkudziesięciu lat opublikowano znaczną ilość prac oceniających wpływ ultradźwięków na mikroorganizmy, m.in. oddziaływanie ultradźwięków na organizmy żywe opisuje Elpiner (1968). Hua i Thompson (2000) określili wpływ częstotliwości, natężenia pola i energii włożonej na destrukcję komórek *Escherichia coli*. Badania przeprowadzono z zastosowaniem następujących częstotliwości – 20, 205, 358, 618 i 1078 kHz. Najlepsze efekty dezynfekcji uzyskano przy częstotliwości 200 kHz. Joyce i in. (2003) badali wpływ pola ultradźwiękowego (o częstotliwościach 20, 38, 512 i 850 kHz) na komórki *Bacillus subtilis*, uzyskując jedynie dla pierwszych dwóch częstotliwości znaczne efekty dezintegracji. Po 15 min. nadźwiękawiania próbek o objętości 100 cm<sup>3</sup> (co odpowiadało energii włożonej 90 Wh/dm<sup>3</sup> dla częstotliwości 20 kHz oraz 120 Wh/dm<sup>3</sup> dla 38 kHz) uzyskano odpowiednio 80% i 70% skuteczności dezynfekcji (tab. 1.4). Zaobserwowano także pojawienie się w nadźwiękawianej wodzie nadtlenku wodoru. Maksymalna wydajność generowania tego związku (4,7 µmol/min) wystąpiła dla częstotliwości f = 358 kHz. Bakteriobójcze działanie energii ultradźwiękowej znalazło zastosowanie przy sterylizacji narzędzi i środków farmaceutycznych.

39

Wpływ warunków nadźwiękawiania na dezintegrację mikroorganizmów (Joyce i in., 2003)

Tabela 1.4

Rodzaj	Częstotli-	Natężenie	Energia	Stężenie	Skuteczność	Bibliogra-
mikroorga	wość	I	[Wh/dm']	mikroorg.	zniszczenia	fia
-nizmów	f	$[W/cm^2]$			mikroorg.	
the second of	[kHz]	dana e en			1%	
	20	4,6	460		99,84	
And the second	20	7,4	267		99,90	
Escherichia	205	4,40	430	6-10 <sup>6</sup>	99,99	(Hua i
coli	358	4,40	430	CFU/dm <sup>3</sup>	99,97	Thompson
Server 1 in more	618	4,40	430		99,70	, 2000)
10000 2011	1071	4,40	430	100	90,00	
Applement of	20		90		80,00	(Joyce i
Bacillus subtilis	38	-	120	-	70,00	inni, 2003).

Od wielu lat znane jest zjawisko intensyfikowania transportu substancji chemicznych przez błony biologiczne za pomocą ultradźwięków. Rapoport i in. (1997) wykazali znaczny wpływ pola ultradźwiękowego na transport hydrofobowych substancji chemicznych, głównie antybiotyków do komórek *Pseudomonas aeruginosa*.

Badaniami różnych aspektów wpływu pola ultradźwiękowego na komórki bakteryjne zajmowali się m.in. Miller i współautorzy (1996). Analizując wpływ zjawisk termicznych, mechanicznych i chemicznych w obszarze kawitacji na lizę komórek, stwierdzili oni, że efekt sonolizy malał ze wzrostem stężenia komórek. Efekt sonolizy wzrastał, jeżeli w czasie ekspozycji na fale ultradźwiękowe cylinder z próbką komórek był obracany z szybkością 30 obr/min albo był poddawany wibracji o częstotliwości 13 kHz (Miller i in., 1996). Oznacza to, że bardziej efektywne jest nadźwiękawianie pulsacyjne niż ciągłe, co obserwowali także inni badacze, stosujący pole ultradźwiękowe małej mocy do aktywizacji mikroorganizmów odpowiadających za fermentację alkoholową. Produkcja etanolu wzrastała 2- do 3-krotnie przy poddawaniu fermentowanej pulpy działaniu pola o częstotliwości 25 kHz, dawką 0,3 W/dm<sup>3</sup> (Schläfer i in., 2000). Badania prowadzone na wyizolowanej populacji komórek w stężeniu 107 kom./ dm3 potwierdzają wysoką skuteczność dezintegracji ultradźwiękowej monitorowanej za pomocą oznaczania uwalnianianych białek. Skuteczność występowała zarówno pod działaniem ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz (emitowanych przez standardowy dezintegrator), jak też w nowej konstrukcji dezintegratorze z emiterem pierścieniowym (nadźwiękawiana próba znajdowała się wewnątrz pierścienia emitującego fale ultradźwiękowe o częstotliwości 267 kHz). Maksymalny efekt dezintegracji osiągnięto przy czasie 120 s, jednakże w pierwszych 30 sekundach nadźwiękawiania efekt sonolizy w dezintegratorze pierścieniowym był prawie 5-krotnie większy niż w komercyjnym dezintegratorze z koncentratorem zanurzeniowym (Borthwick i in., 2005).

#### 1.5.2. Ultradźwięki w technologii wody i ścieków

Szerokie spektrum oddziaływania ultradźwięków w środowisku wodnym wnosi wiele możliwości technologicznych w oczyszczaniu wody, ścieków i przeróbce osadów ściekowych. Przykładowo, rodniki OH mogą reagować z zanieczyszczeniami zawartymi w wodzie, co może być wykorzystywane do usuwania toksycznych zanieczyszczeń z wody pitnej, np. p-nitrofenolu (p-NP.), czy 2,4,6-trójnitrotoluenu (TNT) (Hoffmann i in., 1996), 1,1,1-trójchloroetanu (TCA) (Gaddam i Cheung, 2001) i wielu innych, jak węglowodory, pestycydy, fenole, estry. Związki te poddane działaniu ultradźwięków są transformowane w krótkołańcuchowe kwasy organiczne, CO<sub>2</sub> i jony nieorganiczne (Jensen, 1996). Działanie ultradźwięków wspomaga procesy dezynfekcji wody z użyciem środków chemicznych lub promieniowania UV. Dezynfekcję wody czy ścieków można także osiągnąć przy zastosowaniu samych ultradźwięków.

Ultradźwięki o dużym natężeniu w zależności od częstotliwości i warunków fizycznych ośrodka mogą powodować koagulację lub też dyspergowanie cząstek fazy stałej ośrodka (Suslick, Casadonte, 1987). Są to procesy odwrotne względem siebie i dlatego w polu akustycznym muszą powstać odpowiednie warunki, aby przeważał jeden z nich. Do celów koagulacji stosuje się zwykle pola akustyczne o niskich częstotliwościach (ok. 20 kHz), dobranych odpowiednio do wielkości cząstek, tak aby siły hydrodynamiczne (pochodzące od ciśnienia akustycznego, ciśnienia promieniowania i przepływu ośrodka) sprzyjały ich łączeniu się w większe zespoły. Siły tego samego rodzaju przy innych stosunkach częstotliwości do rozmiarów cząstek (na ogół dla większych częstotliwości, od dziesiątków kHz do ok. 1 MHz) i zwykle dla natężeń powyżej progu kawitacji powodują procesy dezintegracji, dyspergowania i homogenizacji cząstek ośrodka. Za pomocą ultradźwięków można uzyskiwać aerozole i emulsje o bardzo małych rozmiarach cząstek substancji rozproszonej (osiąga się rozmiary cząstek o średnicach rzędu mikrometrów, a nawet ułamków mikrometra), co znajduje praktyczne zastosowanie w takich przemysłach, jak np. ceramiczny (Enomoto i Nakagawa, 1997), elektrotechniczny (Praca zbiorowa pod red. Piotrowskiej, 1968). Sonochemiczne preparowanie wód i ścieków przemysłowych może wspomagać takie procesy, jak wzbogacanie kopalin (Swamy i in., 1988; Praca zbior. pod red. Glembockiego, 1972) czy też intensyfikację usuwania soli siarczanowych z wód kopalnianych (Zielewicz-Madej, 1994).

Ultradźwięki w dezynfekcji wody

Uzyskanie pełnej dezynfekcji, czyli zniszczenie wszystkich mikroorganizmów w preparowanej wodzie, przy zastosowaniu wyłącznie pola ultradźwiękowego jest możliwe, lecz wymaga stosowania nadźwiękawiania o bardzo dużej intensywności. W tej sytuacji proces ten byłby drogi i miałby ograniczone szanse zastosowania na skalę przemysłową. Za to połączenie ultradźwięków z innymi metodami dezynfekcji przynosi dużo lepsze efekty w porównaniu z każdym sposobem dezynfekcji oddzielnie. Daje to większe szanse na obniżenie ilości powstających ubocznych produktów dezynfekcji. Obecnie prowadzonych jest wiele badań, dotyczących dezynfekcji wody z zastosowaniem ultradźwięków w połączeniu z innymi metodami. Jyoti i Pandit (2004) wykazali znaczny wzrost skuteczności dezynfekcji ozonem po zastosowaniu ultradźwięków jako drugiej metody. Przykładowo po 15 min. kontaktu z 0,5 mg/dm<sup>3</sup> ozonu uzyskano 46% dezynfekcji, po nadźwiękowieniu dawką energii rzędu 600 Wh/dm<sup>3</sup> (f = 22 kHz) uzyskano 50% skuteczności, natomiast po łącznym zastosowaniu procesów skuteczność wzrosła do 99,9%. Podobne efekty wykazano w przypadku skojarzenia dezynfekcji za pomocą nadtlenku wodoru z ultradźwiękami. Dla dawki 5 mg/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> skuteczność dezynfekcji wynosiła 13%, po nadźwiękowieniu dawką energii rzedu 600 Wh/dm<sup>3</sup> (f = 22 kHz) uzyskano 55% dezynfekcji, a dla metod połączonych skuteczność dezynfekcji sięgała 98,3% (Jyoti, Pandit, 2003). Ultradźwięki wspomagają także skuteczność dezynfekcji chlorem. Przy niskim natężeniu ultradźwięków (0,6 W/cm<sup>2</sup>), częstotliwości f = 38 kHz i dawce chloru 1mg/dm<sup>3</sup> uzyskano pełną dezynfekcję. Nie udało się uzyskać takich efektów stosując każdy z czynników oddzielnie (tabela 1.5.). W innych badaniach, stosując dawkę chloru 1mg/dm<sup>3</sup>, oraz nadźwiękawianie polem o częstotliwości kHz, uzyskano znacznie większą skuteczność dezynfekcji w porównaniu 800 z zastosowaniem tej samej dawki chloru, ale w połączeniu z nadźwiękawianiem polem o częstotliwości 20 kHz. Przy niższej częstotliwości uzyskano 25,0%, a przy wyższej 75,0% dezynfekcji. W obu przypadkach natężenie pola ultradźwiękowego było takie samo i wynosiło 8.0 W/cm<sup>2</sup> (Mason i Tiehm, 2001).

Techniczne systemy dezynfekcji, wykorzystujące wyłącznie działanie pola ultradźwiękowego (technologie Anti Bio i Sonoxide) (Stratton, 2002), przeznaczone są głównie do dezynfekcji systemów wody przemysłowej i basenowej, tj. wszędzie gdzie niepożądane jest stosowanie biocydów w celu zabezpieczenia instalacji przed tworzeniem biofilmu. System Anti Bio został przebadany na Uniwersytecie Griffitth (Australia) pod kątem aktywności pierwotniaków *Cryptosporidium parvum* w wodzie basenowej. Pod działaniem ultradźwięków o płynnie zmiennej częstotliwości uzyskano zniszczenie o 60% oocytów tego pierwotniaka. Zredukowano także istotnie biofilm *Pseudomonas aureginosa* (Stratton, 2002). Według danych eksploatacyjnych przy wyjściowym stężeniu  $4 \cdot 10^6$  komórek glonów/cm<sup>3</sup> uzyskuje się 60,0% skuteczności ich zniszczenia dla mocy elektrycznej, zasilającej przetwornik ultradźwiękowy, P = 450 W. Powyższe doświadczenia mogą sugerować przydatność ultradźwięków we wspomaganiu procesów dezynfekcji chemicznej, co może wpłynąć na obniżenie dawek biocydów, a to z kolei może obniżyć poziom ubocznych produktów dezynfekcji w uzdatnionej wodzie.

#### Tabela 1.5

#### Wpływ ultradźwięków i chloru na efekt dezynfekcji (Mason i Tiehm, 2001)

Czynnik dezynfekujący	Skuteczność dezynfekcji po 5 min. kontaktu (%)	Skuteczność dezynfekcji po 20 min. kontaktu (%)
Chlor 1 ppm	43	86
Ultradźwięki	19	49
Ultradźwięki + chlor	86	100

#### Ultradźwięki w dezynfekcji ścieków

Działanie ultradźwięków w ściekach przebiega w dwóch etapach. W pierwszym z nich dochodzi do deaglomeracji mikroorganizmów spowodowanej mechanicznym działaniem fali ultradźwiękowej. Pomimo że za skuteczne w unieszkodliwianiu mikroorganizmów uznaje się wyższe częstotliwości pola ultradźwiękowego, w przypadku ścieków większe zastosowanie znajdują niższe częstotliwości 20 - 100 kHz. Powodem tego jest konieczność pokonania sił spójności w aglomeratach mikroorganizmów oraz rozdrobnienie cząstek stałych, będących "schronieniem" dla mikroorganizmów. Po skutecznym rozbiciu cząstek stałych oraz aglomeratów mikroorganizmów rozpoczyna się drugi etap - właściwego unieszkodliwienia mikroorganizmów. Można tego dokonać przedłużając czas nadźwiękawiania lub korzystając z innych popularnie stosowanych metod dezynfekcji ścieków (przede wszystkim chlorowania i naświetlania promieniami UV). Jeśli w ściekach występuje zawiesina, wstępne preparowanie dezynfekowanych ścieków ultradźwiękami obniża zapotrzebowanie na utleniacze stosowane w dezynfekcji oraz umożliwia zastosowanie UV. Bez wstępnego rozdrobnienia zawiesiny, za pomocą ultradźwięków, napromieniowanie UV okazuje sie nieskuteczne. Sakamoto i Zimmer (1997) donoszą, że w obecności zawiesiny o dużym uziarnieniu (> 50 µm) ograniczona jest penetracja UV w ściekach i obserwuje się znaczenie większe zapotrzebowanie na energię w postaci światła UV, co z kolei wpływa na zwielokrotnienie kosztów dezynfekcji. Istnieje, co prawda, możliwość usunięcia zawiesiny ze

ścieków przed dezynfekcją poprzez zastosowanie filtracji przez złoże piaskowe, jednak podnosi to znacznie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne oczyszczalni ścieków (Herwig i in., 2000). Blume i Neis (2004) porównali efektywności dezynfekcji ultradźwiękami, promieniowaniem UV i układu skojarzonego – ultradźwięki z promieniowaniem UV. Wyniki odniesiono do zawartości komórek *Escherichia coli* w jednostce objętości badanych ścieków. Wykazano, że przy wyjściowym stężeniu komórek mikroorganizmów na poziomie 1·10<sup>6</sup> CFU zdezynfekowanie ścieków do poziomu 100 CFU za pomocą lamp UV wymagało energii 0,42 Wh/dm<sup>3</sup>, natomiast wstępne przygotowanie ultradźwiękami i dezynfekcja UV obniżyły wydatek energii do 0,25 Wh/dm<sup>3</sup>. Energochłonność podobnego układu w warunkach technicznych (technologia Lazur) zależy od wyjściowego stężenia mikroorganizmów w dezynfekowanym medium i kształtuje się w zakresie 5 - 8 W/m<sup>3</sup> dla dezynfekcji wody pitnej do 20 W/m<sup>3</sup> w przypadku dezynfekcji ścieków (Stratton, 2002).

#### 1.6. Ultradźwięki w procesach przeróbki osadów ściekowych

Skutkiem szeregu mechanicznych i sonochemicznych efektów występujących w nadźwiękawianych osadach ściekowych może być zniszczenie kłaczkowatej struktury osadu (Bień i Zielewicz-Madej, 1986), zwiększenie stopnia dyspersji cząstek (Gonze i in., 2003), ale także koagulacja ultradźwiękowa (Praca zbiorowa pod red. Piotrowskiej, 1968; Bień i Zielewicz-Madej, 1987; Wolny, 2005). Jeżeli osady ściekowe, składające się z komórek bakterii tworzących struktury kłaczkowate, jak np. osad wtórny nadmierny, zostaną poddane działaniu ultradźwięków, to pierwszym skutkiem tego działania jest zdyspergowanie i rozproszenie kłaczków, bez zniszczenia komórek (Chu i in., 2001; Shimizu i in., 1993; Thiem i in., 2001; Eder i Gunthert, 2003; Neis i in., 2000; Neis, 2002; Hogan i in., 2004). Zniszczenie błon komórkowych mikroorganizmów i uwolnienie materiału komórkowego do cieczy osadowej wymaga zdaniem Thiema (2001) dłuższego czasu nadźwiękawiania. Jednak przy dużym natężeniu pola udaje się uzyskać efekt sonolizy osadu w czasie 2 minut (Zielewicz-Madej, 1997 a,b; Bień i Jabłońska, 2000; Lafitte-Trouque i Forster, 2002).

Dezintegrujący wpływ ultradźwięków na wielkość cząstek został udowodniony w wielu opublikowanych pracach (Nickel, 1999; Praca zbiorowa pod red. Mullera, 2000; Lehne i Muller, 2002; Lajapathi Rai i in., 2004; Hogan i in., 2004). Blume i Neis (2004) badali wpływ pola ultradźwiękowego na zawiesiny (w ściekach) charakteryzujące się zawartością 63% cząstek o wielkości d > 50  $\mu$ m. Stosując nadźwiękawianie częstotliwością 20 kHz przy energii włożonej 0,17 Wh/dm<sup>3</sup>, uzyskano zmniejszenie liczby cząstek zawiesiny o wielkości > 50  $\mu$ m do poziomu < 5% zawartości, przy czym rozkład wielkości cząstek uległ zmianie z d<sub>50</sub> = 80  $\mu$ m do d<sub>50</sub> = 10  $\mu$ m. Stosując większą intensywność nadźwiękawiania, uzyskano dalsze rozbicie cząstek, otrzymując rozkład o wartości d<sub>50</sub> = 5  $\mu$ m dla 1,72 Wh/dm<sup>3</sup> energii włożonej.

Badania, dotyczące wykorzystania pola ultradźwiękowego do wstępnej obróbki osadów przed procesem ich odwadniania, wykazały, że czynne oddziaływanie pola ultradźwiękowego wywołuje istotne zmiany właściwości fizykochemicznych osadów, m.in. właściwości filtracyjnych i sedymentacyjnych (Kowalska i in., 1978; Bień i in., 1980; Zielewicz-Madej i Bień, 1987; Bień i Wolny, 1991). Ultradźwięki w osadach ściekowych uwalniają wodę związaną w kapilarach oraz wodę związaną w koloidach, zmieniają lepkość roztworów i właściwości powierzchniowe cząstek (Esminger, 1988), w tym także potencjał elektrokinetyczny cząstek, tzw. E-potencjał (Bień i Zielewicz-Madej, 1986) oraz opór akustyczny ośrodka. W ośrodku po nadźwiękowieniu stwierdzono niewielkie zmiany dyspersyjne szybkości propagacji fali ultradźwiękowej c [m/s] mierzone przy użyciu interferometru ultradźwiękowego o częstotliwości 5 MHz (Zielewicz i in., 1981; Zielewicz, 1984). Zwiększenie efektywności separacji cząstek ciał stałych w cieczy oznaczano w aspekcie wykorzystania pola ultradźwiękowego do przeróbki mułów weglowych (Praca zbiorowa pod red. Glembockiego, 1972; Swamy i in., 1988) i usuwania zawiesin w porcie w Hamburgu (Muralihara i in., 1988). Także badania prowadzone w Polsce wykazywały, iż osady poddawane działaniu pola ultradźwiękowego lepiej sedymentują i lepiej ulegają zageszczaniu (rys. 1.7), (Kowalska i in., 1978; Bień i Zielewicz-Madej, 1987; Kowalska i in., 1988).



Rys. 1.7. Porównanie zagęszczania osadu nadźwiękawianego z osadem flokulowanym (Bień i in., 1980)
Fig. 1.7. Comparison of thickening ultrasonically treated sludge to flocculated one (Bień et all., 1980) Badania tych samych autorów, potwierdzone przez innych, wykazywały, że wprawdzie odwadnianie w procesie filtracji osadów nadźwiękowionych, niepreparowanych dodatkowo środkami chemicznymi, przebiegało dłużej, ale końcowy efekt odwodnienia był lepszy. Był to skutek uwolnienia wody związanej fizycznie i bardziej efektywnego upakowania cząstek w przestrzeni placka filtracyjnego (Zielewicz, 1984; Bień i Zielewicz-Madej, 1986; Zielewicz-Madej, 1989, 1993; Friedrich i in., 1999; Bień i Wolny, 1991). Podobne skutki działania pola o gęstości energii 156 kJ/dm<sup>3</sup> zaobserwował zespół badający przebieg zagęszczania i filtracji osadu wtórnego. Uzyskano niższy indeks osadu i lepszy stopień zagęszczenia przy gorszej jakości wody osadowej. Wzrosło także stężenie suchej masy w placku po filtracji, ale jednocześnie wzrastał opór filtracji z 6,48·10<sup>12</sup> m/kg do 2,6·10<sup>15</sup> m/kg (Gonze i in., 2003). Ultradźwiękowe wspomaganie procesów sedymentacji i odwadniania badali także Kopp i in. (1998). Przebieg i efekty odwadniania osadów nadźwiękowionych i następnie flokulowanych były zwykle bardziej korzystne w porównaniu z osadami tylko flokulowanymi (Bień i Zielewicz-Madej, 1988,1993; Bień, 2002).

Jednym z najwcześniej poddawanych nadźwiękawianiu osadów był osad czynny nadmierny. Badania te zostały przeprowadzone przez autorkę w latach 70. XX w. (Zielewicz, 1984). Zmiany stopnia dyspersji i wielkości cząstek w procesach nadźwiękawiania, obserwowane mikroskopem optycznym z pomiarem wielkości cząstek osadu metodą Fereta (Laskowski, 1969 Zielewicz, 1984; Alves i in., 2004), wskazywały na wyraźna podatność kłaczków osadu czynnego zarówno na dyspergowanie, jak i koagulacje ultradźwiękowa, co dokumentowano fotografiami kłaczków (Zielewicz, 1984). W badaniach tych stwierdzono również, że nadźwiękawianie osadów przed poddaniem koagulacji lub flokulacji chemicznej sprzyja łaczeniu się czastek osadu w większe kłaczki i pozwala zmniejszyć dawkę zastosowanego polielektrolitu (Zielewicz, 1984). Obserwacje mikroskopowe osadu nienadźwiękawianego i flokulowanego oraz osadu wstępnie nadźwiękawianego przed flokulacja (czas tND = 2 min, PG = 400 W, f = 20 kHz) wykazały, że podobne wielkości kłaczków w obydwu osadach uzyskiwano dla dawek polielektrolitu Magnofloc 292, różniacych się o 30%, na korzyść flokulacji osadów wstępnie nadźwiękowionych (Zielewicz, 1984). Podobny efekt był następnie wielokrotnie obserwowany w badaniach osadów nadmiernych nadźwiękawianych przed poddaniem ich stabilizacji beztlenowej (fermentacji metanowej). Bezpośrednio po nadźwiekowieniu zdolności filtracyjne osadów, mierzone testem CSK (czas ssania kapilarnego) ulegały zmniejszeniu (CSK osadów wzrastał). Po fermentacji te same parametry były bardziej korzystne dla osadów wstępnie nadźwiękowionych (Fukas-Płonka i Zielewicz-Madej, 1999, 2000). Zmiany właściwości

filtracyjnych osadu wstępnie nadźwiękowionego obserwowali także inni badacze (Malina i in., 2004; Kopp i in., 1997). W procesach filtracyjnego odwadniania osadów, które zostały poddane dezintegracji ultradźwiękowej przed fermentacją, uzyskano także mniejsze dawki polielektrolitów wspomagających proces (Müller, 2001; Zielewicz-Madej, 2001).

## 1.6.1. Dezintegracja ultradźwiękowa osadów ściekowych jako metoda preparowania osadów przed fermentacją

Ze wszystkich poznanych metod dezintegracji osadu dezintegracja ultradźwiękowa jest najbardziej interesująca ze względu na wykorzystanie możliwości technologicznych procesu. Pole ultradźwiękowe z powodu swojego bardzo złożonego oddziaływania w układach ciało stałe - ciecz może, jak już zostało przedstawione w poprzednich rozdziałach, wywoływać głębokie fizyko-chemiczne zmiany w nadźwiękowionych osadach. Szczególną rolę odgrywa dezintegracja mikroorganizmów w ściekowych osadach nadmiernych, poddawanych fermentacji metanowej. Destrukcja tlenowych i fakultatywnych bakterii umożliwia biologiczny rozkład biomasy organicznej w procesie stabilizacji osadów metodami beztlenowymi. Po zniszczeniu ścian komórek mikroorganizmów uwalniana jest cytoplazma i enzymy komórkowe, a uwolnione w ten sposób substraty w postaci rozpuszczonej lub koloidalnej są natychmiast dostępne dla biologicznego rozkładu przez bakterie beztlenowe (Miller i in., 1996; Neis i in., 1997, Tiehm i in., 1997; Clark, 1997, Mues, 1998; Neis i Tiehm, 1999; Nickel, 1999, Zielewicz-Madej, 1997a, Chu i in., 2002). W celu maksymalnego uwolnienia substancji organicznej z martwych komórek mikroorganizmów daży sie do uzyskania w procesach dezintegracji cząstek o wielkościach poniżej 10 µm (Neis, 2000, 2002; Neis i Tiehm, 2001, Fukas-Płonka i Zielewicz-Madej, 1999). Zostało już wykazane, że bezpośrednio po nadźwiękowieniu osadu wzrasta ChZT cieczy osadowej (ChZT substancji rozpuszczonych), co oznacza sonolizę substancji stałych osadu (zniszczenie struktur osadu czynnego i uwolnienie materiału komórkowego z martwych mikroorganizmów), a w konsekwencji intensyfikację hydrolitycznej fazy fermentacji. To z kolei wpływa na skrócenie czasu i zwiększenie efektywności pozostałych faz fermentacji. Jest oczywiste, że aby zachodził proces biochemicznego rozkładu substancji organicznej zawartej w osadzie ściekowym, w układzie muszą pozostać lub zostać do niego wprowadzone, dzięki recyrkulacji, odpowiednie ilości mikroorganizmów odpowiedzialnych za kolejne fazy fermentacji (ponieważ wskutek dezintegracji zostają zniszczone znaczne ilości mikroorganizmów osadu czynnego). We wcześniej prowadzonych badaniach wykazano, że najbardziej korzystne warunki dla rozwoju statycznej fermentacji octanogennej uzyskano po

wprowadzeniu do fermetnora 2/3 osadu nadźwiękowionego i 1/3 nienadźwiękowionego (Zielewicz-Madej, 1997b). W procesie dynamicznym bakterie fermentacyjne zostają zachowane w reaktorze i przy utrzymaniu minimalnego wieku osadu wynoszącego 4 - 5 dób (dla fazy octanogennej) problem szczepienia żywymi kulturami bakterii fermentacyjnych nie występuje (nawet gdyby wszystkie mikroorganizmy w osadzie nadmiernym, wprowadzanym porcjami do reaktora, zostały zdezintegrowane, co praktycznie nie jest możliwe).

Dezintegracja komórek osadów nadmiernych za pomocą ultradźwięków w celu intensyfikacji procesów ich przeróbki jest techniką nową. Podstawowymi jej zaletami jest brak konieczności używania środków chemicznych (aczkolwiek opracowywane są też technologie hybrydowe chemiczno-ultradźwiękowe z zastosowaniem silnych utleniaczy) oraz możliwość hermetyzacji urządzeń. Z uwagi na aspekty higieniczno-sanitarne, a także w aspekcie oddziaływania na środowisko hermetyzacja jest bardzo korzystna dla eksploatatora. Pomimo że działają już pierwsze instalacje wykorzystujące ultradźwięki do dezintegracyjnej przeróbki osadu nadmiernego na oczyszczalniach miejskich, np.: Manhaim, Weil am Rheim, Mindelheim, (Grönroos i in., 2005) Unterpleichfel, Mainz-Kostheim, Wisbaden, Augsburg, Holzkirchen (Eder i Gunthert, 2002; Onyeche i in., 2002), Rzeszów (Kucharski, 2004, Kucharski i Rak, 2005), technologia dezintegracji akustycznomechanicznej osadów jest wciąż jeszcze w fazie doświadczeń. Prowadzone badania dotyczą zarówno zjawisk zachodzących w nadźwiękawianych osadach i ich odniesienia do efektów dezintegracji, jak też poszukiwania skutecznych sposobów i urządzeń do dezintegracji ultradźwiękowej.

Dezintegracja ultradźwiękowa wspomagająca proces fermentacji metanowej ukierunkowana jest zwłaszcza na wydzielanie biogazu jako nośnika energii odnawialnej. Sumaryczna ilość biogazu pozyskanego z osadów nadmiernych nadźwiękowionych wzrasta o 30-50% (w warunkach laboratoryjnych obserwowano wzrost nawet o 100%) w porównaniu z osadami niepoddawanymi nadźwiękawianiu, co zostało wykazane w badaniach wielu autorów, w tym także w badaniach własnych (tab. 1.6), (Neis i in., 1997; Tiehm i in., 1997; Fukas-Płonka i Zielewicz-Madej, 1999, 2000; Wang i in., 1999; Zielewicz-Madej i Fukas-Płonka, 2001, 2002, 2003; Zielewicz-Madej, 2005; Lafitte-Torouque i Foster, 2002). Na podstawie uzyskanych wyników, podanych w tabeli 1.6 (Fukas-Płonka i Zielewicz-Madej, 2002), można zaobserwować, że końcowy efekt w postaci rozkładu substancji organicznej i wydzielania biogazu z osadu nadźwiękawianego wzrósł wyraźnie ze wzrostem częstotliwości od 10 kHz do 20 kHz. Efekt ten nadal wzrastał, choć już nie tak wyraźnie, dla częstotliwości nadźwiękawiania 30 kHz. Rysunek 1.8 przedstawia zmiany produkcji biogazu

z osadu nadmiernego, preparowanego wstępnie polem ultradźwiękowym o trzech częstotliwościach, ale w tym samym czasie nadźwiękawiania tND = 2min (Zielewicz-Madej, 2003).

Wstępne nadźwiękawianie osadu przed fermentacją, w polu o częstotliwości 20 kHz, powodowało także poprawę właściwości filtracyjnych osadu po fermentacji, w porównaniu z właściwościami przefermentowanego osadu, który nie był wstępnie nadźwiękowiony (Fukas-Płonka i Zielewicz-Madej, 2002). W odniesieniu do częstotliwości 30 kHz obserwowano znaczne pogorszenie właściwości filtracyjnych bezpośrednio po nadźwiękowieniu (jest to jeden z niekorzystnych aspektów stosowania tej częstotliwości). Dla osadu zageszczonego wzrost czasu ssania kapilarnego (CSK) był tak duży, że występował również po fermentacji (tab. 1.6), natomiast w osadzie o niskim stężeniu suchej masy początkowy wzrost CSK po nadźwiękawianiu uległ korzystnej zmianie wskutek fermentacji, a właściwości filtracyjne osadów wstępnie nadźwiękowionych (w odniesieniu do każdej z trzech częstotliwości) były po fermentacji znacznie lepsze niż nienadźwiękowionych (rys. 1.9). Poprawa właściwości filtracyjnych jest wynikiem osiągania wyższego stopnia mineralizacji osadu w osadach poddawanych dezintegracji ultradźwiękowej. W omawianych badaniach różnica ubytku stężenia substancji organicznej między osadem nadźwiękowionym a nienadźwiękowionym wynosiła 17,7 - 22,3%. W prowadzonych badaniach kontrolowano także zmiany stężenia fosforanów w przebiegu fermentacji, stwierdzając, że nie zachodzą istotne różnice w wydzielaniu fosforanów do cieczy osadowej osadów nadźwiekowionych i nienadźwiękowionych (Zielewicz-Madej, 1997a). Podobne efekty w odniesieniu do uwalniania fosforanów do cieczy osadowej potwierdzali także inni badacze (Tiehm i in., 1997). Wykazali oni natomiast wzrost stężenia amoniaku w cieczy osadowej po fermentacji osadów dezintegrowanych, lecz dopiero przy zastosowaniu długich czasów nadźwiękawiania. W przebiegu fermentacji osadów nadźwiękawianych obserwowano również wzrost stężenia jonów wapnia i magnezu (Chu i in., 2001) oraz bardzo korzystny efekt higienizacji zniszczenie 99,99% Escherichia coli (Lafitte-Trouque i Foster, 2002).

Charakterystyka osadu i cieczy osadowej po fermentacji mezofilowej osadów
adźwiękowionych (Osad 1, $T_f = 35^{\circ}C$ , $t_f = 28d$ ; Osad 2, $T_f = 39^{\circ}C$ , $t_f = 18d$ ), (Fukas-Płonka
i Zielewicz-Madej, 2002)

Osad	1	Osad	1(niez	agęszo	zony)	Osad 2 (zagęszczony)			
Charakterystyka	Jednostka	NN	10 kHz	20 kHz	30 kHz	NN	10 kHz	20 kHz	30 kHz
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sucha masa	mg/dm <sup>3</sup>	9,9	9,9	10,1	9,5	19,9	19,9	18,7	13,9
Zawartość	mg/dm <sup>3</sup>	5,5	5,5	5,4	5,1	10,6	11,0	10,0	9,2
związków org.	%	55,7	55,6	55,1	53,8	58,6	56,7	53,6	51,4
Ubytek związków	mg/dm <sup>3</sup>	4,76	4,79	4,89	5,2	6,5	7,07	8,05	8,9
org.	%	46,2	46,5	47,8	50,1	27,3	38,6	45,1	49,7
ChZT cieczy osadowej	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	678	381	445	720	157 2	1572	1310	1441
CSK (czas ssania kapilarnego)	S	517	379	150	174	456	456	323	1011
LKT	mgCH <sub>3</sub> COOH/ dm <sup>3</sup>	565	480	436	650	396	396	432	456
Liczba biogazu	dm <sup>3</sup>	440	560	860	980	870	1115	1540	1990
Wskaźnik wydz. biogazu	dm <sup>3</sup> /g.s.m.o.	0,18 5	0,23 4	0,35 2	0,38	0,26 7	0,31 5	0,38 3	0,44 7

LEGENDA: NN-osad nienadźwiękawiany, Tf- temperatura fermentacji, tf- czas fermentacji

Jak już wspomniano, pierwszym skutkiem działania ultradźwięków jest rozbicie i rozproszenie kłaczków, bez niszczenia komórek mikroorganizmów - tego typu efekty można monitorować metodami mikroskopii optycznej lub laserowej. Chiu i in. (2002) obserwowali, że rozpad kłaczków osadu powoduje zmniejszenie średniej wielkości cząstek. Oceny rozpadu dokonywano na podstawie analizy rozkładu wielkości cząstek. Początkowo obserwowano wzrost liczby mikroorganizmów, który następuje w trakcie rozbijania kłaczków na pojedyncze komórki. Przy dłuższym czasie działania ultradźwiękami lub większej ich energii, kiedy ściany komórkowe mikroorganizmów zostają rozerwane, a materiał wewnątrzkomórkowy uwolniony do fazy ciekłej, liczba mikroorganizmów maleje (Chiu i in., 2002). Podobne badania za pomocą granulometru laserowego prowadzili Gonze i in. (2003). Stwierdzili oni m.in., że ok. 22% cząstek zatrzymanych na sączku przechodzi po nadźwiękowieniu do fazy ciekłej, czyli ulega lizie.





Rys. 1.8. Wpływ ultradźwiękowego preparowania osadu nadmiernego na efekt wydzielania biogazu w procesie fermentacji mezofilowej; krzywe sumowe dla stężenia suchej masy osadu Co =5,8%, gdzie NN-osad nienadźwiękowiony, ND-osad nadźwiękowiony (Zielewicz-Madej, 2003)
Fig 1.8. Effect of ultrasonic excess sludge preparation on biogas separation during mesophilic



- Rys. 1.9. Zmiany właściwości filtracyjnych (mierzonych testem CSK), w przebiegu fermentacji osadów nienadźwiękowionych (NN) i nadźwiękowionych (ND) w czasie tND = 2 min (Zielewicz-Madej, 2003)
- Fig. 1.9. Changes in filterability, measured with CST (capillary suction time) test, during digestion of ultrasonically treated (ND) and untreated (NN) sludge in time tND=2 min (Zielewicz-Madej 2003)

W zależności od pochodzenia osad zawiera mikroorganizmy o różnej wytrzymałości ścian komórkowych. Do rozerwania ścian komórkowych mikroorganizmów potrzebna jest duża ilość energii przekazanej do ośrodka nadźwiękawianego. Potrzebny jest albo długi, znacznie dłuższy niż dla zniszczenia samej struktury cząstek osadu, czas emisji ultradźwięków (Tiehm i in., 2004), lub krótkotrwały impuls, ale o bardzo dużej mocy (co sprowadza się do zastosowania odpowiedniej, zależnej od cech fizykochemicznych osadu, dawki energii ultradźwiękowej). Wykazano, że decydujący wpływ na uzyskiwane efekty w polu ultradźwiękowym mają takie

wielkości charakteryzujące emisję ultradźwięków: częstotliwość, moc i natężenie oraz czas ekspozycji (Bień i in., 1995; Neis i in., 1997; Zielewicz-Madej, 1999, 2003, 2004).

Doświadczenia wielu badaczy oraz kilkunastoletnie doświadczenia własne wskazują, iż do dezintegracji osadów ściekowych należy stosować ultradźwięki generowane w stosunkowo wąskim zakresie częstotliwości, pomiędzy 16 kHz a 50 kHz, przy czym aby wystąpiła kawitacja, wzbudzona przejściem fali akustycznej przez osad, wymagane jest duże, rzędu 1W/cm<sup>2</sup> i większe, natężenie pola akustycznego (Eder i Gūnthert, 2002). Dla praktycznych zastosowań, a zwłaszcza opracowania bilansu kosztów procesu nadźwiękawiania na oczyszczalniach ścieków Mues (1998) proponuje skalkulowany przez siebie wskaźnik zużycia energii dezintegracji ultradźwiękowej wynoszący EG(kg) = 0,5 kWh/kg s.m. osadu. Bougrier i in. (2004) uzyskali 10% poprawę odzysku biogazu już przy poziomie energii ultradźwiękowej 11,5  $\cdot 10^3$  kJ/kg s.m. Inne źródła podają, iż wskaźnik zużycia energii dla dezintegracji mechanicznej mieści się w zakresie  $10^3 - 10^5$  kJ/kg s.m. osadu (Kopp i in., 1997).

Zmiany ośrodka wywołane czynnym oddziaływaniem pola ultradźwiękowego mogą być różne i zależą nie tylko od wymienionych już wielkości akustycznych, lecz również od właściwości fizykochemicznych ośrodka nadźwiękawianego: lepkości cieczy, obecności elektrolitów i polielektrolitów, makrostruktury i charakteru zawiesin, temperatury ośrodka i bardzo wielu innych; jest zatem skutkiem wpływu wielu czynników zachodzących równolegle.

Cytowane doniesienia literaturowe dotyczą przede wszystkim dezintegracji ultradźwiękowej osadu czynnego nadmiernego lub recyrkulowanego. Pomimo że, jak wykazały badania, dezintegracja mechaniczna osadu wstępnego jest bardzo korzystna w technologii pozyskiwania LKT jako źródła węgla organicznego (rozdział 2.2), rzadko spotyka się doniesienia o wykorzystywaniu w tym celu pola ultradźwiękowego. Doświadczenia własne (tab. 1.7) i innych autorów w tym zakresie wykazują stosunkowo niską podatność osadu wstępnego na dezintegrację za pomocą pola ultradźwiękowego (Zielewicz-Madej, 2003; Janosz-Rajczyk i in., 2003). Analiza uzyskanych wyników badań własnych (Zielewicz-Madej, 2003) wskazuje na niski wpływ ultradźwięków na wzrost ChZT substancji rozpuszczonej w cieczy osadowej i prawie nieistotny wpływ na generowanie LKT. Zdaniem autorki, dla dezintegracyjnego wspomagania fermentacji kwaśnej osadu wstępnego, o dużej zawartości substancji mineralnych i bardzo łatwo rozkładalnej substancji organicznej, bardziej korzystne będzie stosowanie mniej "precyzyjnych" metod, ponieważ głównym celem dezintegracji w osadach wstępnych jest rozdrobnienie cząstek zawiesiny, a nie liza komórek mikroorganizmów.

Oddziaływanie pola ultradźwiękowego w ośrodkach wielofazowych, w których fazą rozpraszającą jest woda, ma charakter nie tylko mechaniczny, ale, jak już wspomniano, również sonochemiczny. Zdaniem autorki zastosowanie dezintegratora ultradźwiękowego stwarza szersze możliwości preparowania osadów niż n.p. stosowanie dezintegratorów mechanicznych o ruchomych elementach tnących czy zgniatających. Dotyczy to jednak osadów, w których skład wchodzą głównie mikroorganizmy, a efektem nadrzędnym, jakiego oczekuje się po dezintegracji, jest liza komórek. Jak już cytowano, opierając się na danych zawartych w tabeli (tab. 1.3) (Weemaes i Verstraete, 1998), jedynie metoda dezintegracji ultradźwiękowej umożliwia 100% lizę komórek mikroorganizmów. Z tego względu w części badawczej wykorzystano energię pola ultradźwiękowego do wspomagania procesu uwalniania lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) w fazie acido i octanogennej fermentacji osadu nadmiernego.

Tabela 1.7

Badania efektów dezintegracji dla osadów wstępnych (mieszanych), objętość próby osadu VD=0,2 dm<sup>3</sup> (Zielewicz-Madej, 2003)

Wskaźniki efektów dezintegracji	Jednostka	PG =	= 400 W, LK	, ChZTo Fnn = 21	=12000 14 mg/d	$\frac{PG=400 \text{ W}}{ChZTo=80000}$ $\frac{PG=400 \text{ W}}{mgO_2/dm^3}$ $\frac{PG=400 \text{ W}}{mgO_2/dm^3}$ $\frac{PG=400 \text{ W}}{LKTo=80000}$ $\frac{PG=400 \text{ W}}{mgO_2/dm^3}$				
Czas nadźwiękawianiatND	s	0	30	60	90	120	180	0	120	
Wskaźnik dawki energii na jednostkę objętości E(m3) = (PG·tND)/VD = WG	kWh/m <sup>3</sup>	0	16,7	33,4	50	66,6	100	0	66,6	
ChZTnn, cieczy osadowej osadu nienadźwiękawianego	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	625	760	890	915	865	825	456	760	
ChZTos = ChZTo - ChZTnn	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	11375	11240	11110	11105	11125	11175	7544	7240	
ηD=(ChZTnd- ChZTnn)/(ChZTo-ChZTnn)	%	0	1,2	2,3	2,5	2,1	1,75	0,00	2,82	
∆ChZTnd=ChZTnd-ChZTnn	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	0	135	265	290	240	200	0	204	
kd1 = ChZTnd/ChZTnn	%	0	1,22	1,42	1,46	1,38	1,32	0,00	1,67	
LKT(t)nd	mg/ dm <sup>3</sup>	1191	1003	1037	1114	1166	1114	267	771	
ChZT(t)nd	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	2455	2108	3100	3492	3400	3250	1828	1600	
ΔLKT(t)	mg/ dm <sup>3</sup>	977	789	823	900	952	900	436	504	
$\Delta ChZT(t)$	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	1830	1348	2210	2577	2535	2425	1372	940	
$k(t)TRANS = (\Delta ChZTnd/ \Delta LKT(t))$	%	0	17	32	32	25	22	0	22	

#### LEGENDA:

ChZTo - osadu, ChZTos-fazy stałej osadu,

ChZTnn - cieczy osadowej osadu nienadźwiękawianego,

ChZTnd - cieczy osadowej osadu nadźwiękawianego,

ΔChZTnd - wzrost ChZT cieczy po nadźwiękowieniu,

kd1 - wskaźnik bezpośrednich efektów dezintegracji, tj. wskaźnik sonolizy komórek,

LKT(t)nd - stężenie w cieczy osadu nadźwiękowionego i fermentowanego,

ChZT(t)nd - cieczy osadu nadźwiękowionego i fermentowanego,

ΔLKT(t) - wzrost wskutek nadźwiękawiania i fermentacji,

ΔChZT(t) - wzrost wskutek nadźwiękawiania i fermentacji,

k(t)TRANS - wskaźnik transformacji, tj. udział pozyskanego ChZT po dezintegracji w całości LKT po dezintegracji i fermentacji;(charakterystyka wszystkich wskaźników znajduje się w tabeli 5.1 w rozdz. 5).

#### 1.6.2. Budowa i rodzaje reaktorów ultradźwiękowych do dezintegracji osadów ściekowych

Uzyskany efekt dezintegracji w dużym stopniu zależy od warunków fizycznych prowadzenia procesu oraz od parametrów reaktora, w którym przebiegać będzie dezintegracja. Dla każdego układu będą istniały optymalne techniczne warunki prowadzenia dezintegracji ultradźwiękowej, na które, oprócz parametrów emisji, składają się także geometryczne warunki propagacji fali: kształt i wielkość komory, usytuowanie emitera (lub emiterów) w obszarze nadźwiękawianym i wiele innych (Mues, 1998; Horst i in., 2002; Zielewicz-Madej, 2003, 2004). Modelowaniem procesu kawitacji ultradźwiękowej i projektowaniem różnego typu sonoreaktorów dla różnych warunków prowadzenia procesu (w celu ich zastosowania w sonochemii i biotechnologii) zajmują się badacze w wielu ośrodkach naukowych na świecie (Mues, 1998; Schlager, 1998; Schneider, 1998; Dähnke i Keil, 1998; Horst i in., 2002; Gogate i Pandit, 2000; Gogate i in., 2001; Gogate i in., 2003; Chisti, 2003; Borthwick i in., 2005).

Reaktory ultradźwiękowe składają się z generatora, przetworników elektroakustycznych (zasilanych napięciem o wysokiej częstotliwości), emitera (lub emiterów) oraz komory dezintegracji. Drgania elektryczne generatora zostają za pośrednictwem przetwornika zamienione na drgania mechaniczne o częstotliwości akustycznej, a następnie za pomocą emitera zostają przekazane w postaci fali akustycznej - ultradźwiękowej do ośrodka nadźwiękawianego (znajdującego się w nieprzepływowej lub przepływowej komorze nadźwiękawiania). Spośród kilku rodzajów przetworników (piezomagnetyczne, magnetostrykcyjne, piezoelektryczne, cienkowarstwowe) najczęściej jako przetworniki dużej mocy stosowane są przetworniki piezoelektryczne. Ich zaletą jest szeroki zakres częstotliwości oraz możliwość wytwarzania prawie

dowolnych form piezoceramiki: płytki radialne, prostokątne, walce pierścienie, torusy, kule. W technice ultradźwiękowej do wytworzenia dużych mocy za pomocą przetworników piezoelektrycznych stosuje się często tzw. przetworniki sandwiczowe (sandwich), stanowiące układ dwuwarstwowy lub wielowarstwowy. Jeżeli pierścień ceramiczny zostaje zakleszczony między dwoma stalowymi blokami, uzyskana częstotliwość rezonansowa może być kilkakrotnie niższa od częstotliwości drgań własnych ceramiki. Zakleszczenie daje dodatkowe korzyści, ponieważ zapobiega zniszczeniu ceramiki, która ma skłonność do rozpadania się w fazie rozprężenia (Śliwiński, 2001). Przetworniki typu sandwich są używane w myjkach i obrabiarkach ultradźwiękowych. Przetwornik sprzężony z układem wzmacniającym (np. na zasadzie falowodowego koncentratora mocy akustycznej wykonanego z metalu) tworzy głowicę ultradźwiękową z sonotrodą. W dezintegratorach spotykane są emitery typu koncentrator zanurzeniowy (sonotroda), emitujące pole o kształcie zbliżonym do kulistego (źródło guasipunktowe) oraz emitery płaskie, kołowe (rzadziej prostokątne), które emitują pole o kształcie zbliżonym do walca (w polu bliskim) i stożka (w polu dalekim) (rozdział 1.4). Sonotrody, ze względu na bardzo małe pole powierzchni emisji, są od wielu lat stosowane w pracach laboratoryjnych i technologiach wymagających wysokich natężeń wyjściowych pola ultradźwiękowego, w stosunkowo niewielkiej objętości medium (biotechnologia, sonochemia, medycyna) (Chisti, 2003; Borthwick i in., 2005). Z kolei emitery płaskie były od dawna montowane w dnie lub ścianach przemysłowych myjek ultradźwiękowych. Różnice w sposobie emitowania i propagacji fali pomiędzy sonotrodą, a emiterem płaskim przedstawiono na rysunku 1.10.

Wytwarzane w skali laboratoryjnej, ułamkowo-technicznej, pilotowej, czy pełnej technicznej dezintegratory różnią się wielkością i liczbą emiterów oraz wielkością komór dezintegracji. Natomiast podstawowe zasady konstrukcji są bardzo podobne, ponieważ wynikają z kształtu i zasięgu emitowanego pola jako funkcji: częstotliwości, impedancji akustycznej ośrodka oraz kształtu i wielkości emitera (rozdział 1.4).



Rys. 1.10. Porównanie sposobu emisji ultradźwięków dezintegratora typu "myjka," z głowicą zakończoną emiterem płaskim(a) z dezintegratorem z głowicą zakończoną koncentratorem (sonotrodą) (b), (Zielewicz-Madej, 2005)

Fig. 1.10. Comparison of ultrasonic emission by the disintegrator washer with a head equipped with a flat emitter (a) with disintegrator with a head equipped with a sonotrode (b), (Zielewicz-Madej, 2005)

W stosowanej, typowej geometrii urządzeń i częstotliwościach 20 - 40 kHz zmiany w nadźwiękawianej wodzie (c = 1500 m/s,  $\lambda = 7,5 - 3,8$  cm) będą zachodziły w odległościach do 0,5 - 1,0 m od źródła emisji. W ośrodkach polidyspersyjnych, o znacznym stężeniu zawiesin należy się spodziewać zmniejszenia zasięgu oddziaływania ultradźwięków do ok. 10 - 20 cm od emitera (Mues, 1998).

Większość zjawisk sonochemicznych dla niskich częstotliwości (a takie stosowane są do dezintegracji osadów) zachodzi w bliskiej odległości od emitera. Dezintegracja ultradźwiękowa osadów jest zatem efektem powierzchniowym (na granicy faz: ciało stałe - ciecz), co w konsekwencji powoduje m.in. erozję emiterów i konieczność stosowania do ich konstrukcji bardzo wytrzymałych (i kosztownych) materiałów, np. tytanu.

Pośród wymienionych w rozdziale 1.4 wielkości charakterystycznych procesu dezintegracji znajdują się takie, o wartości których mogą decydować głównie projektanci i konstruktorzy urządzenia, świadomi ograniczeń technicznych i materiałowych, jakie występują np. przy dostosowaniu mocy generatora do rodzaju ceramiki w przetworniku drgań oraz doborze materiału, kształtu i wielkości emitera (np. sonotrody) do warunków pracy układu. Sposób emisji ultradźwiękowej należy dobierać do rodzaju ośrodka, np. do stopnia dyspersji cząstek osadu, ponieważ efekty oddziaływania pola ultradźwiękowego w danym ośrodku są w dużym stopniu zależne od sposobu emitowania fali do ośrodka (od kształtu i wielkości emiterów, materiału, z jakiego są one wykonane, od rodzaju ceramiki zastosowanej w przetwornikach głowic piezoelektrycznych) oraz wielu innych elementów, składających się

na budowę dezintegratora ultradźwiękowego. Dezintegratory ultradźwiękowe dla przeróbki osadów ściekowych są, jak dotychczas, produkowane nieseryjnie, przez wyspecjalizowane zespoły w jednostkach naukowych lub badawczo-rozwojowych. Ich jakość i skuteczność zależy więc w ogromnym stopniu od wiedzy i umiejętności wytwórców z zakresu akustyki i elektroniki. Są to zagadnienia bardzo trudne i rozwiązywane dla konkretnych zastosowań i odbiorców. Na rysunkach 1.11a, b, c, d, e, f przedstawiono schematy ideowe konstrukcyjnych rozwiązań dezintegratorów ultradźwiękowych stosowanych w preparowaniu osadów ściekowych.





- Rys. 1.11. Schematy ideowe przykładowych konstrukcji urządzeń stosowanych do preparowania ultradźwiękowego dużych objętości osadów (G-generator drgań elektrycznych zasilający przetworniki ultradźwiękowe)
- Fig. 1.11. Schematics of constructions used for ultrasonic treatment of huge volumes of sludge (G-generator of electrical oscillations feeding the ultrasonic transducer)

Konstrukcje typu (a) i (b) zostały przedstawione w polskim wynalazku, dotyczącym ultradźwiękowej metody preparowania osadu przed jego odwadnianiem (Bień i in., 1980). Aktualne możliwości techniczne i materiałowe pozwalają na zmianę i sterowanie takimi wielkościami, jak: moc generatora drgań elektrycznych zasilającego przetwornik ultradźwiękowy, częstotliwość drgań, kształt i wielkość sonotrody (emitera), kształt i wielkość komory nadźwiękawiania, położenie emitera w stosunku do zwierciadła osadu i ścian komory nadźwiękawiania, rodzaj i kształt ceramiki oraz rodzaj materiału, z którego wykonany jest emiter, komora i inne elementy dezintegratora.

Największą rolę w optymalizacji procesu dezintegracji osadów w warunkach eksploatacyjnych ma odpowiednie dopasowanie wielkości wyjściowych układu generatorgłowica-emiter-komora dezintegracji do produkowanego na oczyszczalni osadu. Jest to bezpośrednio powiązane z gęstością mocy (*IG*) (natężenia), dawką promieniowania ultradźwiękowego emitowaną do obszaru dezintegracji (*DG*) i gęstością energii wytworzonej w układzie (*WG*). Gęstość energii odpowiada zużyciu energii, przypadającej na jednostkę objętości nadźwiękawianego osadu (*EG(m<sup>3</sup>)*), potrzebnej dla osiągnięcia pożądanego efektu dezintegracji (opisanego wskaźnikami dezintegracji (rozdział 5) oraz stopniem przyrostu pożądanych produktów biochemicznego rozkładu substancji organicznej, np. LKT, biogazu, substancji zmineralizowanych, efektu odwadniania po stabilizacji itp.). Wszelkie analizy efektywności procesu dezintegracji ultradźwiękowej powinny być odniesione do właściwości konkretnego ośrodka, jakim są zmieniające się osady ściekowe, a także do konkretnego urządzenia i warunków prowadzenia procesu.

Urządzenia do nadźwiękawiania osadów zastosowane dotychczas w miejskich oczyszczalniach ścieków zarówno w skali pilotowej, jak też technicznej reprezentują typ komór przepływowych rurowych lub zbiornikowych. Zarówno w jednych, jak i drugich montowane są emitery płaskie lub z koncentratorem (Hogan, 2003). Sa to w wiekszości urządzenia unikatowe, dostosowane (przez projektanta i producenta), pod względem kształtu, wymiarów i charakterystyk akustycznych do warunków lokalnych. Niejednokrotnie projektantem i dostawcą urządzenia jest instytut naukowy lub branżowy ośrodek badawczo-rozwojowy, natomiast produkcja servina dotyczy przede wszystkim małych dezintegratorów do potrzeb badawczych. Przykładem rozwiązania urządzenia przepływowego jest opracowany przez naukowców Uniwersytetu Technicznego w Hamburgu-Harburgu dezintegrator przedstawiony na schemacie (rys. 1.12) (Neis i in., 1997). Większość dotychczas zainstalowanych urządzeń pracuje w zakresie częstotliwości 20 - 40 kHz, przy czym zasilająca moc elektryczna, w odniesieniu do jednej sonotrody lub pakietu emiterów (w module instalacji modułowej) zmienia się w granicach 300 -2000 W. Przykładowo w oczyszczalni Mainz-Kosthaim pracuje dezintegrator przepływowy o wydajności Q = 0,75 m<sup>3</sup>/h i mocy zasilania PG = 2,0 kW z sześcioma emiterami o natężeniu wyjściowym IG = 53 W/cm<sup>2</sup>, zatem osad jest kondycjonowany dawką DG = 43,2 kWs/dm<sup>3</sup>. Z kolei, w oczyszczalni Weil am Rheim od 1994 roku pracuje dezintegrator rurowy, składający się z trzech modułów. W każdym module zainstalowanych jest 20 emiterów o mocy zasilania 1.1 kW. a cała instalacja pobiera PC = 666 kW. Należy zaznaczyć, że przy wydajności 870 m<sup>3</sup>/d (10 dm<sup>3</sup>/s) instalacja nadźwiękawia prawie 90% osadu nadmiernego (Osswald i Günthert, 1998), podczas gdy w większości budowanych instalacji (prawdopodobnie ze względu na koszty nadźwiękawiania) nadźwiękawianiu poddaje się około 1/3 - 1/2 dobowej ilości osadu. W oczyszczalni rzeszowskiej zainstalowano dezintegrator, o budowie komory walcowej, zamkniętej dennicami (jak na rys. 1.11d), wyposażony w sześć oscylatorów osiowych (PG = 2000 W, f = 25 kHz) i mieszadło. Dezintegrator ten jest w stanie (w zależności od czasu zatrzymania) nadźwiękowić 1/5-1/3 produkcji godzinowej osadu nadmiernego. Inne urządzenie o mocy PG = 450 W, objęte patentem międzynarodowym, niszczy algi i obrosty w instalacjach wody przemysłowej przy natężeniu przepływu 2 m<sup>3</sup>/s (Mason, 2000).

## 1.6.3. Pomiary wielkości charakterystycznych pola ultradźwiękowego w dezintegracji osadów ściekowych

Akustycy dysponują wieloma metodami badawczymi, które służą do jakościowego i ilościowego opisywania zjawisk, zachodzących w polu ultradźwiękowym, a także dysponują odpowiednimi do tego celu narzędziami. W zakresie częstotliwości 10 – 100 kHz powszechnie przyjętą wielkością określającą pole ultradźwiękowe jest poziom ciśnienia akustycznego. Jest to parametr podlegający pomiarowi bezpośredniemu (do tego celu używane są bardzo czułe i precyzyjne odbiorniki fal, np. hydrofony o średnicy 1 mm). Opierając się na pomiarze ciśnienia akustycznego, można określić pozostałe wielkości pola, bazując na równaniach (1.8) – (1.15). Pomiar energii akustycznej w cieczach, dla celów badawczych w warunkach laboratoryjnych, można wykonać metodą kalorymetryczną (rozdział 4) i jak wykazały badania własne, w odniesieniu do osadów ściekowych, wartość tego wskaźnika zależy od częstotliwości, właściwości osadu oraz od proporcji geometrycznych obszaru nadźwiękawiania, w tym od położenia emitera względem dna i ścian komory dezintegracji oraz zwierciadła osadu (Zielewicz-Madej, 2003).



Rys. 1.12. Schemat przepływowego reaktora ultradźwiękowego konstrukcji Technicznego Uniwersytetu w Hamburg – Harburg (Neis i in., 1997)

Fig. 1.12. Schematic of Technical University of Hamburg – Harburg flow ultrasonic reactor (Neis et all., 1997)

W skali ułamkowo-technicznej i technicznej, zwłaszcza w instalacji hermetycznej, pomiar energii ultradźwiękowej *EA* i monitorowanie procesu od strony akustycznej jest prawie niemożliwe. Dla eksploatatora przede wszystkim istotne są informacje, świadczące 60

o energochłonności procesu dezintegracji, tj. moc elektryczna zasilania generatora PG (W lub kW) oraz czas nadźwiękawiania tND (s; min.; h), potrzebny do uzyskania pożądanego efektu dezintegracji w obszarze o określonej objętości. Z tego powodu większość badaczy procesu dezintegracji ultradźwiękowej charakteryzuje proces nadźwiękawiania, opierając się na ww. wielkościach elektrycznych generatora drgań ultradźwiękowych.

Ilość energii, *EG* (Ws; kWh) lub (kJ), wyemitowanej do obszaru nadźwiękawianego można określić jako proporcjonalną do iloczynu mocy (*PG*) zasilania przetwornika elektroakustycznego i czasu dezintegracji (*tND*) i przyjąć liczbowo ten iloczyn jako miarę energii *EG*. Aby zapewnić pożądany efekt, należy wprowadzić do układu odpowiednia dawkę, której miarą promieniowania jest *DG* (Ws/cm<sup>2</sup>; kWh/m<sup>2</sup>) lub (kJ/m<sup>2</sup>) i którą można również określić jako proporcjonalną do natężenia fali ultradźwiękowej *IG* (W/cm<sup>2</sup>) i czasu dezintegracji *tND*, a przyjąć liczbowo jako iloczyn emitowanego natężenia i czasu dezintegracji. Zarówno ilość energii, jak też dawka promieniowania ultradźwiękowego są emitowane do określonego obszaru dezintegracji o objętości VD (dm<sup>3</sup>) lub (m<sup>3</sup>), zatem wskaźnikami właściwymi do oceny ilości energii i dawki promieniowania włożonych w proces dezintegracji będą wskaźniki jednostkowe tych wielkości, czyli energia lub dawka energii na jednostkę objętości: *EG(m<sup>3</sup>)* (Ws/dm<sup>3</sup>; kWh/m<sup>3</sup>) lub (kJ/m<sup>3</sup>) oraz *DGj* (Ws/cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup>; kWh/m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) lub (kJ/m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>), przy czym jak już wspomniano: *EG(m<sup>3</sup>) = WG* (gęstości energii akustycznej), odniesionej do energii *EG* włożonej w proces dezintegracji ultradźwiękowej.

Badanie i technologia procesu dezintegracji ultradźwiękowej sprowadzają się zatem do określenia istotnych i sterowalnych charakterystyk, dla których można uzyskać maksymalną skuteczność procesu, a w konsekwencji pożądany efekt technologiczny.

Analiza procesu dezintegracji w aspekcie wpływu określonych charakterystyk na uzyskiwane efekty (w opracowaniu oczekiwanym efektem jest intensyfikacja procesu pozyskiwania węgla organicznego w postaci LKT) jest zasadniczym problemem rozpatrywanym w części doświadczalnej rozprawy.

end (secondar some de annes have been i bit performent again annes

#### 2. ROLA LOTNYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH W PROCESACH OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW I PRZERÓBKI OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Ścieki komunalne, a także ścieki z przemysłu rolno-spożywczego stanowią w miarę stabilną bazę pożywkową dla mikroorganizmów czerpiących energię z produktów rozkładu materii organicznej (pod warunkiem że skład ścieków nie wymaga uzupełniania substancji pokarmowych pożywkami doprowadzanymi z zewnątrz). Podstawowym źródłem energii dla mikroorganizmów bez względu na środowisko ich bytowania (tlenowe, niedotlenione, beztlenowe) jest węgiel organiczny. Niedostateczna podaż łatwo przyswajalnego węgla organicznego może być przyczyną opóźnienia lub małej efektywności usuwania związków biogennych (fosforu i azotu) w procesach oczyszczania ścieków, a także zahamowania przejścia fazy kwaśnej w fazę metanową w procesach beztlenowego rozkładu substancji organicznych (beztlenowe oczyszczanie ścieków i stabilizacja osadów ściekowych).

W zamkniętym reaktorze, w którym jedynym źródłem węgla organicznego jest rozłożona przez mikroorganizmy substancja organiczna, podstawowym źródłem łatwo przyswajalnego węgla organicznego są kwasy organiczne o krótkich łańcuchach (C-C<sub>6</sub>), zwane w technologii oczyszczania ścieków lotnymi kwasami tłuszczowymi – LKT. Zdaniem badaczy, zajmujących się technologią usuwania związków biogennych, najlepiej adaptowanymi przez bakterie odpowiedzialne za uwalnianie fosforu w strefie beztlenowej są, w kolejności pozyskiwania węgla, kwasy: *octowy* (CH<sub>3</sub>COOH), *propionowy* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH) i *masłowy* (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH) (Kurbiel i Żeglin, 1995; Oleszkiewicz i Barnard, 1997). Podobne preferencje wykazują bakterie odpowiedzialne za procesy denitryfikacji, przy czym drugim w kolejności pożądanym kwasem (przed propionowym) jest kwas n-masłowy (Elefsiniotis i Wareham, 2004).

Sumaryczne stężenie wszystkich lotnych kwasów tłuszczowych w przeliczeniu na kwas octowy określa się w oznaczaniu tych kwasów metodami destylacyjnymi (rozdział 4). Kwas octowy zajmuje również kluczową pozycję w procesie fermentacji, ponieważ większość rozkładanych związków organicznych pośrednio rozkłada się do tego właśnie związku (Kempa, 1976). Kwas octowy, jako główny produkt fazy octanowej, stanowi podstawowy substrat dla mikroorganizmów fazy metanowej (rozdział 2.2). Około 72% metanu powstaje w wyniku dekarboksylacji kwasu octowego, a pozostałe 28% w wyniku redukcji ditlenku węgla wodorem. Obydwa substraty uwalniane są już w fazie hydrolitycznej procesu. Jak wskazuja badania Evansa, wytwarzanie gazu zachodzi prawidłowo, jeżeli stosunek pomiędzy niższymi kwasami organicznymi: octowym, propionowym i masłowym wynosi 1:1,6:0,8, co oznacza, że czysta fermentacja octowa nie jest korzystna dla prawidłowego przebiegu metanogenezy (Sadecka, 2002).

W zagadnieniach związanych z intensyfikacją procesu pozyskiwania LKT istotne znaczenie będzie odgrywał cel, dla jakiego wytwarzane są te kwasy. Pomimo iż mechanizm wytwarzania i pozyskiwania LKT w procesach beztlenowego rozkładu substancji organicznej jest taki sam, przebieg procesów biochemicznych, w jakich biorą udział LKT w oczyszczaniu ścieków i rola, jaką spełniają przy usuwaniu związków biogennych, są różne od tych, jaką pełnią w procesach fermentacji osadów. Należy więc zwrócić uwagę na znalezienie możliwości takiego sterowania procesem pozyskiwania LKT, aby w zależności od zapotrzebowania można było pozyskać odpowiednie ilości, a nawet korzystną proporcję podstawowych kwasów wchodzących w skład mieszaniny LKT.

## 2.1. Charakterystyka lotnych kwasów tłuszczowych i podstawy technologiczne ich pozyskiwania

LKT są to kwasy alifatyczne nasycone i nienasycone, zawierające do sześciu atomów węgla w cząsteczce. W ich strukturze występuje grupa acetylowa, charakteryzująca się obecnością atomu węgla połączonego podwójnym wiązaniem z tlenem. Kwasy karboksylowe są polarne z uwagi na elektroujemność tlenu w grupie acetylowej. Głównymi produktami fermentacji kwaśnej osadu są zwykle krótkołańcuchowe LKT (Oleszkiewicz i Barnard, 1997). Kwasy te pomimo wysokiej temperatury wrzenia mogą być usuwane z wody na skutek destylacji z parą wodną, gdyż charakteryzują się dużą prężnością par. Właściwości te wykorzystuje się podczas oznaczania LKT.

W praktyce podczas przeliczaniu LKT na wartości ChZT przyjmuje się, że 1g LKT jest równoważne z 0,996 g O<sub>2</sub> (Buraczewski, 1994). Według literatury źródłowej (Jodłowski, 1999; Oleszkiewicz i Barnard, 1997) lotne kwasy tłuszczowe stanowią 3,5 – 6,4% suchej masy osadów wstępnych. Na uwagę zasługuje fakt, że nie stwierdza się obecności LKT w świeżym osadzie czynnym, gdyż kwasy organiczne jako substrat łatwo przyswajalny szybko ulegają wykorzystaniu w przemianach biochemicznych. W warunkach beztlenowych biologiczny rozkład substancji organicznej zawartej w osadach przebiega w kilku etapach odpowiadających fazom opisanej poniżej fermentacji metanowej.

restance of the second second processing towards and the second s

#### Biochemiczne fazy fermentacji metanowej

W pierwszej fazie – *hydrolitycznej* – następują przemiany struktur chemicznych o dużej masie cząsteczkowej w związki stanowiące źródło energii i węgla dla mikroorganizmów istotnych w kolejnych przemianach. Typowe substancje organiczne ścieków: białka, węglowodany, tłuszcze zostają przetworzone w związki rozpuszczone, które mogą być transportowane do komórek. Białka są hydrolizowane do aminokwasów, wielocukry (w tym celuloza) do cukrów prostych - monocukrów, tłuszcze do alkoholi wielowodorotlenowych i kwasów tłuszczowych. W procesach rozkładu pośredniczą enzymy pozakomórkowe bakterii acidogennych. Szybkość przebiegu tej fazy jest najmniejsza w całym procesie, dlatego też jest ona uważana za fazę limitującą szybkość całego procesu fermentacji (Eastman i Ferguson, 1981; Malina i Pohland, 1992).

Faza druga - kwasogenna (acidogeneza) - dotyczy destrukcji związków powstających w pierwszym etapie w związki pośrednie, o niższej masie cząsteczkowej. Dominują w niej fakultatywne bakterie acidogenne, dla których substratem wyjściowym są produkty hydrolizy przetwarzane dalej do krótkołańcuchowych kwasów organicznych, głównie (w 76%) do lotnych kwasów tłuszczowych (mrówkowego, octowego, propionowego, masłowego, walerianowego, kapronowego), do alkoholi (np. metanolu, etanolu), aldehydów oraz produktów gazowych CO2 i H2. Pozostała cześć iest biodegradowana do octanów. Już w tej fazie powstają związki, posiadające charakter metanogenny, np. kwas mrówkowy, octowy, metanol, CO2 i H2. Według Hana i Shin (2004) rzeczywisty przyrost substancji rozpuszczonych, oznaczony jako ChZT, stanowi ok. 58% ChZT teoretycznego, w tym 39,9% stanowią LKT, 17% etanol i 10,1% wodór. W składzie LKT dominuje kwas masłowy - 50%, a niższe (propionowy i octowy) stanowia tylko 25%. W badaniach tych z całkowitego  $ChZT = 14600 \text{ mg } O_2/dm^3$  uwolniono 3104 mg  $O_2/dm^3$ ChZT substancji rozpuszczonych, w tym 1891 mg/dm<sup>3</sup> LKT i 1213 mg/dm<sup>3</sup> alkoholu. Podczas fazy kwasogennej fermentacji nie obserwuje się znaczącego ubytku substancji organicznej wyrażonej jako ChZT czy BZT5, zachodzi jedynie redystrybucja pomiędzy prostymi związkami organicznymi oraz pewna strata węgla i wodoru. Monitorowanie tej fazy na podstawie wykonywania oznaczeń stężenia LKT metodą on-line, może być podstawą optymalizacji procesu pozyskiwania biogazu w warunkach eksploatacyjnych (Hartmann i in., 2004; Morel i in., 2004).

W etapie trzecim, *fazie octanowej (octanogenezy)*, następuje przetwarzanie etanolu oraz wyższych kwasów tłuszczowych do octanów (kwasu octowego), CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. W przemianach tych uczestniczy zespół mikroorganizmów anaerobowych, spośród których

jedna grupa jest odpowiedzialna za hydrolizę polimerów organicznych, lipidów do podstawowych związków tworzących struktury, takie jak monosacharydy, aminokwasy i inne związki, a druga prowadzi fermentację i destrukcję produktów do prostych kwasów organicznych, głównie kwasu octowego będącego dominującym produktem przemian kwasogennych.

- *Kwas octowy* powstaje bezpośrednio podczas fermentacji węglowodanów i białek, a także podczas anaerobowego utleniania tłuszczów w wyniku wielu przemian metabolicznych.
- Kwas propionowy generowany jest przede wszystkim z węglowodanów, chociaż może także powstawać podczas fermentacji pozostałych dwóch podstawowych grup związków organicznych.
- Kwas masłowy jest produktem fermentacji, przede wszystkim białek i tłuszczów. Może także powstawać podczas fermentacji węglowodanów z pirogronianu jako wynik alternatywnych kierunków przemian metabolicznych. Jednak w mieszanych kulturach bakteryjnych ten kierunek jest uważany za mniej istotny (Jodłowski, 1999).

Efektywność generowania LKT zależy przede wszystkim od wieku osadu (WO), stężenia zawiesin i wielkości cząstek, temperatury i odczynu.

Kwas octowy, obok kwasu mrówkowego i metanolu, może być wykorzystany przez heterotroficzne bakterie metanowe do wytworzenia metanu, zgodnie z reakcją:

$$CH_3COOH \ge CH_4 + CO_2 \tag{2.1}$$

W trakcie rozkładu kwasów organicznych oraz alkoholi bakterie octanowe uwalniają wodór. Bakterie te mogą egzystować tylko przy niewielkim stężeniu wodoru, wymagają więc symbiozy z bakteriami metanowymi zużywającymi wodór. Część metanu wytwarzanego w fazie metanowej powstaje podczas redukcji ditlenku węgla przez bakterie autotroficzne, zgodnie z reakcją, w której wodór wykorzystywany jest jako źródło energii, a ditlenek węgla jako źródło węgla i akceptor wodoru (Siegrist i in., 2002):

 $CO_2 + 4H_2 \ge CH_4 + 2H_2O$  (2.2)

Zachodzące reakcje jednoznacznie wskazują na ścisłe powiązanie fazy octanogennej z fazą IV metanogenną, która jest zdominowana przez bakterie, należące do bezwzględnych beztlenowców. Są one czułe na zmianę temperatury i odczynu, zatem szybkość ich wzrostu znacznie się obniża już przy zmianach temperatury w zakresie  $2^{\circ}$ C oraz zmianach odczynu poniżej pH = 6 i powyżej pH = 8. Jak już wspomniano, dwoma głównymi drogami pozyskania metanu w tej fazie jest biologiczny rozkład CH<sub>3</sub>COOH oraz redukcja ditlenku węgla. Cztery fazy procesu beztlenowego rozkładu substancji organicznej przedstawiono na schemacie (rys. 2.1) (Siegrist i in., 2002). Część badaczy, postrzegających beztlenowy rozkład związków organicznych w ściekach, osadach, a zwłaszcza odpadach z przemysłu rolnospożywczego, za źródło wodoru dla celów energetycznych uważa proces fermentacji, który można prowadzić dwufazowo: z fazą hydrogenezy dla pozyskiwania H<sub>2</sub> i metanogenezy dla pozyskiwania CH<sub>4</sub> (Han i Shin, 2004; Beneman i in., 2004; Yu i Mu, 2004). Przekształcenie fermentacji w proces z produkcją wodoru wymaga utrzymywania odpowiedniego czasu zatrzymania i odczynu dla uzyskania dominacji właściwych mikroorganizmów (*Clostridium thermocellum i Klebsiella pneumoniae*), (Lay i in., 2004).

O uaktywnieniu się określonej grupy enzymów - regulujących przemiany biochemiczne – decyduje potencjał utleniająco-redukujący na powierzchni błony komórkowej - tzw. potencjal redox. Podczas oczyszczania ścieków potencjal redox zwykle nie osiąga stanu równowagi, ponieważ w reaktorach zachodzą reakcje utleniająco redukujące. W przypadku gdy akceptorami elektronów i protonów są związki organiczne, to proces ten określa się jako fermentację kwaśną, którą charakteryzuje określony zakres potencjału utleniająco-redukującego od ±0 do -350 mV. Niższe, od podanych, zakresy potencjału redox charakteryzują proces metanogenezy - rozwój mikroorganizmów wytwarzających metan następuje przy bardzo niskim potencjale redox w zakresie od -350 do -500 mV, aczkolwiek możliwe jest utrzymanie jeszcze produkcji LKT w znacznie niższym potencjale utleniająco - redukującm, wynoszącym (-500) mV, lecz przy równocześnie niskim pH: 5,5 - 6,0 (Lay i in., 2004). W literaturze podkreśla się, że sztuka eksploatacji urządzeń służących do generowania LKT (fermentorów) polega na zatrzymaniu procesu fermentacji przed rozpoczęciem metanogenezy. Wskaźnikiem pomocniczym kontroli może być potencjał utleniająco - redukujący, którego wartość warunkująca zatrzymanie procesu przed metanogenezą powinna być utrzymana na poziomie (-50) - (-250) mV (Oleszkiewicz i in., 1998).



Rys. 2.1. Model fermentacji metanowej (wg Siegrist i in., 2002) Fig. 2.1. Model of methane fermentation (Siegrist et al., 2002)

#### 2.2. Lotne kwasy tłuszczowe w usuwaniu związków biogennych ze ścieków

Azot i fosfor są postrzegane jako główne substancje odżywcze w eutrofizacji wód, zwłaszcza stojących lub o niewielkim przepływie. Biologiczne usuwanie azotu i fosforu wymaga stworzenia w bioreaktorach warunków środowiskowych, które umożliwiają preferencyjny rozwój populacji bakterii odpowiadających za procesy denitryfikacji i defosfatacji. Wiele struktur komórkowych zawiera fosfor w ilości ok. 3% suchej masy, co przy znacznie rozbudowanej populacji mikroorganizmów i dużej szybkości ich przyrostu stanowi o możliwościach biologicznego usuwania fosforu metodą osadu czynnego. Pewne grupy bakterii, takie jak *Acinetobacter spp.* i *Arthrobacter globiformis* są zdolne do gromadzenia znacznej ilości polifosforanów, nawet powyżej 10% s.m., co stanowi podstawę mechanizmu zwiększonego usuwania związków fosforu (Czerska i in., 1994; Bernacka i in., 1995). Środowiskiem sprzyjającym rozwojowi bakterii dysponujących zdolnością zwiększonego akumulowania fosforu w biomasie jest środowisko beztlenowe. Dlatego selekcję biomasy zdolnej do zwiększonego akumulowania fosforu uzyskuje się przez poddawanie osadu czynnego sekwencyjnym warunkom beztlenowo-tlenowym.

Zgodnie z aprobowanym biochemicznym modelem usuwania fosforu, bakterie fosforowe dokonują w warunkach anaerobowych szybkiej asymilacji LKT (głównie octanów) oraz innych produktów fermentacji i akumulacji ich w postaci polihydroksymaślanu (PHM). W procesie tym bakterie zużywają energię zmagazynowaną w postaci trójfosforanu adenozyny (ATP), wg uproszczonego równania (Oleszkiewicz i Barnard, 1997):

LKT + NAD - ATP = PHM/PHW + NADH - ADP + Pi

(2.3)

gdzie: NAD - 0

NAD - dinukleotyd nikotynamidoadeninowy,
NADH - dinukleotyd nikotynamidoadeninowy zredukowany,
PHM - polihydroksymaślan,
PHW- polihydroksywalerian,
ATP - trójfosforan adenozyny,
ADP- dwufosforan adenozyny,
P<sub>i</sub> - polifosforany.

Energię potrzebną do poboru produktów fermentacji bakterie fosforowe czerpią z hydrolitycznego rozkładu (rozbicia) łańcucha polifosforanowego. Proces ten prowadzi do wzrostu stężenia fosforu w środowisku komory (strefy) beztlenowej. Te same mikroorganizmy, po przejściu w strefę tlenową (aerobową) komory osadu czynnego, uzyskują energię w wyniku utleniania zmagazynowanych produktów fermentacji (PHM), akumulując jednocześnie fosfor wewnątrz komórek. Fosfor związany w biomasie osadu czynnego jest usuwany wraz z zawiesiną osadu nadmiernego (Bernacka i in., 1995).

Powodzenie procesu defosfatacji jest uzależnione od obecności w ściekach (w wystarczającym stężeniu) lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), o krótkich łańcuchach. Kwasy te uwalniane są do ścieków (w strefie beztlenowej reaktora), w wyniku beztlenowego, biochemicznego rozkładu substancji organicznej. Warunki procesu oczyszczania (wiek osadu i zmienne środowisko anaerobowo-aerobowe) nie pozwalają na całkowity anaerobowy rozkład organicznych substancji rozpuszczonych w ściekach, lecz jedynie na fazę kwasogenną, w trakcie której substancje te są zamieniane w lotne kwasy tłuszczowe. Procesy wydzielania fosforu z komórek bakterii w fazie beztlenowej, a następnie jego wzmożona akumulacja w fazie tlenowej są proporcjonalne do ilości przyswojonych LKT. Niestety, produkcja LKT przez bakterie fermentacyjne zachodzi kilkakrotnie wolniej niż jego pobór przez bakterie fosforowe. Szybkość uwalniania LKT z osadu wstępnego określono jako mieszczącą się w przedziale 1,7 - 2,9 mg LKT/g s.m.o.p. h (s.m.o.p. - oznacza stężenie stałej

substancji organicznej osadu wstępnego), podczas gdy szybkość poboru LKT przez osad czynny w strefie beztlenowej wynosi 28 g LKT/ kg s.m.o.a. h (s.m.o.a - oznacza stężenie rozpuszczonej substancji organicznej osadu wstępnego), (Danesh i in., 1997; Oleszkiewicz i Barnard, 1997).

Ilość LKT potrzebna do wydzielania fosforu i wytworzenia zapasu PHM zależy od ich rodzaju. Jak już wspominano, najlepszym substratem jest kwas octowy, następnie propionowy i daleko później masłowy (Oleszkiewicz i Barnard, 1997). Na uwolnienie 1 mg P potrzebne jest około 6 - 9 mg LKT (w przeliczeniu na kwas octowy) lub inaczej na 1mg ChZT zużytego w postaci kwasu octowego uwalniane jest 0,37 mg P (Kurbiel i Żeglin, 1995). Proporcja pomiędzy LKT a ChZT w ściekach doprowadzanych może być bardzo różna, zależna od rodzaju ścieków i warunków wytwarzania LKT. Korzystna proporcja ChZT/BZT<sub>5</sub> < 2 w ściekach surowych świadczy o znacznej podatności na rozkład biochemiczny substratów organicznych zawierających wegiel. Potencjalnie cała zawartość BZT, a nawet ok. 80 % ChZT ścieków surowych może być doprowadzone do postaci LKT, jeżeli zostaną one poddane fermentacji w warunkach beztlenowych (Barnard, Abraham, 2005). Badając uciażliwość zapachowa w oczyszczalniach ścieków, związaną m.in. z tworzeniem się LKT, Suschka (1996) określił, że w fermentujących ściekach miejskich stężenia trzech głównych kwasów wchodzacych w skład LKT: octowego, propionowego i masłowego mogą dochodzić do wartości odpowiednio: 45, 30 i 10 mg CH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>. W celu umożliwienia przebiegu procesu biologicznego usuwania fosforu w ściekach dopływających do oczyszczalni powinien być również zachowany iloraz ChZT/P > 35 - 40. Mimo to uzyskano znaczące efekty usuwania fosforu w skali technicznej także dla ChZT/P = 12, przy czym proporcje LKT/P zmieniały się w zakresie 3 - 5 (Barnard i Abraham, 2005).

W sprawnym przebiegu generowania LKT i uwalniania fosforanów w warunkach beztlenowych przeszkadza obecność akceptorów elektronów, jakimi są tlen rozpuszczony i azotany (III). Zdolność mikroorganizmów usuwających fosfor do szybkiej asymilacji produktów fermentacji w warunkach anaerobowych daje im konkurencyjną przewagę nad innymi mikroorganizmami i w efekcie możliwość preferencyjnego rozwoju w układzie oczyszczania ścieków. Stanowi to swoiste "zagrożenie" dla procesu biologicznej denitryfikacji, ponieważ bakterie denitryfikacyjne również wymagają odpowiedniej podaży węgla organicznego. Ilość LKT dostarczanych do komór defosfatacji powinna być na tyle duża, by nie wystąpił niedobór węgla organicznego dla denitryfikacji w strefie niedotlenionej reaktora. Konieczność dostarczania źródła węgla organicznego do komór denitryfikacji pojawia się niejednokrotnie także w technologiach, w których do usuwania fosforu stosowane są chemiczne środki strącające. Doświadczenia wynikające z funkcjonowania układów biologicznego usuwania związków biogennych ze ścieków w skali technicznej dowodzą, że nie zawsze możliwe jest osiąganie wymaganych efektów. Wynika to z faktu, iż w ściekach poddawanych oczyszczaniu może nie występować wystarczająca ilość rozpuszczonych łatwo poddających się biodegradacji związków organicznych, z których można uzyskać wystarczającą ilość łatwo przyswajalnego węgla organicznego. W ściekach miejskich rozpuszczona substancja organiczna, wyrażona w BZT może stanowić jedynie 40 – 60% ogólnego BZT. Jeszcze mniej korzystne proporcje występują w wielu ściekach przemysłowych, zawierających podwyższone stężenia azotu bądź fosforu. Zdaniem niektórych autorów możliwe jest precyzyjne określenie i rozdzielenie frakcji ChZT biodegradowalnej od ChZT nierozkładalnej biologicznie, za pomocą analizy elementarnej produktów anaerobowego rozkładu, przy założeniu że w skład chemiczny biodegradowalnej substancji stałej wchodzą węglowodany, proteiny i lipidy (Kim i in., 2004).

Dużą rolę dla uzyskania korzystnych wartości stężeń LKT w strefie beztlenowej komory osadu czynnego ma wielkość cząstek zawiesiny o charakterze organicznym. Jako substancję organiczną rozpuszczoną przyjmuje się taką, której cząstki są mniejsze od 0,45 µm. W praktyce eksploatacyjnej można przyjmować, że zawartość łatwo przyswajalnego dla mikroorganizmów węgla organicznego jest zależna od cząstek o wielkości poniżej 8 µm, ponieważ różnica stężeń BZT pomiędzy tymi frakcjami zawiesiny organicznej wynosi ok. 20 mg/dm<sup>3</sup> (Ubukata, 2005).

W świetle obowiązujących aktów prawnych, kryterium stężenia fosforu ogólnego w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni Pog < 1,0 mg/dm<sup>3</sup> będzie dotyczyło oczyszczalni o równoważnej liczbie mieszkańców: RLM > 100 000. Dla tych oczyszczalni obowiązują także niskie stężenia azotu ogólnego: Nog.<10 mg/dm<sup>3</sup>. W zaistniałej sytuacji dostarczanie dodatkowego źródła węgla dla procesów defosfatacji i denitryfikacji biologicznej jest niezbędne. Oczyszczalnie stosujące w tym celu metanol lub (rzadko) kwas octowy powinny być, chociażby ze względów finansowych, zainteresowane wytwarzaniem własnego źródła węgla, np. z fermentacji kwaśnej osadów ściekowych, zwłaszcza że, jak wykazują dotychczasowe badania, octany są dla denitryfikacji 7 - 8 razy lepszym źródłem węgla niż ścieki surowe, a 2-krotnie lepszym niż metanol (Pecenka i in., 2005). Produkowanie LKT jako dodatkowego źródła węgla organicznego posiada wiele zalet, m.in. ogranicza potrzebie generowania LKT z osadu jest analityczne sprawdzenie, czy w ściekach dopływających do
70

komory biologicznej defosfatacji (reaktora beztlenowego) zachowane są proporcje 6-10 mg LKT/mg Pog.

Istotnym źródłem łatwo przyswajalnych związków organicznych może być frakcja występująca w ściekach w postaci zawiesin, które w wyniku poddania ich fermentacji kwaśnej zostają zamienione w LKT (Jodłowski, 2000). Proces taki, zwany preacydyfikacją, może być realizowany w ciągu ściekowym oczyszczalni w celu wspomagania usuwania azotu i fosforu ze ścieków zwierających ich podwyższone stężenia, jak np. we wspomnianych już ściekach przemysłowych (Gonzales i in., 2004). Lotnymi kwasami tłuszczowymi pozyskiwanymi i wydzielonymi w trakcie fermentacji kwaśnej różnego rodzaju ścieków (zwłaszcza z produkcji rolniczej i przetwórstwa rolno - spożywczego) można także zasilać konwencjonalną fermentację stężonej biomasy (np. gnojowicy) celem wspomagania odzysku biogazu (Ganesh i in., 2004).

Najbardziej rozpowszechnioną metodą pozyskiwania LKT jest beztlenowy rozkład substancji organicznej zawartej w osadach ściekowych. Z wielu względów, także ekonomicznych, pozyskiwanie LKT jako produktu fazy kwaśnej fermentacji osadów ściekowych jest najbardziej korzystne. Dodatkowe źródło węgla, w postaci LKT, produkowanego poza ciągiem ściekowym pozwala zmniejszyć objętość strefy beztlenowej osadu czynnego w reaktorze wielofazowym, zapewnia bardziej stabilną pracę układu biologicznego usuwania fosforu (bez względu na wahania temperatury, stężeń i ilości dopływających ścieków) oraz poprawia własności sedymentacyjne osadu (Oleszkiewicz i Barnard, 1997). Produkowanie LKT z osadów jest korzystne, zwłaszcza w sytuacji, gdy dominującym pierwiastkiem biogennym w ściekach jest azot, ponieważ nie może on być strącany chemicznie.

### 2.3. Pozyskiwanie lotnych kwasów tłuszczowych z osadów ściekowych

Do pozyskiwania lotnych kwasów tłuszczowych w warunkach technicznych stosowanych jest kilka systemów, różniących się stopniem komplikacji technicznej urządzeń i niezawodnością uzyskiwanych efektów.

#### Należą do nich:

 produkcja LKT podczas stabilizacji osadów ściekowych w procesie fermentacji mezofilowej lub termofilowej, w wydzielonych zamkniętych komorach fermentacji i zawracaniu cieczy nadosadowej (powstałej po rozdzieleniu frakcji ciekłej od części stałych) do komór osadu czynnego,  stosowanie tzw. aktywnych osadników wstępnych, co praktycznie oznacza utrzymywanie warunków odpowiednich dla fermentacji kwaśnej, bezpośrednio w osadnikach wstępnych, o różnych rozwiązaniach konstrukcyjnych i technologicznych,

71

- wytwarzanie LKT w strumieniu ścieków surowych przez zastosowanie reaktorów beztlenowych z wypełnieniem pozwalającym na utrzymanie wysokiego stężenia bakterii fermentacyjnych,
- wytwarzanie LKT z osadu wstępnego w zagęszczaczach oraz w jedno- lub dwustopniowych fermentorach o krótkim czasie zatrzymania; fermentory mogą być wyposażone w mieszadła wolnoobrotowe - ten typ urządzenia nazywany jest fermentorem o pełnym wymieszaniu.

Metody beztlenowe pozwalają na uzyskanie w cieczy nadosadowej *osadu wstępnego* stężeń LKT wynoszących 3-10 g CH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>. W warunkach eksploatacyjnych wartości uzyskane w fermentacji kwaśnej kształtują się zwykle na poziomie 1-4 g CH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup> (Oleszkiewicz i Barnard, 1997).

W dotychczas przeprowadzonych badaniach stosowano również metody pozyskiwania LKT w:

- procesie kofermentacji osadów ściekowych i organicznej frakcji odpadów komunalnych (biotony). W procesie tym generowane mogą być duże stężenia LKT, przekraczające kilkakrotnie wartości możliwe do otrzymania metodami tradycyjnymi; uzyskiwano LKT 5,6 – 24,3 g CH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>, przy próbie kontrolnej 3,8 g CH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup> (Wiśniowska i in., 2001),
- produkcji LKT w tlenowym termofilowym prekondycjonowaniu osadu wstępnego, technologia TAD, (Chu i in., 1994; Barlindhaug i Qdegaard, 1996; McIntosh i Oleszkiewicz, 1997),
- intensyfikacji produkcji LKT przez wstępne dezintegracyjne preparowanie osadu, mające na celu przyspieszenie fazy hydrolitycznej rozkładu związków organicznych, dzięki rozdrobnieniu cząstek osadu wstępnego (Peng i jnni, 2004),
- pozyskiwaniu LKT w wyniku fermentacji kwaśnej osadu recyrkulowanego do komór osadu czynnego (Jönson i Jansen, 2005),
- intensyfikacji procesu fermentacji osadu wtórnego nadmiernego metodami dezintegracyjnymi, także dezintegracją ultradźwiękową, które wcześniej stosowano głównie dla potrzeb pozyskiwania biogazu w fermentacji metanowej (Zielewicz-Madej, 1997, 2001, 2003).

### Czynniki wpływające na pozyskiwanie LKT

Pozyskiwanie LKT z osadu wstępnego w fermentorach znajduje już praktyczne zastosowanie na wielu oczyszczalniach ścieków, lecz nadal jest przedmiotem licznych badań ukierunkowanych na intensyfikację procesu. Badacze podkreślają bardzo duży wpływ parametrów, którymi można sterować w trakcie projektowania i eksploatacji fermentorów, jak:

 stężenie zawiesin i wielkości cząstek - efektywność hydrolizy i acydyfikacji zależy od stężenia zawiesin w fermentorze, a także od wielkości cząstek.

Wymagany czas procesu rośnie wraz ze wzrostem wielkości cząstek. Dlatego prowadzone są badania wpływu dezintegracji cząstek osadu na zwiększenie efektywności konwersji suchej organicznej masy osadu w LKT. Zdaniem Peng i in.(2004) zmniejszenie wielkości cząstek z 0,4 mm do 0,04 mm zwiększa efektywność konwersji "n" od n = 14 do n = 20, pozwalając równocześnie skrócić czas pozyskania maksymalnej efektywności z 3 do 2 dób. Efektywność konwersji zdefiniowano równaniem:

 $n = C_H / C_S$ 

(2.4)

gdzie:

 $C_H$  - stężenie zhydrolizowanej substancji organicznej wyrażone w ChZT,  $C_S$  - stężenie substancji organicznej w suchej masie osadu wyrażone w ChZT.

Zjawisko to tłumaczono większą powierzchnią właściwą cząstek o mniejszych wymiarach. Autorzy ci stwierdzili także, iż optymalnym stężeniem fazy stałej osadu (z badanego przedziału 1 - 6%) było stężenie wynoszące ok. 3% (rys. 2.2.).



- Rys. 2.2. Wpływ stężenia suchej masy osadu na efektywność konwersji suchej organicznej masy osadu w LKT (Peng i in., 2004)
- Fig. 2.2. The influence of sludge concentration (d.m.) on conversion rate of organic dry mass in VFA (Peng et al., 2004)

- odczyn optymalny fazy kwaśnej może zależeć od sposobu zasilania i warunków pracy układu; odczyn stosowany jest jako parametr kontrolny przechodzenia fazy octanogennej w metanogenną. Praktycznie jeżeli pH jest niskie i wynosi 5,5 - 6,0, to znaczna produkcja LKT występuje jeszcze przy potencjale utleniająco – redukującym wynoszącym: - 500 mV (Lay i in., 2004).
- temperatura; obserwowano, że wydajność procesu była o około 42% mniejsza dla 14°C niż dla 21°C (Skalsky i Caigger, 1995), a po podwyższeniu temperatury z 15°C do 30°C odnotowano od 2,4- do 4,3-krotny wzrost efektywności hydrolizy osadu wstępnego (Peng i in., 2004); temperatura jest wielkością, którą należy uwzględnić w projektowaniu, obliczając efektywności procesu dla temperatur, w jakich będzie prowadzona eksploatacja.

Badania dotyczące wpływu temperatury, czasu inkubacji oraz obecności zawiesin na efekt generowania LKT ze ścieków surowych, inkubowanych w fermentorze były prowadzone przez Maleja (2000) w warunkach technicznych w oczyszczalni koszalińskiej. Jako wskaźnik kontroli przebiegu procesu fermentacji, oprócz stężenia LKT, użyto pomiaru potencjału utleniająco-redukującego. Stwierdzono, że w zakresie temperatur 8 - 20°C i przy 6 - 11 dobach czasu fermentacji uzyskano w miarę stabilny proces generowania LKT (średnie steżenia 166 - 105 mg CH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup> dla czterech sezonów badawczych), przy potencjale utleniająco-redukującym trzykrotnie wyższym niż w ściekach nieinkubowanych. Temperatura 30°C okazała się w tych warunkach eksperymentu (na ściekach) niekorzystna, ponieważ stężenie LKT w ściekach uległo obniżeniu, co tłumaczono wzrostem aktywności bakterii heterotroficznych, pobierających węgiel organiczny (Malej, 2000). Niestety, w odniesieniu do fermentorów ścieków czy osadów pracujących w warunkach temperatury otoczenia, nie mamy wpływu na zmienność wartości tej wielkości, jedynie dla zamkniętych ogrzewanych reaktorów typu WKF, UASB czy TAD, temperatura jest wielkością sterowalną. W reaktorach TAD dla pozyskania lotnych kwasów stosowane są temperatury wynoszące: 35 - 65°C (Chu i in., 1994; McIntosh i Oleszkiewicz, 1997);

 wiek osadu - jest istotnym wskaźnikiem projektowym, wpływającym bezpośrednio na wielkość reaktorów (Lay i in., 2004).

Z punktu widzenia pozyskiwania LKT proces fermentacji w reaktorze beztlenowym fermentorze powinien zostać zatrzymany w fazie octanogennej. Projektowanie i eksploatacja fermentorów polega na uzyskaniu parametrów, umożliwiających zatrzymanie procesu przed rozpoczęciem rozkładu kwasu octowego do metanu (co spowodowałoby obniżenie stężenia pozyskanych LKT). Dla minimalnego wieku osadu wynoszącego ok. 4,5 doby dla bakterii metanowych i 3 doby dla bakterii kwasu octowego, utrzymywanie nominalnej pracy fermentora przez okres dłuższy niż 5 dni może wiązać się z koniecznością wprowadzenia powietrza do fermentora, aby utrzymać potencjał utleniająco-redukujący na poziomie -300 do -400) mV i nie dopuścić do wytwarzania się metanu (Oleszkiewicz i Barnard, 1997).

### Fermentory o pelnym wymieszaniu

Fermentory o pełnym wymieszaniu, projektowane na potrzeby fermentacji osadu wstępnego, mają czas zatrzymania 6-12 godzin. Wskazana moc mieszania komory, zapobiegająca tworzeniu się kożucha i złogów osadu na dnie fermentora, powinna wynosić 5-10 W/m<sup>3</sup>. Zaletą tego rozwiązania technologicznego jest możliwość sterowania wiekiem osadu, który powinien się mieścić w zakresie 4-8 d, dla stężenia suchej masy w osadzie wynoszącego 4-8%. Do wad tej technologii należy niższe niż potencjalnie możliwe do wygenerowania stężenie LKT z powodu wprowadzania pewnych ilości powietrza na skutek mieszania.

Jeżeli fermentor o pełnym wymieszaniu stosowany jest dla fermentacji kwaśnej osadu wstępnego, strumień osadu musi być oddzielony od cieczy osadowej zawierającej LKT, ponieważ zawartość reaktora nie może być kierowana bezpośrednio do komory defosfatacji. Separowanie może być prowadzone w osadniku wstępnym, zagęszczaczu grawitacyjnym lub wirówce zagęszczającej. W procesie rozdziału część wygenerowanych LKT zostaje zatrzymana w zagęszczonym osadzie i może być wykorzystana w kolejnych fazach jego przeróbki. Podobnie należałoby postępować podczas pozyskiwaniu LKT z osadów nadmiernych. Taka potrzeba jednak nie występuje, jeżeli LKT byłyby pozyskiwane z osadu recyrkulowanego, gdyż wówczas LKT mogą być dostarczane wprost do komory beztlenowej osadu czynnego, z pominięciem urządzeń separacyjnych. W tych warunkach umożliwia się także wykorzystanie w 100% pozyskanego węgla organicznego, podczas gdy w procesie separacji cieczy osadowej metodą zagęszczania, co najmniej 30% LKT pozostaje w osadzie zagęszczonym (Oleszkiewicz i Barnard, 1997).

### Pozyskiwanie LKT z osadu czynnego recyrkulowanego lub nadmiernego

Fermentacja metanowa osadu, jak już wspomniano, może być zapoczątkowana dla względnie wysokich potencjałach utleniająco- redukcyjnych, wynoszących –50 do -200 mV (Oleszkiewicz i Barnard, 1997). Fakt ten umożliwia rozpatrywanie osadu recyrkulowanego lub osadu nadmiernego jako potencjalnego źródła pozyskiwania LKT w fazie octanogennej wydzielonego procesu fermentacji tych osadów. Wiele eksploatowanych i nowo projektowanych oczyszczalni nie posiada w ciągu ściekowym osadnika wstępnego, mimo to

proporcje pomiędzy BZT5. ChZT i stężeniami związków biogennych w ściekach moga sie okazać niewystarczające dla bardziej efektywnego biologicznego usuwania związków biogennych, zwłaszcza dla usuwania azotu. Pozyskiwanie źródła łatwo przyswajalnego wegla organicznego z osadu recyrkulowanego bądź nadmiernego może być w tych przypadkach atrakcyjną alternatywa wobec dozowania metanolu. Za pozyskiwaniem LKT z osadu recyrkulowanego lub nadmiernego przemawiają aspekty technologiczne, wykazane w badaniach laboratoryjnych i potwierdzone w skali technicznej. Przede wszystkim w wyniku hydrolizy osadu nadmiernego uzyskiwano większe stężenia rozpuszczonego, łatwo przyswajalnego węgla organicznego niż z osadu wstępnego. Proces hydrolizy i produkcji LKT z osadu recyrkulowanego był mniej wrażliwy na wpływ temperatury. Obserwowano, że przy zmianie temperatury z 20°C do 10°C produkcja LKT z osadu wstępnego malała 3-krotnie, podczas gdy wskutek takiej samej zmiany temperatury w pozyskiwaniu LKT z osadu recyrkulowanego efekt procesu obniżył się tylko o 35% (Bouzas i in., 2002). Badania prowadzone na kilku oczyszczalniach w Szwecji wykazały ponadto, że w procesie kilkudniowej, 3- do 8-dobowej, fermentacji osadów recyrkulowanych (o stężeniu suchej masy wynoszącym 7,4 - 6,0%) w składzie rozpuszczonej substancji organicznej, wyrażonej ChZT, znajdowało się od 15 do 50% LKT. Najwyższe wartości uzyskiwano, gdy w ciągu ściekowym nie było osadnika wstępnego, a krótki wiek osadu nie pozwalał na nitryfikację (Jonsson i Jansen, 2005). Autorzy ci stwierdzili również wyższe stężenie węgla organicznego w hydrolizowanym osadzie recyrkulowanym niż w osadzie wstępnym, dla początkowej szybkości wzrostu substancji rozpuszczonych, wyrażonych ChZT, wynoszącej: 0,35-1,8 mg ChZTs/g s.m.o.p.h oraz odzysku LKT z ChZT związków rozpuszczonych na poziomie dochodzącym do 50% (Jönsson i Jansen, 2005). Korzystnym aspektem, podnoszonym także przez cytowanych autorów, jest niższa podatność osadu recyrkulowanego na wytwarzanie azotu amonowego. Zależność pomiędzy szybkością wzrostu LKT i NH4<sup>+</sup>, charakterystyczna dla hydrolizy osadów wstępnych (niektórzy autorzy proponuja oznaczenie NH4<sup>+</sup>, które jest łatwiejsze niż oznaczenie LKT jako wskaźnika przebiegu hydrolizy), nie jest dla hydrolizy osadu nadmiernego tak proporcjonalna i jednoznaczna. Osad recyrkulowany po fermentacji kwaśnej wspomaga przede wszystkim usuwanie związków fosforu, a obecność bakterii defosfatacyjnych w cyrkulacji osadu maskuje pozyskiwanie LKT w fazie fermentacji kwaśnej. Stwierdzono także, że zawracanie wstępnie fermentowanego osadu nadmiernego do komór defosfatacji osadu czynnego nie pogarsza nitryfikacji w komorze tlenowej (Jönsson i Jansen, 2005).

Osad nadmierny, powstający podczas biologicznego usuwania związków biogennych metodą trójfazowego osadu czynnego, jest mniej podatny na biochemiczny rozkład w warunkach beztlenowych niż ten sam osad z technologii "klasycznych". Przyczynę takiego stanu można tłumaczyć specyficznym charakterem osadu czynnego z systemów wielofazowych, którego mikroorganizmy poddawane sekwencyjnie warunkom beztlenowym i tlenowym "nauczyły" się przeżywać w warunkach głębokiego deficytu tlenowego. Eksploatatorzy oczyszczalni często sygnalizują niedostateczną produkcję biogazu w stosunku do parametrów zakładanych w projektach i wynikające stąd problemy z pokryciem zapotrzebowania na energię do ogrzania komór fermentacyjnych. Obecnie prowadzonych jest wiele badań nad wspomaganiem biochemicznego rozkładu takiego osadu przy zastosowaniu wstępnej przeróbki osadu kierowanego do fermentacji (za pomocą metod mechanicznych, termicznych, chemicznych, biologicznych, a także hybrydowych, np. chemiczno ultradźwiękowych). Działania te mają na celu nie tylko zdyspergowanie fazy stałej osadu (podobnie jak było to omówione w odniesieniu do osadów wstępnych), lecz także, a nawet przede wszystkim, zniszczenie mikroorganizmów osadu czynnego.

Wprowadzenie metod dezintegracyjnych do przeróbki osadu przed fermentacją otworzyło możliwości intensyfikacji pozyskiwania LKT także z osadu recyrkulowanego i nadmiernego (Kampas i in., 2005; Zielewicz-Madej, 1997, 2001, 2002, 2003).

Jak już wspomniano, dotychczasowe badania wykazywały, że mechaniczna dezintegracja cząstek substancji stałej osadu wstępnego wspomaga rozkład związków organicznych i pozyskiwanie LKT. Podobnego efektu należy oczekiwać w wyniku dezintegracji cząstek osadu czynnego nadmiernego, zwłaszcza że osad ten z racji swojej kłaczkowatej struktury jest szczególnie podatny na dyspergowanie. Efektem, do którego dąży się przede wszystkim w procesie dezintegracji osadów nadmiernych, występującym zwłaszcza w tych osadach, jest zniszczenie komórek mikroorganizmów tworzących kłaczki osadu czynnego, czyniąc z nich łatwo rozkładalny substrat organiczny dla procesów beztlenowych.

Preparowanie dezintegracyjne osadu nadmiernego przed fermentacją metanową, którego dotychczasowym celem była intensyfikacja fermentacji metanowej i maksymalizacja odzysku biogazu, stworzyło możliwości wykorzystania dezintegracyjnych metod obróbki osadów także dla realizacji innych celów technologicznych. Dezintegrację można zastosować do takich celów, jak np. zmniejszenie ilości osadu nadmiernego (Dydczak i in., 2005; Saktaywin i in., 2005) oraz wspomaganie procesów osadu czynnego i produkcji LKT (Kampas i in., 2005; Boehler i Siegrist, 2005). Wpływ łącznego oddziaływania alkalizacji

i pola ultradźwiękowego o częstotliwości 20 kHz na produkcję LKT z osadu czynnego (o suchej masie 1,0%) badali naukowcy tajwańscy, uzyskując zwiększenie efektu hydrolizy chemiczno-ultradźwiękowej o 50% w porównaniu z hydrolizą chemiczną (40 mg/dm<sup>3</sup> NaOH w czasie 24 h), (Chiu i in., 1997). Wspomaganie produkcji LKT z osadu nadmiernego za pomocą pola ultradźwiękowego jest przedmiotem prac badawczych prowadzonych od kilku lat na Politechnice Śląskiej, miedzy innymi w ramach projektu badawczego KBN 7T07G01016 (Zielewicz-Madej, 2002), a także badań własnych (Zielewicz-Madej, 1997, 1998, 2003, 2004).

### 3. CEL I KONCEPCJA REALIZACJI PRACY BADAWCZEJ

Zasadniczą intencją wyboru tematu badawczego pracy było połączenie dwóch bardzo ważnych i aktualnych problemów występujących w technologii oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych. Są nimi:

- intensyfikacja pozyskiwania lotnych kwasów tłuszczowych z osadów ściekowych, jako źródła własnego węgla organicznego dla biologicznego usuwania związków biogennych,
- intensyfikacja beztlenowego rozkładu związków organicznych zawartych w osadach ściekowych za pomocą metod wstępnej dezintegracji.

Nieliczne doniesienia literaturowe (rozdział 2) zawierają sugestię, iż obiecującym źródłem węgla organicznego, oprócz osadu wstępnego, byłby także osad nadmierny, jednak pod warunkiem, że odpowiednio szybki będzie proces rozkładu żywej materii organicznej osadu do łatwo przyswajalnych prostych kwasów organicznych.

Dotychczasowe doniesienia literaturowe, a także opublikowane i cytowane wyniki badań własnych (rozdział 1) wykazały, że dezintegracja osadu nadmiernego intensyfikuje fazę hydrolityczego rozkładu zawartych w nim substancji organicznych, co z kolei ma wpływ na zwiększenie szybkości i efektu biochemicznego rozkładu związków organicznych w kolejnych fazach fermentacji. Efekty technologiczne dezintegracyjnej przeróbki osadów nadmiernych były dotychczas wykorzystywane dla intensyfikacji fermentacji metanowej, głównie w celu zwiększenia produkcji biogazu.

Ze wszystkich znanych metod dezintegracji osadu nadmiernego (metody mechaniczne, termiczne, chemiczne, biochemiczne) najbardziej interesująca jest dezintegracja ultradźwiękowa, ze względu na wielokierunkowe oddziaływanie pola ultradźwiękowego w ośrodkach polidyspersyjnych, a zatem także potencjalnie szerokie możliwości wykorzystania w procesach technologicznych (rozdział 1).

W pracy badawczej podjęto się wykazać, że dezintegrację ultradźwiękową można wykorzystać do intensyfikacji pozyskiwania lotnych kwasów tłuszczowych z osadu nadmiernego, celem ich wykorzystania jako źródła łatwo przyswajalnego węgla organicznego w procesach oczyszczania ścieków. Podjęto się także wykazać, jakie charakterystyki procesu nadźwiękawiania warunkują uzyskanie poprawy podatności osadu nadźwiękowionego na hydrolizę i acydyfikację w warunkach beztlenowych.

Istotnym elementem badań było skonstruowanie stanowiska do prowadzenia kontrolowanego procesu dezintegracji i przetestowanie unikatowych dezintegratorów ultradźwiękowych, odpowiednich dla realizacji założonego celu. Niezbędne było także dokonanie wyboru odpowiednich parametrów opisujących właściwości badanych osadów przed i po dezintegracji, a także opracowanie i zdefiniowanie, na potrzeby badawcze, wielu wskaźników, które wykorzystano do kontroli i analizy efektywności procesu dezintegracji ultradźwiękowej oraz pozyskiwania lotnych kwasów tłuszczowych.

### 3.1. Tezy pracy

### Teza główna

Dezintegracja ultradźwiękowa osadu nadmiernego intensyfikuje beztlenowy rozkład zawartych w nich związków organicznych do lotnych kwasów tłuszczowych, przy czym efekty i sprawność procesu zależą od charakterystyki emisji ultradźwięków, proporcji w obszarze nadźwiękawianym oraz od właściwości fizykochemicznych osadów poddawanych nadźwiękawianiu.

Tezy cząstkowe

- Dezintegracja osadu w polu ultradźwiękowym intensyfikuje fazę hydrolityczną i kwaśną fermentacji oraz umożliwia tym samym uzupełnianie niedoboru LKT w ciągu ściekowym przez ich pozyskiwanie z osadu nadmiernego.
- Dzięki poznaniu zależności pomiędzy właściwościami preparowanego osadu a charakterystyką zastosowanego pola ultradźwiękowego możliwe jest projektowanie i kontrolowanie procesu dezintegracji ultradźwiękowej dla pozyskiwania LKT z osadu nadmiernego.

### 3.2. Zakres badań

Badania prowadzono w skali laboratoryjnej, ułamkowo-technicznej i pilotowej, a materiałem badawczym były tylko osady rzeczywiste, pochodzące z komunalnych oczyszczalni ścieków. Badane osady podlegały następującym procedurom:

- badania analityczne wybranych fizykochemicznych właściwości osadu,
- nadźwiękawianie osadu i badanie charakterystyk akustycznych pola ultradźwiękowego,
- badania analityczne wybranych fizykochemicznych właściwości osadu po nadźwiękowieniu,
- fermentacja osadu w otwartych wydzielonych fermentorach, do osiągnięcia fazy maksymalnej produkcji LKT, z okresową kontrolą zmian wybranych wskaźników,

 badania analityczne wybranych fizykochemicznych właściwości osadu po fermentacji kwaśnej, prowadzonej do osiągnięcia fazy octanogennej.

Ze względu na specyfikę prowadzonych badań (osad nadmierny pochodzący z oczyszczalni i technologie o kilkudniowym czasie trwania procesu, prowadzonego z udziałem żywych organizmów), serie badawcze wykonywane były w długich przedziałach czasowych. Jedynym sposobem na uzyskanie wiarygodnych wyników, dla udowodnienia postawionej tezy, było wykonanie dużej liczby serii badawczych z możliwie szerokim uwzględnieniem zmienności wielkości mogących wpłynąć na efekty dezintegracji ultradźwiękowej. Wcześniejsze własne doświadczenie w pracy badawczej z zastosowaniem pola ultradźwiękowego umożliwiło traktowanie kolejnych etapów badań jako bazy do dalszych działań, jak to np. miało miejsce przy wprowadzaniu kolejnych modeli dezintegratorów.

Serie badawcze podzielono na:

- badania rozpoznawcze (skala laboratoryjna),
- badania zasadnicze, w których wydzielono cztery etapy badawcze (skala laboratoryjna i ułamkowo-techniczna),
- badania uzupełniające (skala pilotowa).

**Badania rozpoznawcze**, które wykonywano przy zastosowaniu urządzenia laboratoryjnego UD-11 (wytworzonego w latach 70. ubiegłego wieku) pozwoliły sprecyzować dane konstrukcyjne nowego, laboratoryjnego dezintegratora o symbolu WK-2000 (Kasprzyk, 2000, Zielewicz-Madej, 2002). W badaniach tych oceniano wstępnie rolę czasu nadźwiękawiania, częstotliwości i stężenia suchej masy w osadzie (niezbędnych dla uzyskania satysfakcjonującego efektu dezintegracji osadu nadmiernego), przy zastosowaniu dezintegratora laboratoryjnego z koncentratorem zanurzeniowym (z emiterem typu sonotroda - opis w części 4.1.1). Porównano także efekty uzyskiwane po nadźwiękawianiu w dezintegratorach UD-11 i WK-2000.

Dla przeprowadzenia badań zasadniczych przyjęto założenie, że najbardziej istotny wpływ na efekty dezintegracji ultradźwiękowej będą miały takie czynniki, jak stężenie suchej masy osadu, częstotliwość i moc ultradźwięków, rodzaj emitera i jego położenie w komorze dezintegracji, objętość komory dezintegracji, proporcje między wymiarami emitera i komory nadźwiękawiania oraz innymi wielkościami charakteryzującymi urządzenie do dezintegracji. Większość serii laboratoryjnych (serie etapów I i II) wykonano przy użyciu nowego dezintegratora WK-2000, będącego elementem stanowiska badawczego do prowadzenia kontrolowanego procesu nadźwiękawiania osadów. Stanowisko zostało wytworzone w ramach projektu badawczego KBN (Kasprzyk, 2000; Zielewicz-Madej, 2002). Poszukując różnych, nie tylko technologicznych, możliwości intensyfikacji procesu dezintegracji ultradźwiękowej, wykorzystano w badaniach zasadniczych dezintegratory laboratoryjne i ułamkowo-techniczne o różnej konstrukcji, umożliwiając sprawdzenie efektów dezintegracji dla różnych warunków technicznych (zmienne moce generatora zasilającego, różne głowice i emitery, a także różne usytuowania emiterów w obszarze oddziaływania pola ultradźwiękowego). W badaniach zasadniczych etapu II wprowadzono także dodatkowy czynnik, zmieniający właściwości osadu przed dezintegracją, a mianowicie wstępne preparowanie osadu za pomocą mieszania mechanicznego (symbol-*msz*) lub sprężonym powietrzem (symbol-*npw*). W etapie III prowadzono nadźwiękawianie w urządzeniach z emiterami płaskimi. W etapie IIV zastosowane w skali ułamkowo-technicznej dezintegratory reprezentowały obydwa typy konstrukcji emitera, tj. sonotrodę i emiter płaski. Zadaniem każdego z wymienionych etapów badań zasadniczych było osiągnięcie celu cząstkowego w postaci określenia istotnej technologicznej lub technicznej charakterystyki procesu.

Badania uzupełniające przeprowadzono stosując do nadźwiękawiania osadu nadmiernego dezintegratory, będące elementami pilotowych instalacji, a zmontowanych (na okres prowadzenia badań) w miejskiej oczyszczalni ścieków w miejscowości "K" (K – symboliczna nazwa miasta). Badano efektywność procesu nadźwiękawiania w urządzeniach przepływowych z sonotrodami oraz emiterami płaskimi. Kolejność i układ przebiegu badań przedstawiono na rys. 3.1.

82



w skali pilotowej na OŚ w "K" Dezintegratory - PILOT-S oraz OL-My-PILOT Badany osad - K

### Rys. 3.1. Schemat zakresu badań Fig. 3.1. Schematic of research scope

### 4. METODY BADAWCZE

### 4.1. Charakterystyka urządzeń zastosowanych do ultradźwiękowej dezintegracji osadów

Zastosowane w badaniach dezintegratory ultradźwiękowe reprezentowały dwie podstawowe metody emisji fali ultradźwiękowej do ośrodka o charakterze ciekłym. Zarówno w skali laboratoryjnej, jak też ułamkowo-technicznej posługiwano się dezintegratorami wyposażonymi w emitery typu sonotroda z koncentratorem lub dezintegratorami z emiterami płaskimi, o przekroju kołowym.

# Dezintegratory do badań w skali laboratoryjnej zastosowane w badaniach rozpoznawczych i zasadniczych

Do urządzeń w skali laboratoryjnej zaliczono dezintegratory, o objętości komory dezintegracji (VD) mniejszej niż 1000 cm<sup>3</sup>, umożliwiające nadźwiękawianie wyłącznie w warunkach statycznych. Zasadniczą część badań w skali laboratoryjnej wykonywano przy zastosowaniu dezintegratora WK-2000, który został zaprojektowany i wykonany w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach, w ramach projektu badawczego KBN 7T07G01016 (Kasprzyk, 2000; Zielewicz-Madej, 2002). Stanowisko badawcze składało się z generatora o mocy znamionowej PG = 400 W, posiadającego skokową i płynną regulację impedancji głowic do impedancji akustycznej ośrodka, celem uzyskania najbardziej korzystnych warunków dla wystąpienia kawitacji ultradźwiękowej. Przekaźnikami ultradźwięku do próbek osadów były trzy wymienne głowice typu "sandwich", składające się z dwóch przetworników piezoceramicznych firmy Ferroperm Piezoceramics A/S. Dla obniżenia czestotliwości rezonansowej dołączono do nich z obu stron dwie masy bierne z duraluminium oraz stożkowy koncentrator energii. Budowa dezintegratora umożliwiała zmiane czestotliwości stosowanego pola w zakresie 10 - 35 kHz. Odczytu rzeczywistej częstotliwości rezonansowej, po płynnym dostrojeniu rezystancji danej głowicy do próby osadu, dokonywano za pomocą miernika wpiętego w układ generatora. Schemat technologiczny laboratoryjnego stanowiska do dezintegracji małych ilości osadów w warunkach statycznych przedstawiono na rys. 4.1, a jego fotografię (z dezintegratorem WK-2000) na rys. 4.2.

Próbki osadów o objętości  $VD = 0,3 \text{ dm}^3$  nadźwiękawiano w cylindrycznych naczyniach stalowych (ze stali nierdzewnej) o budowie termosu. Przyjęto, że wynikająca z budowy naczyń minimalizacja wymiany ciepła z otoczeniem w trakcie nadźwiękawiania pozwala określić energię akustyczną (EA) i natężenie akustyczne (IA) pola ultradźwiękowego metodą kalorymetryczną (rozdział 4.2). Zmienną geometrię obszaru nadźwiękawianego

uzyskano zmieniając średnice naczyń. Mając na uwadze przyszłą rurową konstrukcję przepływowego urządzenia do nadźwiękawiania w skali technicznej (Hogan, 2003), średnice naczyń zmieniano w zakresie 50 - 100 mm. Konstrukcja stelaża, na którym mocowane były głowice, umożliwiała zmianę położenia koncentratora sonotrody względem dna naczynia (h 1), i tym samym zmianę zanurzenia emitera pod powierzchnią zwierciadła osadu (h). Proporcje geometryczne przyjęte dla obszaru nadźwiękawiania w seriach badań z pomiarami wielkości akustycznych pola przedstawiono na rys. 4.3.



- Rys. 4.1. Schemat stanowiska do nadźwiękawiania osadu z dezintegratorem ultradźwiękowym WK-2000
- Fig. 4.1. Schematic of workstation for ultrasonic preparation of sludge equipped with WK-2000 ultrasonic disintegrator



- Rys. 4.2. Laboratoryjny zestaw do dezintegracji ultradźwiękowej z dezintegratorem ultradźwiękowym WK-2000 (Kasprzyk, 2000; Zielewicz-Madej, 2002)
- Fig. 4.2. Laboratory facility for ultrasonic disintegration equipped with WK 2000 ultrasonic disintegrator (Kasprzyk, 2000; Zielewicz-Madej, 002)



- Rys. 4.3. Proporcje geometryczne układów nadźwiękawiania dla emiterów typu sonotroda (Zielewicz-Madej, 2003)
- Fig. 4.3. Geometrical ratios of ultrasonic treatment systems for sonotrode emitters (Zielewicz-Madej, 2003)

Prezentowane stanowisko było unowocześnionym odwzorowaniem stanowiska badawczego, z urządzeniem UD-11, wytworzonym przez TECHPAN w latach 70. ubiegłego stulecia, które stosowano do nadźwiękawiania osadów i innych cieczy w badaniach prowadzonych w latach 1976-2000. Pierwsza z serii rozpoznawczych niniejszej rozprawy została wykonana jeszcze przy użyciu UD-11, natomiast kiedy został wytworzony dezintegrator WK-2000 (od roku 2000), badania laboratoryjne wykonywano na stanowisku prezentowanym na rys. 4.2. Warunkom skali laboratoryjnej odpowiadały także używane jako dezintegratory dwie myjki ultradźwiękowe: OL-My-1, o mocy 90 W i częstotliwości 25 kHz oraz tej samej konstrukcji, ale o mocy 300 W i częstotliwości 40 kHz, urządzenie OL-My-2 (rys. 4.4), obydwa produkcji firmy ZUT Intersonic S.C. z Olsztyna<sup>1)</sup>. Parametry techniczne dezintegratorów laboratoryjnych wraz z wymiarami komór nadźwiękawiania zestawiono w tabeli 4.1.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Autorka składa podziękowanie Panu Prezesowi firmy ZUT Intersonic S.C. Janowi Bisikiewiczowi za przygotowanie i nieodpłatne udostępnienie do badań kilku dezintegratorów z emiterami płaskimi.



Rys. 4.4. Schemat ideowy dezintegratorów ultradźwiękowych z 1 emiterem płaskim: OL-My-1, o mocy generatora PG = 90 W i częstotliwości f = 25 kHz oraz OL-My-2, o mocy PG = 300 W i częstotliwości f = 40 kHz

86

Fig. 4.4. Schematic of ultrasonic disintegrators equipped with 1 flat emitter: OL-My-1, power of generator PG = 90 W, frequency f = 25 kHz and OL-My-2, power PG = 300 W, frequency f = 40 kHz

## Dezintegratory do badań w skali ułamkowo technicznej zastosowane w badaniach zasadniczych

Nadźwiękawianie w skali ułamkowo-technicznej prowadzono w unikatowych urządzeniach, wytworzonych specjalnie do dezintegracji osadów ściekowych. Pierwsze z nich, o symbolu ITR-W-wa, zaprojektowane i wykonane w Instytucie Tele i Radiotechniki w Warszawie (Zielewicz-Madej, Waseńczuk, 2004), posiadało emiter typu sonotroda, o długości 6 cm i średnicy dE = 3 cm. Emiter był wmontowany na stałe w ścianę komory dezintegracji, a przetwornik elektro-akustyczny był zasilany z generatora o mocy znamionowej PG regulowanej skokowo, przyjmującej wartości 400 W, 800 W lub 1200 W. Oś sonotrody usytuowana była równolegle do dna komory i prostopadle do przeciwległej ściany. W poprzednich urządzeniach sonotroda z koncentratorem była usytuowana w taki sposób, że główny kierunek emisji przebiegał prostopadle do dna komory. Komorę wyposażono w ruchomą przegrodę, umożliwiającą skrócenie długości komory na osi sonotrody, a tym samym zmianę objętości nadźwiękawianego osadu. Zamontowane w dnie komory króćce z zaworami kulowymi umożliwiały nadźwiękawianie również w warunkach przepływu, o regulowanym natężeniu (rys. 4.5).



Rys. 4.5. Schemat obszaru dezintegracji dla urządzenia ITR-W-wa (Zielewicz-Madej, Waseńczuk, 2004)
 Fig. 4.5. Schematic of disintegration area for ITR-W-wa unit (Zielewicz-Madej, Waseńczuk, 2004)

Drugie urządzenie określone symbolem OL-My-3 było myjką, o stałej mocy znamionowej generatora zasilającego przetwornik PG = 500 W, wyposażoną w sześć emiterów płaskich, wmontowanych w dnie wanny o powierzchni AD = 1839 cm<sup>2</sup>. Schemat ideowy tego dezintegratora odpowiada schematowi urządzenia na rys. 4.6.b.

(a) OL-Bcz/m





in match which prove a set of a state of the state of the state







- Rys. 4.6a, b. Schematy ideowe dezintegratorów w skali ułamkowo-technicznej z pakietem 12 emiterów płaskich i mieszaniem mieszadłem wolnoobrotowym
- Fig. 4.6a, b. Schematic of disintegrators in a semi-technical scale with a set of 12 flat emitters and slow-speed stirrer

Pozostałe dezintegratory nieprzepływowe do badań w skali ułamkowo-technicznej, o symbolach OL-Bcz/m oraz OL-Wn/m, reprezentowały typ myjki o dwunastu emiterach płaskich zmontowanych w pakiet dezintegracyjny zanurzany do wnętrza komory. W dezintegratorze OL-Bcz/m (rys. 4.6a) - pakiet był zanurzany prostopadle do dna komory o kształcie cylindrycznym. W dezintegratorze OL-Wn/m pakiet był montowany na dnie wanny o przekroju prostokątnym (rys. 4.6b). Ponadto, dezintegratory były wyposażone w wolnoobrotowe mieszadła, w celu wymiany warstw osadu bezpośrednio w obszarze oddziaływania emiterów. Wszystkie dezintegratory z emiterami płaskimi wytworzono również przy współpracy z ww. firmą ZUT Intersonic S.C. z Olsztyna. Urządzenia te wyprodukowano jako prototypy. Parametry techniczne dezintegratorów zastosowanych w badaniach w skali ułamkowo-technicznej podano w tabeli 4.1.

### Dezintegratory do badań w skali pilotowej

Badania uzupełniające dezintegracji osadu prowadzono bezpośrednio w oczyszczalni ścieków miejskich "K", gdzie dezintegratory w skali pilotowej zasilano dużymi porcjami osadu nadmiernego pobieranego wprost z rurociągu za zagęszczaczem mechanicznym.

Urządzenie o symbolu ITE-W-wa - PILOT (wykonane w Instytucie Tele i Radiotechniki w Warszawie) składało się z trzech równolegle połączonych komór cylindrycznych, o średnicy dD = 150 mm i długości L = 1020 mm. W każdej z komór znajdowały się dwie naprzeciwlegle usytuowane sonotrody (o długości 1 = 250 mm i średnicy dE = 50 mm), które emitowały fale o stałej częstotliwości 20 kHz (rys. 4.7). Całkowita pojemność komór dezintegracji wynosiła VD = 51dm<sup>3</sup>. Moc generatora mogła być regulowana skokowo w zakresie od 160 do 1600 W, każdorazowo o wartość 10% mocy maksymalnej. Badania prowadzono w warunkach statycznych, przy całkowitym wypełnieniu oraz w dynamicznych dla przepływów o zmiennym natężeniu. Dane techniczne dezintegratora podano w tabeli 4.1.

Drugie urządzenie o symbolu OL-My-PILOT (wykonane w firmie Intersonic z Olsztyna) posiadało konstrukcję cylindrycznej myjki o średnicy Dd = 315 mm i wysokości H = 1500 mm (V = 117 dm<sup>3</sup>), z pięcioma emiterami płaskimi zamontowanymi w dnie (rys. 4.8). Było to również urządzenie przepływowe, lecz ze względu na trudności techniczne przeprowadzono serie pomiarów tylko dla warunków statycznych, przy zmiennej wysokości warstwy osadu nad emiterami, hE = 10 - 40 cm, dla roboczych objętości zmiennych w zakresie  $VD = 7.8 - 31.2 \text{ dm}^3$ .



Rys. 4.7. Dezintegrator ultradźwiękowy ITE-W-wa-PILOT

Fig. 4.7. ITE-W-wa-PILOT ultrasonic disintegrator Fig. 4.8. OL-My-PILOT ultrasonic

Tabela 4.1

			Parametr	y dezintegr	atora i komory	nadźwiękawia	nia		- P 6 1	2.4
Skala stanowiska badawczego	Symbol dezintegratora	Moc znamionowa generatora PG	Częstotli- wość emitowanej fali f	Liczba emiterów	Pole powierzchni emitera AE	Pole powierzchni prostopadłej dokierunku emisji w komorze AD	AD /AE	Objętość czynna komory VD	Położenie emitera względem zwierciadła osadu (zakres zmienności)	Sposób zmiany położenia emitera względem dna komory
b.w.	b.w.	W	kHz		cm2	cm2	b.w.	cm3	cm	b.w.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	UD -11	400	20	1	2,54	50	20	stała 250	zmienne (1 - 4)	ruchomy emiter
Laboratoria	WK-2000	400	10 20 30	1	3,14	50	16	stała 300	zmienne (1 - 4)	ruchomy emiter
Laboratoryjna	OL-My-1	300	40	1	24	400	16,7	zmienna 100- 1000	zmienne (1 - 10)	ruchome zwierciadło
	OL-My-2	90	25	1	24	230	9,6	zmienna 230- 2300	zmienne (1 - 10)	ruchome zwierciadło
	OL-My-3	500	22	6	144	1839	12,8	13190	zmienne (1 - 10)	ruchome zwierciadło
Ułamkowo- techniczna	ITE-W-wa	skokowo zmiena-400, 800 lub 1200	20	1	7	56,4	8	zmienna - 1000 lub 2500	stałe (2,5)	stały emiter i stałe zwierciadło
	OL-Bcz/m (z mieszadłem)	500	22	12	288	1800	6,3	40000	zmienne	ruchome zwierciadło
1 1 2 2 2 5	OL-Wn/m (z mieszadłem)	500	22	12	288	1456	5,1	20000	zmienne (1 - 15,0)	ruchome zwierciadło

for int

Charakterustuka

cd. tabeli 4.1

101

Pilotowa	ITE-W-wa PILOT-praca statyczna (S) lub dynamiczna(D)	zmienna co 10% Pmax=1600	20	2x3 prac.5	19,6	176,6	9	8500x6	stałe, centralne	stałe, centralne
10	OL-My-Pilot- praca statyczna	600	20	5	120	780	6,5	117 000	zmienne	ruchome zwierciadło

90

### 4.2. Prowadzenie procesu dezintegracji ultradźwiękowej osadu nadmiernego

Dezintegracja ultradźwiękowa osadu nadmiernego polegała na nadźwiękawianiu próbek o określonej objętości VD (stałej lub zmiennej, zależnej od wysokości warstwy osadu nadźwiękawianego) w stałym lub zmiennym czasie nadźwiękawiania tND, odpowiadającemu określonym, zmiennym wartościom energii EG = PG-tND, odniesionej do mocy PG generatora zasilającego przetwornik elektroakustyczny drgań.

Dla nadźwiękawiania prowadzonego w dezintegratorze WK-2000 objętość prób nadźwiękawianych była stała i wynosiła  $VD = 0,30 \text{ dm}^3$ , natomiast w pozostałych dezintegratorach zmienna objętość była uwarunkowana wysokością hE (grubością) warstwy nadźwiękawianego osadu. Konstrukcje zastosowanych dezintegratorów umożliwiły także porównanie dezintegracji dla różnych częstotliwości, jednakże tylko w wybranym zakresie, pomiędzy częstotliwościami f = 10 kHz a f = 40 kHz, tj. w częstotliwościach: 10, 20, 23, 25, 30 i 40 kHz.

Serie nadźwiękawiania wykonywano w trzech wariantach badawczych (badania rozpoznawcze, zasadnicze i uzupełniające), o wyraźnie rozgraniczonych zadaniach badawczych, stosując w każdym z nich różne typy dezintegratorów.

Badaniami zasadniczymi, przeprowadzonymi w czterech etapach i kilkunastu seriach pomiarowych, objęto grupy czynników, które wpływają na bezpośredni i końcowy, technologiczny efekt dezintegracji. W kolejnych seriach zmienności poddawano wybrane wartości wielkości z wyodrębnionej grupy czynników: np. w grupie wielkości reprezentujących emisję ultradźwięków zmieniano najpierw częstotliwości i czasy emisji (przy zastosowaniu dezintegratora WK-2000), a następnie także moce generatora (przy zastosowaniu różnych typów dezintegratorów), wraz z odpowiadającymi im wartościami natężeń, gęstości energii i dawek energii. Dla wyodrębnienia wpływu grupy proporcji geometrycznych obszaru nadźwiękawiania badano dezintegrację w komorach o różnych polach przekrojów i objętościach, różnych proporcjach pola emiterów do pola przekroju komory, a także dla zmiennych położeń emiterów. Wpływ grupy charakterystyk fizykochemicznych osadu badano dla trzech osadów (z trzech wybranych oczyszczalni) o różnych stężeniach suchej masy i masy organicznej oraz właściwościach filtracyjnych. Programując badania zasadnicze, przyjęto zasadę, że w kolejnych etapach i seriach badawczych poddawano zmienności część wielkości, przy pozostałych wielkościach ustalonych na jednym poziomie (najczęściej najbardziej korzystnym, wybranym na podstawie wyników pomiarów innej, poprzedzającej serij).

Uzupełnieniem badań w skali laboratoryjnej i ułamkowo-technicznej były, przeprowadzone w oczyszczalni ścieków "K", pilotowe badania, w których do nadźwiękawiania osadu użyto prototypowych dezintegratorów polskich reprezentujących dwa stosowane uprzednio typy konstrukcji: z sonotrodami (PILOT-S) i z emiterami płaskimi (Ol-My-Pilot). Ze względów technicznych, serie pomiarowe były krótkie, a ich zasadniczym zadaniem było sprawdzenie efektów dezintegracji ultradźwiękowej w skali pilotowej, przy podobnym zakresie danych technicznych i technologicznych, jakie stosowano w badaniach zasadniczych. Sprawdzono także, czy uzyskane w instalacji pilotowej bezpośrednie efekty dezintegracji znajdą odzwierciedlenie w pozyskiwaniu LKT w wyniku fermentacji kwaśnej osadu nadźwiękowionego. Osad po nadźwiękowieniu w instalacjach pilotowych fermentowano w warunkach laboratoryjnych.

Metoda kalorymetryczna wyznaczania energii ultradźwiękowej wprowadzanej do cieczy przez sonotrodę

Metoda kalorymetryczna wyznaczania energii wprowadzonej do cieczy przez emiter ultradźwięków polega na porównaniu ilości ciepła, wytworzonego w wyniku działania ultradźwięków z ilością ciepła przekazywaną do tego samego ośrodka przez źródło ciepła, którego energię można łatwo określić.

W pierwszym etapie należało wyznaczyć doświadczalnie tzw. równoważnik kalorymetryczny naczynia, w którym będzie się znajdowała ciecz nadźwiękawiana łącznie z sonotrodą. Równoważnik kalorymetryczny naczynia  $R_n (J/ {}^0C)$  wyrażono wzorem (4.1):

 $R_n = m_n \cdot c_n$ 

(4.1)

#### gdzie:

m<sub>n</sub> - masa naczynia, (kg), c<sub>n</sub> - ciepło właściwe naczynia, (J/kg·K),

Równoważnik R<sub>n</sub> wyznaczamy z równania:

$$R_n \cdot (T_K - T_0) + m_W \cdot c_W (T_K - T_0) = M \cdot c_M (T_{100} - T_K)$$
(4.2)

#### gdzie:

- m<sub>w</sub> · c<sub>w</sub>- równoważnik kalorymetryczny dla wody, (J/<sup>0</sup>C),
- M · c<sub>M</sub> równoważnik kalorymetryczny dla ciała stałego oddającego ciepło do badanej cieczy, (J/<sup>0</sup>C),
- $T_{K}$  temperatura końcowa wody, (<sup>0</sup>C),
- $T_0$  temperatura początkowa wody wody, ( $^{\circ}C$ ).

W następnej kolejności, korzystając z wartości obliczonej -  $R_n$  wyznaczono ciepło właściwe cieczy (w tym wypadku osadów o różnym stężeniu suchej masy, czyli o różnej procentowej zawartości wody), a następnie z równania bilansu ciepła:

$$R_n \cdot (T_2 - T_1) + m_0 \cdot c_{WO}(T_2 - T_1) = M \cdot c_{SZ}(T_{100} - T_2)$$
(4.3)

gdzie:

 $T_1$  - temperatura początkowa osadu, ( $^{\circ}C$ ),

 $T_2$  - temperatura osadu po ogrzaniu ciepłem oddanym przez ciało stałe, (°C),  $T_{100}$  - temperatura końcowa ciała stałego, ogrzanego do temperatury wrzenia wody,  $(T_{100}=100^{\circ}C)$ .

W tym celu wrzucono do osadu znaną masę M elementów jednorodnych ciała stałego, o znanym cieple właściwym, ogrzanego do temperatury wrzenia wody; w badaniach wykorzystano kulki szklane.

Ciepło właściwe szkła 
$$C_{sz} = 800 \frac{J}{kg \cdot K}$$
. Ciepło właściwe wody  $C_w = 4190 \frac{J}{kg \cdot K}$ .

Następnie do osadu o wyznaczonym cieple właściwym  $C_{wo}$  *i* masie  $m_o$  wprowadzono sonotrodę i osad nadźwiękawiano w czasie tND powodującym wzrost temperatury cieczy o co najmniej 5<sup>o</sup>C.

W badaniach zastosowano stały czas nadźwiękawiania tND =10 min. Energię wprowadzoną do ośrodka wskutek nadźwiękowiania i zamienioną w ciepło wyznaczano z równania (4.4):

$$E_{u} = R_{n}(T_{4} - T_{3}) + m_{0} \cdot c_{WO}(T_{4} - T_{3})$$

(4.4)

### gdzie:

 $E_u$  - energia użyteczna procesu nadźwiękawiania, przyjęto, że  $E_u = EA$ , (kJ), T<sub>3</sub> - temperatura osadu przed nadźwiękawianiem, (K), T<sub>4</sub> - temperatura osadu po nadźwiekawianiu. (K)

Pomiar temperatur wykonano za pomocą miernika elektronicznego AZ 8852 z sondą pomiarową. Ze względu na błąd pomiaru temperatury  $\Delta T$  miernika, który wynosi  $\Delta T = 0,1^{\circ}$ C, oraz błąd pomiaru masy  $\Delta m = 0,001$  kg, można było wyznaczyć błąd pomiaru  $\Delta E_u$  metodą różniczki zupełnej. Dla zakresu wartości mierzonych temperatur i mas błąd względny pomiaru energii wynosił 5%. 95

### 4.3. Material badawczy

Badania prowadzono tylko na osadach nadmiernych pobieranych z komunalnych oczyszczalni ścieków, w określonym miejscu ciągu technologicznego przeróbki osadów. Zgodnie z założeniami pracy były to osady nadmierne z procesów oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. Osady niezageszczone pobierano po osadnikach wtórnych, natomiast zageszczone pobierano tylko po zageszczaczach mechanicznych, w których proces był wspomagany dozowaniem polielektrolitów. Osady pobrane bezpośrednio po osadniku wtórnym (osady niezagęszczone) były także poddawane zagęszczeniu w warunkach laboratoryjnych, bez wspomagania chemicznego, do uzyskania różnych stężeń suchej masy, wymaganych w kolejnych seriach badań. Kilkuletni okres badań unjemożliwiał utrzymanie stałej charakterystyki osadów, nawet w zakresie podstawowych właściwości fizykochemicznych, jak np. uwodnienie, ChZT osadu, czy poczatkowe stężenie substancji organicznych. Osady z tej samej oczyszczalni, pobierane w różnych okresach czasu, wykazywały różne wartości tych samych właściwości, dlatego charakterystyke osadu określano każdorazowo dla kolejnej serii badawczej - właściwości osadów badanych w poszczególnych seriach zostały podane w tabeli 4.2. Pomimo różnic właściwości występujących w obrębie grupy osadów pochodzących z tej samej oczyszczalni, osady te posiadały wspólne cechy, charakterystyczne tylko dla danej oczyszczalni, jak np. utrzymujące się relatywnie wysokie albo niskie wartości ChZTo osadu (tab. 4.2), lub też konsystencja osadu i jego właściwości filtracyjne mierzone testem CSK (jako CSKnn).

Osad Z wybrano do badań ze względu na pochodzenie z oczyszczalni, która w ciągu technologicznym oczyszczania ścieków prowadzi usuwanie związków biogennych metodą osadu czynnego i nie posiada osadnika wstępnego. Oczyszczalnia "Z" pracująca w dużej zlewni miejsko-przemysłowej mogłaby być potencjalnym użytkownikiem technologii wspomagającej produkcję "własnego" węgla organicznego z osadu nadmiernego lub recyrkulowanego.

**Osad G** pochodził z oczyszczalni ścieków komunalnych prowadzącej podobnie jak w oczyszczalni "Z" biologiczne usuwanie związków biogennych, przy czym wyróżniającej się wysokim zapotrzebowaniem na węgiel organiczny ze względu na duże stężenia azotu w ściekach dopływających z ogromnej zlewni miejsko-przemysłowej. Oczyszczalnia "G" posiada osadnik wstępny, który jednakże często jest wyłączany z eksploatacji z uwagi na niekorzystną proporcję BZT<sub>5</sub>/N. Ta oczyszczalnia także mogłaby być potencjalnym odbiorcą technologii pozyskiwania LKT z osadu nadmiernego bądź recyrkulowanego.

96

Trzecim źródłem osadu nadmiernego była oczyszczalnia "K" usytuowana w małej zlewni miejsko-przemysłowej. Obiekt posiada osadnik wstępny i z tego względu produkuje "czysty" osad nadmierny, o najwyższym spośród analizowanych osadów stężeniu substancji organicznej (obecnej w mikroorganizmach osadu czynnego). Analiza osadu K pozwoliła uzupełnić wiedzę o podatności na dezintegrację różnych typów osadu nadmiernego w odniesieniu do pozostałych osadów Z i G.

Wykorzystywanie w badaniach osadów rzeczywistych praktycznie ograniczało swobodne kształtowanie ich właściwości – jedyną wielkością zmienną "z wyboru" było stężenie suchej masy - Co (%). Pozostałe właściwości fizykochemiczne osadu, mogące mieć wpływ na efekt dezintegracji, jak ChZT osadu i cieczy osadowej, LKT cieczy osadowej, CSK osadu, wielkości cząstek osadu itp., pomimo iż zmieniały się w kolejnych próbkach pobieranego osadu, to jednak w momencie poboru posiadały cechy odzwierciedlające procesy technologiczne stosowane na danej oczyszczalni. Tylko niektóre z tych właściwości można było modyfikować wskutek wstępnego preparowania osadu wg metody opisanej w rozdziale 4.5. i możliwość taką wykorzystano w etapie II – lab. badań zasadniczych.

Tabela 4.2

		Preparo-		Właściwo	ści fizyko	chemiczne nadźwięka	osadu i ciec awianiem	czy osadowej	przed
Miejsce poboru osadu	Symbol osadu	wanie przed nadź- więka- wia-niem	Stęże- nie suchej masy Co	Stęże- nie suchej masy organ. Coo	ChZTo osadu	CSKnn osadu przed nadźwię- kawia- niem	Ciepło właściwe osadu cwo	ChZTnn cieczy osadowej przed nadźwię- kawianiem	LKTnn cieczy osadowej przed nadźwię- kawianiem
bw	bw	bw	%	%	mg/dm <sup>3</sup>	S	J/kg°C	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	10	11
KOCZ	Z 0.8	Brak	0,8	70	15 890	56	nb	160	80
	Z 1.0	preparo-	1,0	76	18 300	nb	nb	234	
	Z 1.2	wanta	1,2	75	16 800	nb	nb	240	168
life I was	Z I.3		1,3	70	18 750	nb	nb	180	85
Po	Z 2.4	Zagę-	2,4	66	18 280	nb	nb	150	40
osadniku	Z 1.4	szczanie w	1,4	70	19 800	nb	nb	102	27
wtórnym	Z 1.5	urządze-	1,5	70	20 050	40	3443	60	34
-	Z 1.5	laborato-	1,5	71	20 200	42	3443	400	342
-	Z 1.9	ryjnych	1,9	69	27 100	nb	nb	112	nh
	Z 2.5		2,5	67	23 100	33	nb	142	42
	Z 2.5*		2,5	67	23 100	38	nb	271	242

Charakterystyka wyjściowa analizowanych osadów

And Construction

	Z.2.7		2,7	67	25 260	80	3436	223	60
F	7.2.7*		2,7	68	25 400	160	3436	277	160
	7.3.4		3,4	68	23 408	nb	nb	180	150
-	7.3.7		3,7	69	35 500	nb	nb	164	nb
Po	Z	Brak	4,5	67	28 500	32	3346	110	60
ageszcz.	Z 5.0	prepar.	5,0	74	37 600	nb	nb	300	nb
Po	Z 5.3	Zagę-	5,3	66	31 780	81	2936	157	48
osadniku	Z 5.4*	szczanie w urządz.	5,4	66	31 960	97	2936	125	60
VIOTIVIII	7.5.4	T-1	5,4	74	32 100	nb	nb	920	nb
	Z 5.7	prepar.	5,7	69	86 432	67	nb	89	nb
	Z 5.7-	Napowiet.	5,7	69	86 432	65	nb	105	nb
Po	Z 5.7-	Mieszanie	5,7	69	86 432	128	nb	368	nb
agęszcz.	7.5.7*	Brak	5,7	69	86 432	52	nb	169	nb
mecha-	Z 5.7*-	Napowiet.	5,7	69	86 432	47	nb	157	nb
nicznym	Z 5.7*-	Mieszanie	5,7	69	86 432	92	nb	341	nb
z poliele-	7.5.7**	Brak	5,7	69	86 432	31	nb	211	nb
ktrolitem -	Z 5.7**- npw	Napowiet.	5,7	69	86 432	52	nb	229	nb
	7 5 7**-	Mieszanie	57	69	86 432	128	nb	368	nb
	763	Brak	63	69	41 500	nb	nb	219	nb
Do	V 10	Brak	10	70	29 500	nb	nb	208	nb
osadniku	K 1.5	Brak	15	70	34 700	nb	nb	234	nb
obudining	K 2 8	Brak	2.8	71	49 750	nb	nb	264	nb
-	K 3 1	Brak	3.1	71	56 470	16	nb	116	nb
- long her	K 3 1-	Napowiet.	3.1	71	56 470	12	nb	116	nb
1.0	K 3.1-	Mieszanie	3.1	71	56 470	21	nb	112	nb
	K 3.1*	Brak	3.1	71	56 470	20	nb	19	nb
	K 3.1*-	Napowiet.	3,1	71	56 470	16	nb	19	nb
	K 3.1*-	Mieszanie	3,1	71	56 470	32	nb	29	nb
	K 3.1**	Brak	3,1	71	56 470	15	nb	64	nb
Po	K 3.1**	Brak	3,1	71	56 470	10	nb	33	nb
zagęsz-	K	Mieszanie	3.1	71	56 470	22	nb	53	nb
czaczu	K 3.4		3,4	71	55 500	nb	nb	451	nb
mecha-	K 3.5		3,5	70	48 900	nb	nb	111	12
nicznym	K 3.5		3,5	70	48 900	nb	nb	195	nb
z poliele-	K 3.5*		3,5	70	48 900	nb	nb	222	nb
Kuontein	K 3.5**		3,5	70	48 900	nb	nb	248	nb
	K	Brak	3,5	70	48 900	nb	nb	309	nb
	K 3.6	preparo-	3,6	71	51 200	nb	nb	82	71
	K 3.6*	wania	3,6	71	51 200	nb	nb	141	nb
	K 3.6**		3,6	71	51 200	nb	nb	144	nb
	K		3,6	71	51 200	nb	nb	156	nb
	K 3.64		3,6	71	51 200	nb	nb	178	nb
	K 3.65		3,6	71	51 200	nb	nb	254	nb
	K 3 664		3.6	71	51 200	nb	nb	322	nb

cd. tabeli 4.2

cd. tabeli 4.2

V2 d								cu. laucii 4	ł.2
K 3.0	-	3,6	71	51 200	nb	nb	336	nh	
K 3.0"	-	3,6	69	81 000	nb	nb	204	74	
K	_	3,6	69	81 000	nb	nh	236	74	_
K 4.1		4,1	70	50 480	nb	nh	170	74	-
K 4.3		4,3	71	58 400	nh	nh	1/6	19	_
G 3.8		3,8	70	42 340	7	nb	204	nb	4
G 3.8-	Napowiet.	3,8	70	42 340	14	no	/1	nb	-
G 3.8-	Mieszanie	3.8	70	42 340	22	nb	129	nb	
G4.5	Brak	4.5	70	52 140	23	nb	181	nb	
G 4.7	preparo-	47	70	61 500	no	nb	116	nb	
G 6.4	wania	64	71	01 300	nD	nb	129	nb	
G 6.4-	Napowiet	6.4	71	42 340	60	nb	210	nb	1
G 6.4-	Mieszania	64	71	42 340	52	nb	179	nb	1
G64*	Brak	6.4	/1	42 340	280	nb	387	nb	1
G64*.	Nanouviet	0,4	71	42 340	90	nb	211	nb	1
G64.	Mineration	0,4	71	42 340	85	nb	76	nb	1
00.4 -	Mieszanie	0,4	71	42 340	321	nb	181	nh	1

LEGENDA:

ChZTo - ChZT osadu,

ChZTnn - ChZT cieczy osadowej osadu nienadźwiękawianego,

CSKnn - czas ssania kapilarnego osadu nienadźwiękawianego,

LKTnn - stężenie lotnych kwasów tłuszczowych w cieczy osadowej osadu

\* lub\*\* lub\*\*\* oznacza, że dla takiego samego stężenia suchej masy osadu występowały różne wartości ChZTnn. Kolejność symboli zadan

Kolejność symboli nadanych osadom nie zależy od kolejności serii, lecz od stężenia suchej masy i innych właściwości upodabniających bądź różnicujących poszczególne próbki osadów.

### 4.4. Badania technologiczne

Podstawą badań wpływu dezintegracji ultradźwiękowej na pozyskiwanie LKT w procesie fermentacji osadu było określenie efektu dezintegracji bezpośrednio po nadźwiękawianiu. Przyjęto metodę analizy zmian wybranych właściwości osadu i cieczy osadowej, przy czym jako wielkości najbardziej istotne wybrano ChZT substancji rozpuszczonych oraz stężenie LKT w cieczy osadowej. Monitorowano także przebieg trzech pierwszych faz procesu fermentacji: hydrolitycznej, kwaśnej i octanowej, wykorzystując w tym celu oznaczenie zmian stężenia lotnych kwasów tłuszczowych. Badania wykonywano dla osadu oraz cieczy osadowej, przy czym istotny był tutaj sposób przygotowania cieczy osadowej (wg metodyki opisującej wykonanie oznaczeń ChZT i LKT).

W osadzie oznaczano (wg standardowych lub powszechnie stosowanych oznaczeń) suchą pozostałość w rozbiciu na składniki organiczne i mineralne, właściwości filtracyjne testem CSK (czas ssania kapilarnego), wg metodyki opracowanej przez Galle'a i Baskerville'a (1967). Kontrolowano także odczyn i potencjał utleniająco-redukujący – tzw. potencjał "redox", za pomocą miernika uniwersalnego, współpracującego z sondą do mierzenia pH i sondą do mierzenia potencjału "redox". Pomiary wykonywano w trakcie fermentacji próbek osadu (w laboratoryjnych fermentorach). Celem tych pomiarów była kontrola wejścia fermentacji w fazę kwaśną i tym samym niedopuszczenia do przejścia fazy octanowej w metanową (Peddie i in., 1990; Wareham i in., 1994). W cieczy osadowej oznaczono chemiczne zapotrzebowanie na tlen – ChZT metodą dwuchromianową (Hermanowicz i in., 1999). Dla kontroli przebiegu zmian stężenia lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) oznaczano LKT metodą destylacji z parą wodną (PN-75/C-04616).

W celu określenia proporcji trzech kwasów tłuszczowych o najkrótszych łańcuchach (octowego, propionowego i masłowego) oznaczenia wykonano za pomocą chromatografii gazowej.

### Przygotowanie cieczy osadowej do badań

Specjalnego przygotowania oznaczanego medium wymagały oznaczenia ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej oraz stężenia lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) w tej cieczy. Przygotowania cieczy osadowej do badań wykonywano wg metodyki opisanej w literaturze, stosowanej powszechnie przez badaczy podobnych zagadnień (Neis i in., 1997; Tiehm i in., 2001). Pobrany do badań osad poddano wirowaniu, a zdekantowaną ciecz poddano filtracji membranowej. Celem wstępnego przygotowania cieczy było wyeliminowanie substancji stałych w stopniu umożliwiającym monitorowanie przebiegu hydrolizy osadu, tj. przejścia stałej substancji organicznej w substancję rozpuszczoną w cieczy osadowej (pod wpływem ultradźwięków lub innych procesów dezintegracyjnych czy biochemicznych).

W niektórych seriach badań wykonano także oznaczenie ChZT cieczy przefiltrowanej przez sączek jakościowy bibułowy, o średnicy porów ok. 3,0  $\mu$ m. Porównanie wartości ChZT cieczy przefiltrowanej przez sączek jakościowy i cieczy przefiltrowanej przez membranę miało na celu oddzielenie efektu mechanicznego rozdrobnienia cząstek osadu (pod wpływem pola ultradźwiękowego) od ultradźwiękowej hydrolizy (sonolizy). Rozdrobnione mechanicznie cząstki osadu, o średnicach 0,45  $\mu$ m < d < 3,0  $\mu$ m, przenikają przez sączek jakościowy, ale nie przenikają przez membranę. Tym samym wzrost stężenia substancji organicznej (oznaczonej jako ChZT) w cieczy osadowej filtrowanej przez sączek jakościowy świadczy o występowaniu zjawiska ultradźwiękowego dyspergowania (wzrost stężenia frakcji najdrobniejszych cząstek). Zjawisko to pojawia się, zanim energia włożona

w nadźwiękawianie spowoduje hydrolizę, będącą skutkiem rozerwania błon komórkowych mikroorganizmów (Gogate i in., 2001).

Odwirowanie cieczy osadowej prowadzono w laboratoryjnej wirówce SIGMA 3 K30. Osady wirowano z prędkością 20 000 obr/min w czasie 30 minut w temperaturze  $18^{\circ}$ C. Odwirowaną ciecz osadową poddawano filtracji próżniowej (ciśnienie 0,05 - 0,06 MPa) przez membrany o średnicy porów 0,45 µm, przy użyciu filtru firmy Nalgene. Próbki odwirowanej i przefiltrowanej cieczy osadowej przechowywano do czasu wykonania oznaczeń (do 6 godzin od chwili jej pobrania) w termostacie stabilizującym temperaturę 4°C. Próbki przeznaczone do oznaczenia LKT metodą chromatografii gazowej zakwaszano kwasem solnym do pH = 1.

# Oznaczenie lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) w cieczy nadosadowej metodą chromatografii gazowej<sup>1</sup>

Do lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), rozpuszczalnych w wodzie zaliczanych jest sześć pierwszych małocząsteczkowych kwasów alifatycznych, zawierających do sześciu atomów węgla w cząsteczce (rozdział 2). Są to jedyne kwasy, które można destylować pod ciśnieniem atmosferycznym. Mimo wysokich temperatur wrzenia (tab. 4.3) kwasy te mogą być usunięte z roztworu za pomocą destylacji z parą wodną, gdyż mają one wysokie prężności par.

### Wydzielanie i zagęszczanie lotnych kwasów tłuszczowych

Próbkę wody zdekantowaną znad osadu po procesie fermentacji o masie 150,000 g alkalizowano do pH ok. 12 za pomocą stałego wodorotlenku sodu, a następnie oddestylowano z otrzymanego roztworu (zawierającego kwasy tłuszczowe w postaci soli) ok. 90% wody. Otrzymany, zagęszczony roztwór soli sodu kwasów organicznych zakwaszano za pomocą stężonego kwasu siarkowego do pH = 1. Następnie próbkę przenoszono do mniejszego zestawu do destylacji i destylowano ponownie - do sucha. Otrzymany destylat, zawierający lotne kwasy tłuszczowe, ważono, a następnie poddawano analizie chromatograficznej GC (wszystkie próbki) oraz analizie GC-MS (wybrane próbki). Do obu destylacji używano kolb z kolumną Vigreux zabezpieczającą przed przerzucaniem piany i mikrokropelek destylowanej cieczy do destylatu. Opisana powyżej procedura umożliwiała wydzielenie z analizowanych próbek cieczy osadowej osadu po fermentacji, mieszaniny wszystkich lotnych z parą wodną, kwasów tłuszczowych (karboksylowych). Zastosowanie podwójnej destylacji umożliwiło 10-krotne (lub większe) zwiększenie stężeń analizowanych kwasów. Zwiększenie stężeń kwasów oznaczało znaczący wzrost (dziesięciokrotny lub większy) czułości i dokładności oznaczeń chromatograficznych.

101

Próbki destylatów analizowano na stężenie trzech kwasów: octowego, propionowego i masłowego. Analizę wykonano metodą chromatografii gazowej przy użyciu chromatografu gazowego INCO GC-505 (z detektorem płomieniowo-jonizującym FID), zaopatrzonego w kolumnę kapilarną Q-plot (firmy Restek) o długości 15 m i średnicy 0,31 mm. Gazem nośnym był argon (50 cm<sup>3</sup>/min) - podział strumienia 1:15, natomiast gazami pomocniczymi wodór (40 cm<sup>3</sup>/min) oraz powietrze (ok. 200 cm<sup>3</sup>/min). Rozdział analizowanej mieszaniny prowadzono w temperaturze 210°C (przy czym temperatury detektora i iniektora wynosiły odpowiednio 180 i 200°C). Analizowaną próbkę destylatu wprowadzono do komory iniekcyjnej chromatografu strzykawką o pojemności 10 µdm3, dozując każdorazowo 3 µdm3 analizowanej próbki. Każdą próbkę analizowano dwukrotnie, a wynik uśredniano. Do oznaczenia stężeń poszczególnych składników (kwasów: octowego, propionowego i masłowego) stosowano metodę wzorca zewnętrznego, wprowadzając każdego dnia specjalnie przygotowaną mieszaninę wzorcową: zawierającą oznaczane składniki, o stężeniach zbliżonych do uzyskiwanych w analizowanych próbkach. Błąd względny analizy wynosił około 5% i był głównie wynikiem ograniczonej precyzji (powtarzalności) dozowania przy użyciu strzykawki. W oznaczaniu składników o bardzo małych stężeniach (w pobliżu progu wykrywalności składników) błąd względny był znacznie większy (10-15%).

Tabela 4.3

### Charakterystyka wybranych rozpuszczalnych produktów kwaśnej fazy fementacji

KWAS	Liczba atomów węgla	Masa molowa	Gęstość względna	ChZT	Temperatura wrzenia-T <sub>w</sub>
Jednostka		(g/mol)		(gO <sub>2</sub> /mol)	_(°C)
Octowy	2	60,05	1,049	64	118,1
Propionowy	3	74,08	0,991	112	141,0
n-masłowy	4	88,11	0,958	160	163,5
izomasłowy	4	88,11	0,958	160	154,5
n-walerianowy	5	102,13	0,938	208	187,0
izo-walerianowy	5	10213	0,938	208	187,0
metyloetylo-octowy	5	102,13	0,938	208	187,0

### 4.5. Wstępne mechaniczne preparowanie osadu przed dezintegracją ultradźwiękową

Ośrodkiem nadźwiękawianym był zawsze osad nadmierny, o różnym stężeniu suchej masy i właściwościach fizykochemicznych (wynikających z pochodzenia osadu i technologii jego zagęszczania), które determinowały podatność osadu na dezintegrację ultradźwiękową.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Badania te zostały wykonane w Instytucie Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach, pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Stanisława Krompca.

Charakterystykę osadów poddawanych nadźwiękawianiu podano w rozdziale 4.3. Część badań dezintegracji ultradźwiękowej wykonano na osadach, których początkowe właściwości modyfikowano wprowadzając preparowanie mechaniczne poprzedzające nadźwiękawianie.

Celem wstępnego preparowania osadu nadmiernego przed nadźwiękawianiem była modyfikacja parametrów osadu, a zwłaszcza struktury cząstek osadu. Zastosowano mieszanie osadu dwoma metodami: za pomocą mieszadła łopatkowego o osi pionowej lub za pomocą sprężonego powietrza. Założono, że wstępne rozdrobnienie cząstek i wprowadzenie pęcherzyków gazu rozrywających ciągłość fazy ciekłej wspomaga występowanie kawitacji ultradźwiękowej (Śliwiński, 2001), co spowoduje wzrost korzystnych efektów dezintegracji (Zielewicz- Madej i Sorys, 2006). Mieszanie próbek osadu za pomocą mieszadła łopatkowego polegało na krótkim (t<sub>msz</sub> = 5 min) mieszaniu, z prędkością 1450 obr/min. Mieszadło o osi pionowej i średnicy łopatek 3,5 cm było zanurzone w cylindrycznym szklanym naczyniu (o średnicy 11,5 cm i objętości czynnej V<sub>msz</sub> = 1,0 dm<sup>3</sup>) na głębokość h<sub>msz</sub> stanowiącą 0,8 wysokości napełnienia naczynia - h<sub>msz</sub> = 10 cm. Wyniki badań z zastosowaniem wstępnego mieszania mechanicznego próbek opatrzono dodatkowym indeksem -,,msz".

Mieszanie sprężonym powietrzem polegało na drobnopęcherzykowym napowietrzaniu próbki osadu (o objętości  $V_{npw} = 1,0 \text{ dm}^3$ ), z intensywnością 6 dm<sup>3</sup> powietrza/min, za pomocą laboratoryjnego dysku ceramicznego, w czasie  $t_{npw} = 60 \text{ min}$  (w naczyniu o ww. parametrach). Wyniki badań z zastosowaniem wstępnego napowietrzania próbek opatrzono dodatkowym indeksem - "**npw**".

Wpływ wstępnego preparowania na zmiany właściwości fazy stałej i ciekłej osadu monitorowano przez oddzielenie dezintegracji powodującej rozdrobnienie cząstek osadów od dezintegracji niszczącej komórki mikroorganizmów i uwalniającej rozpuszczalne produkty rozpadu do cieczy osadowej. Rozdzielenie tych procesów oparto na pomiarze stężenia substancji oznaczonych jako ChZT cieczy osadowej filtrowanej przez sączek jakościowy lub membranę, wg metodyki zawartej w rozdziale 4.4.

W końcowej fazie pracy wykonano jako jednoseryjne, dodatkowe, badanie wielkości cząstek w urządzeniu z wykorzystaniem laserowego miernika wielkości cząstek (w zakresie 0,2 – 2000 µm) Malvern Mastersizer 2000, firmy Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK, zgodnie z warunkami normy ISO 13320-1.

Zagadnienie wpływu wielkości cząstek i innych wielkości powiązanych z właściwościami reologicznymi osadów na efekty dezintegracji ultradźwiękowej stanowią obecnie przedmiot badań realizowanych w Instytucie Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej przez doktoranta mgr. inż. Piotra Sorysa (w ramach projektu badawczego nr N20704431/2091 pt. "Wpływ właściwości reologicznych i fizykochemicznych osadu nadmiernego na skuteczność dezintegracji ultradźwiękowej").

### 5. WYNIKI BADAŃ

# 5.1. Definicje wielkości opisujących zjawiska związane z dezintegracją ultradźwiękową osadów ściekowych

Ogromna liczba wielkości, od których zależeć będą zarówno bezpośrednie efekty dezintegracji ultradźwiękowej, jak też rodzaj i wartość uzyskiwanych efektów technologicznych stworzyły potrzebę ich pogrupowania, a następnie rozpatrywania, która z nich będzie wykazywała istotny wpływ na osiąganie pożądanego efektu technologicznego. Wyodrębniono trzy podstawowe grupy wielkości decydujących o bezpośrednim efekcie dezintegracji (rys. 5.1), mianowicie:

- charakterystyki emisji ultradźwiękowej, specyficzne dla stosowanego dezintegratora: moc generatora - PG, gęstość mocy w odniesieniu do pola emitera - IE i pola przekroju komory dezintegracji - ID, czas nadźwiękawiania - tND, częstotliwość - f;
- elementy charakteryzujące geometrię obszaru nadźwiękawianego: objętość obszaru- VD, pole powierzchni emitera AE i komory AD (także średnica dD w odniesieniu do komór o przekroju kołowym), zanurzenie emitera pod zwierciadłem osadu h i jego położenie względem dna komory h1 oraz proporcja h/h1, a także grubość warstwy osadu nadźwiękawianego hE (która to wielkość w zależności od konstrukcji dezintegratora może też odpowiadać wartości h lub h1);
- wybrane wielkości charakteryzujące właściwości osadu przed nadźwiękawianiem: stężenie suchej masy(sm) osadu - Co, udział suchej masy substancji organicznych (smo) w suchej masie osadu Coo, ChZT osadu - ChZTo, ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej - ChZTnn, ChZT cieczy osadowej po filtracji przez sączek jakościowy - ChZTnn(s), stężenie lotnych kwasów tłuszczowych w cieczy osadowej -LKTnn oraz właściwości filtracyjne osadu mierzone testem CSK - CSKnn.

Zmiany właściwości osadu i cieczy osadowej w przebiegu oddziaływania pola ultradźwiękowego stanowiły podstawę oceny skuteczności procesu dezintegracji. Wprowadzenie pomiaru CSK osadu i ChZT(s) cieczy osadowej sączonej przez sączek jakościowy (ChZTnn(s) cieczy osadowej przed nadźwiękowieniem oraz ChZTnd(s) cieczy osadowej po nadźwiękowieniu) pozwoliło, zdaniem autorki, na monitorowanie procesu dyspergowania cząstek osadu. Analizy te zastępują czasochłonne (za pomocą mikroskopu optycznego), a także trudno dostępne (za pomocą mikroskopu laserowego) badania mikroskopowe tego procesu. Powiązania matematyczno - fizyczne pomiędzy wielkościami charakteryzującymi dezintegrator i obszar nadźwiękawiania pozwoliły na wprowadzenie kolejnych wskaźników, podkreślających związek efektów nadźwiękawiania z wielkością emisji ultradźwiękowej, odniesionej do mocy znamionowej generatora zasilającego przetwornik elektroakustyczny - PG. Określano ilość energii włożonej w układ - EG, gęstość energii - WG oraz jej dawkę w odniesieniu do pola emitera - DGE i pola komory nadźwiękawiania DGD (rys. 5.1). Wymienione wielkości zostały także zmierzone w polu akustycznym (metoda kalorymetryczna, rozdział 4.2), jako odpowiednio PA, EA, WA, DAE, DAD, charakteryzując wytworzone pole akustyczne. Szczegółowy opis i definicje wszystkich parametrów oraz wskaźników oceny procesu dezintegracji ultradźwiękowej podano w tabeli 5.1.

Efekty uzyskiwane w przebiegu badań dezintegracji ultradźwiękowej podzielono na trzy grupy:

Pierwszą grupę efektów dezintegracji ultradźwiękowej stanowiły zmiany struktury i właściwości fizykochemicznych osadu oraz cieczy osadowej, uzyskiwane bezpośrednio po nadźwiękowieniu, w wyniku dezintegrującego oddziaływania pola ultradźwiękowego na osad nadmierny, nazwane przez autorkę efektami bezpośrednimi dezintegracji. Wykazanie zależności tych efektów od warunków prowadzenia procesu jest jednym z zasadniczych zadań pracy. Warunki i charakterystyki prowadzenia procesu nadźwiękawiania były odnoszone do następujących efektów:

- mechaniczne rozdrobnienie cząstek fazy stałej osadu, które było obserwowane na podstawie różnic między wartościami ChZT cieczy osadowej po filtracji przez sączek jakościowy – ChZTnd(s), (bibuła filtracyjna o porach ~ 3µm), a wartościami ChZT cieczy osadowej po filtracji przez membranę o porach 0,45µm - ChZTnd. Badano także zmiany właściwości filtracyjych osadu, które w sposób pośredni są powiązane z dyspersją fazy stałej osadu (Guan i in., 2003), za pomocą testu CSK, stosując jako wskaźniki CSKnd i ACSKnd oraz wskaźnik zmian właściwości filtracyjnych - kd3 (definicje ww. wskaźników podano w tabeli 5.1);
- *hydroliza ultradźwiękowa sonoliza*, będąca przede wszystkim skutkiem rozerwania błon komórkowych mikroorganizmów i uwolnienia substancji organicznej do fazy ciekłej osadu (liza komórek mikroorganizmów), która była monitorowana jako wzrost ChZT cieczy osadowej po filtracji przez membranę o porach 0,45 μm i oznaczana wskaźnikami ChZTnd, Δ ChZTnd oraz wskaźnikiem efektów sonolizy kd1 (definicje ww. wskaźników podano w tabeli 5.1).

Wiadomo, że w osadach nadźwiękawianych, oprócz wymienionych wyżej efektów dezintegracji, zachodzi także wiele różnorodnych reakcji sonochemicznych, powodujących m.in. zmiany  $\zeta$  – potencjału (Zielewicz, 1984; Bień i in., 1988), odgazowanie, zmiany

stężenia niektórych substancji rozpuszczonych itp. (Elpiner, 1968; Śliwiński, 2001). W odniesieniu do reakcji sonochemicznych, których ilość i jakość trudno jest przewidzieć, każdy z badaczy monitoruje efekt, którym jest zainteresowany. Ze względu na to, że cel badań dotyczył wpływu nadźwiękawiania na wytwarzanie LKT z osadu nadmiernego, wykonywano również badania stężenia LKT bezpośrednio po nadźwiękowieniu. Ponieważ obserwowano wzrost stężenia LKT, więc występujące zjawisko sonochemicznego rozkładu części zhydrolizowanej substancji organicznej (oznaczanej jako ChZTnd) do lotnych kwasów tłuszczowych, oznaczanych jako LKTnd i ALKTnd, zdefiniowano jako sonoacydyfikację. Pojęcie sonoacydyfikacji oraz wskaźnik efektów sonoacydyfikacji - kd2 zostały wprowadzone przez autorkę rozprawy na użytek wyodrębnienia ze zjawiska sonolizy. Sonoacydyfikacja, która jest kolejnym istotnym efektem analizowanym w grupie bezpośrednich efektów dezintegracji ultradźwiękowej, została szerzej omówiona w dyskusji wyników badań (rozdział 6).

Drugą grupą efektów dezintegracji ultradźwiękowej, podlegających ocenie w trakcie badań, były efekty wtórne zachodzące w osadach nadźwiękowionych, a następnie poddane procesom biochemicznym w fermentorach o pełnym wymieszaniu. Zostały one nazwane przez autorkę efektami technologicznymi dezintegracji. Intensyfikacji efektów technologicznych oczekiwano jako skutków wstępnego nadźwiękawiania. Wskaźniki oceny jakościowej i ilościowej intensyfikacji procesu technologicznego, np. procesu fermentacji, będą zatem ściśle powiązane z rodzajem oczekiwanego efektu (rys. 5.1).

W badaniach własnych skoncentrowano się na przebiegu zmian hydrolizy i acydyfikacji do wystąpienia fazy octanogennej fermentacji. W przebiegu fermentacji określano maksymalne stężenia LKT, występujące w fazie octanogennej, jako LKT(t)nd, odpowiadające im wartości ChZT, jako ChZT(t)nd, oraz czas fermentacji – tf(LKT), po którym te wartości wystąpiły. Określono także wpływ parametrów nadźwiękawiania na zmiany proporcji wyodrębnionych kwasów organicznych: octowego (OCT), propionowego (PROP) i masłowego (MASŁ) do całości pozyskanego LKT (definicje wskaźników efektów technologicznych dezintegracji podano w tabeli 5.1).

106



Rys. 5.1. Schemat grupowania charakterystyk i efektów procesu dezintegracji ultradźwiękowej Fig. 5.1. Schematic of characteristics grouping and effects of ultrasonic disintegration

Wskaźniki zużycia energii w procesie dezintegracji stanowiły trzecią grupę analizowanych wskaźników dezintegracji. Zdecydowano o zastosowaniu wskaźników zużycia energii, ponieważ zagadnienie energochłonności procesu dezintegracji i wskaźników ją opisujących jest często podnoszone w dyskusjach nad wyborem odpowiednio skutecznej, ale również taniej metody dezintegracji (Weemaes i Verstraete, 1998; Mues, 1998). Dotychczas dyskusje dotyczyły przede wszystkim dezintegracji osadu przed fermentacją metanową, dla której odniesieniem jest wzrost objętości biogazu pozyskanego dzięki dezintegracji, a w związku z tym możliwość odzyskania energii wydatkowanej na dezintegrację w wyniku spalania biogazu. Obserwowane zmiany zachodzące w osadach związane były z wydatkowaniem energii dla osiągnięcia konkretnego efektu bezpośredniego i technologicznego dezintegracji. Energię tę oznaczano w odniesieniu do jednostki objętości dezintegrowanego osadu - EG(m<sup>3</sup>) (wskaźnik ten liczbowo odpowiada wcześniej opisanej wielkości dla pola ultradźwiękowego gęstości energii WG) oraz do jego suchej masy, jako tzw. *energię właściwą* - EG(kg). Określano także wskaźniki wydatkowanej energii w odniesieniu do wielkości przyrostu oczekiwanego produktu. W odniesieniu do przyrostu ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej po dezintegracji (ΔChZTnd) określano *wskaźnik energii lizy (sonolizy)* -EGL (kWh/kgΔChZTnd); w odniesieniu do wzrostu rozdrobnienia cząstek osadu, mierzonego przyrostem ChZT cieczy sączonej przez sączek jakościowy (ΔChZTnd(s)), określano *wskaźnik energii dyspergowania* - EGD (kWh/ΔChZTnd(s)), natomiast dla pozyskanego przyrostu LKT w fazie octanogennnej, czyli ΔLKT(t)nd, określano *wskaźnikć* energii acydyfikacji - EGA (kWh/kgΔLKT(t)nd) (definicje wskaźników efektów energetycznych dezintegracji podano w tabeli 5.1).

### Definicje wskaźników zastosowanych do oceny procesu dezintegracji ultradźwiękowej

### Wskaźniki bezpośrednich efektów dezintegracji

Stosowane przez badaczy procesu dezintegracji osadów wskaźniki dezintegracji bazują przede wszystkim na określaniu różnicy stężeń substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej przed i po dezintegracji. Oprócz wskaźników zaczerpniętych z literatury, scharakteryzowanych w rozdziale 1.2, w badaniach własnych opracowano wiele wskaźników, opisujących procesy dezintegracji i fermentacji w powiązaniu z charakterystyką emisji ultradźwięków. Charakterystyki i wskaźniki dezintegracji ultradźwiękowej zostały zdefiniowane i podane w tabeli 5.1.

Pierwszym z zaproponowanych wskaźników jest wskaźnik efektu sonolizy komórek mikroorganizmów - kd1, definiowany jako krotność przyrostu ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu po nadźwiękowieniu, w odniesieniu do ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu nienadźwiękowionego (Zielewicz-Madej, 2002, 2003, 2005):

#### kd1 = ChZTnd/ChZTnn

(5.1)

### gdzie:

kd1 - wskaźnik efektu sonolizy komórek, (bw),

ChZTnn - ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu nienadźwiękowionego dla cieczy wirowanej i filtrowanej przez membranę 0,45µm, (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>),

108

ChZTnd - ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu nadźwiękowionego dla cieczy wirowanej i filtrowanej przez membranę 0,45µm, (mg O2/dm3).

Określano także wzrost ΔChZTnd (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>), substancji rozpuszczonych uzyskany wskutek dezintegracji ultradźwiękowej osadu:

$$\Delta ChZ Ind = ChZTnd - ChZTnn$$
 (5.2)

Celem odróżnienia efektu mechanicznej dyspersji w polu ultradźwiękowym od efektu lizy posłużono się wskaźnikiem, którego wartości były odnoszone do ChZT cieczy osadowej odwirowanej i sączonej przez sączek jakościowy (zamiast przez membranę 0,45 µm jak w oznaczeniu standardowym ChZT substancji rozpuszczonych); jest to wskażnik mechanicznej dyspersji cząstek - kd1(s):

kd1(s) = ChZTnd(s)/ChZTnn(s)

- wskaźnik mechanicznej dyspersji cząstek osadu, (bw), kd1(s)

ChZTnn(s) - ChZT cieczy osadowej osadu nienadźwiękowionego dla cieczy wirowanej i sączonej przez sączek jakościowy, (mg O2/dm3), ChZTnd(s) - ChZT cieczy osadowej osadu nadźwiękowionego dla cieczy wirowanej

i sączonej przez sączek jakościowy, (mg O2/dm3).

W prowadzonych badaniach pożądanym efektem pierwotnym była dezintegracja osadu wtórnego, po której oczekiwano dyspersji fazy stałej osadu i zniszczenia błon komórkowych mikroorganizmów. Oczekiwano także skutków technologicznych dezintegracji w postaci intensyfikacji rozkładu substancji organicznej do lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), czyli ultradźwiękowego wspomagania fazy acido- i octanogennej fermentacji. W odniesieniu do analizowanego zagadnienia produktem pożądanym są lotne kwasy tłuszczowe, dlatego wprowadzono wskaźnik bezwzględnego przyrostu LKT jako ALKTnd, umożliwiający ocenę efektu dezintegracji na podstawie różnicy ALKTnd CH<sub>3</sub>COOH/ dm<sup>3</sup>), pomiędzy stężeniem w osadach (mg nadźwiękawianych i nienadźwiękawianych:

 $\Delta LKTnd = LKTnd - LKTnn$ Określono także krotność wzrostu LKT bezpośrednio po nadźwiękowieniu, wyrażoną wskaźnikiem efektu sonoacidogenezy - kd2:

gdzie:

gdzie:

ko	2 = LK	Tnd/LKTm
K	$\mathbf{Z} = \mathbf{L}\mathbf{K}$	Ind/LKTm

(5.3)

gdzie:

kd2 - wskaźnik efektu sonoacidogenezy, (bw),

LKTnn -LKT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu nienadźwiękowionego dla cieczy wirowanej i filtrowanej przez membranę 0,45µm, (mg CH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>), LKTnd - LKT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu nadźwiękowionego dla cieczy wirowanej i filtrowanej przez membranę 0,45µm, (CH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>).

Stopień rozdrobnienia fazy stałej osadu można również oceniać badając zmiany podatności osadu dezintegrowanego na zdolność oddawania wody mierzoną testem filtracyjności CSK (s) (czas ssania kapilarnego). Odwadnialność osadu pogarsza się m.in. ze wzrostem stopnia dyspersji fazy stałej (Guan i in., 2003) zatem zmniejszenie się wielkości cząstek po dezintegracji skutkuje wzrostem CSK (Fukas-Płonka i Zielewicz-Madej, 1999; Zielewicz-Madej i Fukas-Płonka, 2001, 2003; Chu i in., 2001). Do oceny zmian właściwości osadu wskutek dyspergującego, mechanicznego oddziaływania ultradźwięków wprowadzono zatem wskaźnik, określający krotność wzrostu CSK osadu nadźwiękowionego w odniesieniu do osadu nienadźwiękowionego jako wskaźnik zmian właściwości filtracyjnych - kd3:

### kd3 = CSKnd/CSKnn

kd3 - wskaźnik zmian właściwości filtracyjnych, (bw), CSKnn - czas ssania kapilarnego osadu nienadźwiękowionego, (s), CSKnd - czas ssania kapilarnego osadu nadźwiękowionego, (s).

Stwierdzono, że nadźwiękawianie osadu powoduje nie tylko zmiany stężenia substancji rozpuszczonych w cieczy, oznaczane jako ChZTnd, ale także zmiany stężenia LKT jako LKTnd. Powstała zatem potrzeba oceny i analizy tego zjawiska. Zmiany wartości stopnia acydyfikacji cieczy osadowej (stopnia rozkładu zhydrolizowanej substancji organicznej ChZT do prostych kwasów organicznych w osadach LKT) pomiędzy osadem nienadźwiekowionym a nadźwiękowionym przyjęto jako jedno z kryterium oceny efektu dezintegracji. Stopień acydyfikacji cieczy osadowej osadu nienadźwiękowionego – nAnn. (%) oraz stopień acydyfikacji cieczy osadowej osadu nadźwiękowionego - nAnd, (%) definiowano za pomocą wzorów:

$\eta Ann = (LKTnn/ChZTnn) \cdot 100$	(5.7)
$\eta$ And =(LKTnd/ChZTnd)·100	(5.8)

(5.6)

Występowanie zmian acydyfikacji w osadach bezpośrednio po nadźwiękowieniu, a także w kolejnym stadium pozyskiwania LKT stanowi jedno z istotnych zagadnień tej rozprawy.

### Wskaźniki technologiczne efektów dezintegracji

Mając na uwadze pożądany efekt technologiczny, należało również ocenić zmiany przyrostu ChZT i LKT uzyskane wskutek fermentacji osadu nadźwiękowionego i fermentacji osadu nienadźwiękowionego, występujące odpowiednio po czasie tf(LKT)nd (d) lub tf(LKT)nn (d). Czasy te odpowiadają występowaniu maksymalnego stężenia LKT w fazie octanogennej fermentacji osadu nadźwiekowionego - tf(LKT)nd lub nienadźwiekowionego -

tf(LKT)nn. Efekt technologiczny dezintegracji oceniano za pomocą odpowiednio zdefiniowanych wskaźników technologicznych efektów dezintegracji (Zielewicz-Madej, 2004). Wskaźnik hydrolizy substancji organicznej osadu fermentowanego - k(t)1(%), wyrażony wzorem 5.9, określa, ile razy stężenie substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej (wyrażone jako ChZTnd(t) cieczy osadowej) osadu wstępnie nadźwiękowionego i fermentowanego, jeżeli oznaczenie ChZT zostanie wykonane w próbkach osadu pobranych odpowiednio po czasie tf(LKT)nd lub tf(LKT)nn (d). Wskaźnik acidogenezy osadu fermentowanego - k(t)2(%), wyrażony wzorem (5.10), określa, ile razy stężenie lotnych kwasów tłuszczowych w cieczy osadowej osadu wstępnie nadźwiękowionego i fermentowanego i stężenia LKT w cieczy osadu nienadźwiękowionego i fermentowanego, jeżeli oznaczenie LKT zostanie wykonane w próbkach osadu pobranych odpowiednio the stężenia LKT w cieczy osadu nienadźwiękowionego i fermentowanego, jeżeli oznaczenie LKT zostanie wykonane w próbkach osadu pobranych wzorem (5.10), leterej osadu nienadźwiękowionego i fermentowanego i stężenia LKT w cieczy osadu nienadźwiękowionego i fermentowanego, jeżeli oznaczenie LKT zostanie wykonane w próbkach osadu pobranych odpowiednio po czasie tf(LKT)nd lub tf(LKT)nt w próbkach osadu pobranych odpowiednio po czasie tf(LKT)nt lub

(5.9)
(5.10)

### gdzie:

k(t)1 - wskaźnik hydrolizy substancji organicznej osadu fermentowanego, (%),

k(t)2 - wskaźnik acidogenezy osadu fermentowanego, (%),

ChZT(t)nn - maksymalne ChZT cieczy osadowej osadu nienadźwiękowionego w fazie octanogennej, (mg O<sub>2</sub>/ dm<sup>3</sup>),

ChZT(t)nd - maksymalne ChZT cieczy osadowej osadu nadźwiękowionego w fazie octanogennej, (mg O<sub>2</sub>/ dm<sup>3</sup>),

LKT(t)nn - maksymalne stężenie LKT w cieczy osadowej osadu nienadźwiękowionego w fazie octanogennej, odpowiednio dla czasu fermentacji tf(LKT)nn, (mg CH<sub>3</sub>COOH / dm<sup>3</sup>), LKT(t)nd - maksymalne stężenie LKT w cieczy osadowej osadu nadźwiękowionegow fazie octanogenej, odpowiednio dla czasu fermentacji tf(LKT)nd, (mg CH<sub>3</sub>COOH/ dm<sup>3</sup>).

Ponadto zaproponowano wskaźnik bezwzględnego wzrostu LKT osadu fermentowanego -  $\Delta$ LKT(t)nd (mg CH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>), określający różnicę między stężeniem LKT w cieczy osadowej osadu nadźwiękowionego i fermentowanego a osadu nienadźwiękowionego fermentowanego, wyrażony za pomocą wzoru (5.11) oraz wskaźnik całkowitego bezwzględnego wzrostu LKT osadu fermentowanego -  $\Delta$ LKT(t) (mg CH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>), wyrażony wzorem (5.12) i określający całkowity przyrost LKT w wyniku nadźwiękawiania i fermentacji:

LKT(t)nd = LKT(t)nd - LKT(t)nn	(5.11)
$\Delta LKT(t) = LKT(t)nd - LKTnn$	(5.12)

Porównując kolejne zaproponowane wskaźniki, opisujące rozkład organicznych substancji rozpuszczonych wchodzących w skład ChZT do LKT dla osadu poddawanego i niepoddawanego nadźwiekawianiu, uzyskuje się informację o wpływie dezintegracji ultradźwiękowej na stopień przemiany rozpuszczonych związków organicznych w lotne kwasy tłuszczowe w procesie fermentacji, czyli stopień acydyfikacji odniesiony do różnych stadium procesu. Przez analogię do równań (5.5) i (5.6) utworzono następujące wskaźniki: stopień acydyfikacji dla fermentacji osadu nienadźwiękowionego - ηA(t)nn (bw), wyrażony za pomocą wzoru (5.13) oraz stopień acydyfikacji dla fermentacji osadu nadźwiękowionego - ηA(t)nd (bw), wyrażony za pomocą wzoru (5.14):

> $\eta A(t)nn = (LKT(t)nn/ChZT(t)nn) \cdot 100$  (5.13)  $\eta A(t)nd = (LKT(t)nd/ChZT(t)nd) \cdot 100$  (5.14)

Zgodnie ze wzorem stechiometrycznym teoretyczne ChZT lotnych kwasów tłuszczowych w przeliczeniu na kwas octowy wynosi 1065 mg O<sub>2</sub>/gCH<sub>3</sub>COOH. Współczynnik przeliczeniowy z ChZT obliczeniowego na praktycznie oznaczany wg Buraczewskiego (1994) wynosi 0,935, można zatem przyjąć, że 1g LKT = 0,996 g ChZT, czyli ~ 1g ChZT. Zdefiniowane powyżej wskaźniki acydyfikacji określają więc, jaką część ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej stanowi ChZT, najprostszych, łatwo przyswajalnych przez mikroorganizmy związków węgla oznaczanych jako LKT.

Dla oceny efektów dezintegracji istotny jest także stopień transformacji k(t)TRANS, (%), to znaczy transformacji łatwo rozkładalnych substancji organicznych, pozyskanych wskutek nadźwiękawiania, oznaczonych jako  $\Delta$ ChZTnd, w sumaryczny przyrost lotnych kwasów tłuszczowych po fermentacji octanogennej osadu nadźwiękowionego - $\Delta$ LKT(t). Udział (procentowy) ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej, które uzyskano dzięki sonolizie, w całości przyrostu LKT po dezintegracji i octanogenezie wyrażono za pomocą równania (5.15) (Zielewicz-Madej, 2004):

k(t)TRANS = ( $\Delta$ ChZTnd/ $\Delta$ LKT(t))·100

(5.15)

(5.16)

Wzrost stężenia LKT uzyskany bezpośrednio po dezintegracji ( $\Delta$ LKTnd), jako efekt acidogenezy sonochemicznej (*sonoacydyfikacji*), stanowi także część stężenia LKT pozyskanego w fazie octanogenezy osadu nadźwiękowionego jako  $\Delta$ LKT(t). Kolejny wprowadzony wskaźnik, czyli *stopień sonoacydyfikacji* -k(t)LKT(%) wg wzoru (5.16), określa, jaki jest procentowy udział  $\Delta$  LKTnd w całości pozyskanego  $\Delta$ LKT(t):

### $k(t)LKT = (\Delta LKTnd/\Delta LKT(t)) 100$

W procesie biologicznego usuwania związków biogennych najlepiej przyswajalnym źródłem węgla organicznego jest kwas octowy - (OCT), a następnie propionowy - (PROP) i masłowy - (MASŁ) (rozdział 2). Dlatego zdecydowano się także określić, w jakim stopniu dezintegracja ultradźwiękowa wpływa na zmiany stężenia wymienionych kwasów,

a szczególnie kwasu octowego oraz ich wzajemne proporcje i udział w całości wytworzonego LKT. Wskaźniki odniesione do tego zagadnienia zdefiniowano jako: stopień udziału n3LKT (%) trzech ww. kwasów w całości LKT wyrażony za pomoca wzoru (5.17);

$$n3LKT = (\sum 3LKT(t)nd/LKT(t)nd) \cdot 100$$
(5.17)

stopień udziału kwasu octowego - nOCT(3) (%) w sumie trzech kwasów wyrażony za pomoca wzoru (5.18):

$$nOCT(3) = (OCT(t)nd/\sum 3LKT(t)nd) \cdot 100$$
(5.18)

oraz stopień udziału kwasu octowego - nOCT (%) w całkowitym przyroście LKT po naźwiękowieniu i fermentacji wyrażony za pomocą wzoru (5.19):

#### $nOCT = (OCT(t)nd/\Delta LKT(t)) \cdot 100$ (5.19)

gdzie:

 $\sum 3LKT(t) = OCT(t) + PROP(t) + MASL(t) - sumaryczne steżenie trzech kwasów;$ octowego, propionowego i masłowego (w przeliczeniu na kwas octowy), po fermentacji osadu nadźwiękowionego, (mg CH<sub>3</sub>COOH / dm<sup>3</sup>),

OCT(t)nd - steżenie kwasu octowego po fermentacji osadu nadźwiekowionego, (mg CH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>),

PROP(t)nd - stężenie kwasu propionowego po fermentacji osadu nadźwiękowionego, (mg CH<sub>3</sub>COOH/ dm<sup>3</sup>).

MASL(t)nd - stężenie kwasu masłowego po fermentacji osadu nadźwiekowionego,  $(mg CH_3COOH / dm^3).$ 

### Wskaźniki energetyczne dezintegracji dla jej bezpośrednich i technologicznych efektów

W warunkach prowadzenia procesu dezintegracji uwzględniono wpływ wielkości, takich jak: czas trwania dezintegracji (tND), częstotliwość (f) i nateżenie (IGE) fali ultradźwiękowej, proporcji geometrycznych w obszarze nadźwiękawiania (AE/AD, dD, h, h1, h/h1, hE itp.), mocy (PG) oraz zróżnicowania charakterystyk wyjściowych osadu o różnym pochodzeniu i różnym sposobie kondycjonowania wstępnego (ChZTo, CSKo, ChZTnn, Co itp.) (rys. 5.1). Uwzględniono także zwiazane z tymi wielkościami wskaźniki energetyczne odniesione do mocy generatora PG zasilajacego przetworniki ultradźwiekowe:

- EG(m<sup>3</sup>) zużycie energii na jednostkę objętości, odpowiadające liczbowo gestości energii WG.  $(kWh/m^3)$ .
- EG(kg) zużycie energii na jednostkę suchej masy osadu, czyli energia właściwa, (kWh/kgsm),
- EGL zużycie energii na jednostkę ΔChZTnd pozyskanego wskutek dezintegracji UD zdefiniowana przez autorkę jako energia sonolizy komórek (w odróżnieniu od energii potrzebnej na dyspergowanie kłaczków osadu), (kWh/kgAChZTnd),

- EGD zużycie energii na jednostkę ΔChZTnd(s) pozyskanego wskutek dezintegracji, zdefiniowana przez autorkę jako energia dyspergowania, (kWh/kg∆ChZTnd(s)),
- EGA zużycie energii na jednostkę ΔLKT (t) pozyskanego wskutek dezintegracji

i fermentacji, zdefiniowana przez autorkę jako energia acydyfikacji, (kWh/ kg\LKT(t)). Podobne wskaźniki, tj.: EA(m3), EA(kg), EAL, EAD, EAA, odniesiono także do zmierzonej metodą kalorymetryczną (rozdział 4.2) energii akustycznej pola ultradźwiękowego EA. Z uwagi na to, iż nie wszystkie zdefiniowane parametry wielkości i wskaźniki zachodzących procesów znalazły równoczesne zastosowanie we wszystkich etapach badań i seriach badawczych, pełny ich zakres podano w tabeli 5.1.

#### Tabela 5.1

- Ladamuch procesow

Vielkości i wskażnik	zastosowane do	charakteryzowania	Dauanyen procesow	
T IGHTODOL & TTOTOL				

Grupa	Sumbol/w/zór	Iednostka	Opis (definicja) wskaźnika
wskaźników	Symbol/w201	Jeditostitu	
	Co	%	stężenie suchej masy osadu (s.m.)
	Coo	%	stężenie suchej masy organicznej osadu (s.m.o.)
	ChZTo	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	ChZT całkowite osadu
and the by	ChZTnn	mg O <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup>	ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu nienadźwiękowionego (po filtracji przez membranę 0,45µm)
Charaktery- styka osadu	ChZTnn(s)	mg/dm <sup>3</sup>	ChZT cieczy sączonej osadu nienadźwiękowionego (ChZT substancji rozpuszczonych i zawiesin o dyspersjii d < 3 μm)
osadowej przed	knn = ChZTnn/ ChZTnn(s)	%	udział ChZT substancji rozpuszczonych w ChZT cieczy osadowej sączonej osadu nienadźwiękowionego
nadźwięka- wianiem	ChZTnn(s)- ChZTnn	mg $O_2/dm^3$	ChZT zawiesin o dyspersji 3,0 - 0,45 µm w cieczy osadowej osadu nienadźwiekowionego
	LKTnn	mg CH <sub>3</sub> COOH/ dm <sup>3</sup>	LKT w cieczy osadowej osadu nienadźwiękowionego
	ηAnn = LKTnn/ ChZTnn	%	stopień acydyfikacji początkowej cieczy osadowej osadu nienadźwiękowionego
)	CSKnn	S	CSK osadu nienadźwiękowionego
	Grupa wskaźników Charaktery- styka osadu i cieczy osadowej przed nadźwięka- wianiem	Grupa wskaźnikówSymbol/wzórGrupa wskaźnikówCoCoCooCharaktery- styka osaduChZTnni cieczyChZTnn(s)i cieczyknn = ChZTnn/osadowej nadźwięka- wianiemChZTnn(s)nadźwięka- wianiemChZTnn(s)- ChZTnnj chzChZTnnj chzChZTnnj chzChZTnn(s)- ChZTnnj chzChZTnnj chzChZTnn(s)- ChZTnnj chzChZTnnj chz	WiencescriWakaning namesGrupa wskaźnikówSymbol/wzórJednostkaCo%Coo%Choo%ChZTomg O <sub>2</sub> /dm³Charaktery- styka osaduChZTnnmg/dm³i cieczyChZTnn(s)mg/dm³osadowejknn = ChZTnn/ ChZTnn(s)%nadźwięka- wianiemChZTnn(s)- ChZTnnmg O <sub>2</sub> / dm³i cieczyKnn = ChZTnn/ ChZTnn%nadźwięka- wianiemChZTnn(s)- ChZTnnmg O <sub>2</sub> / dm³i cieczyKnn = ChZTnn/ ChZTnn%i cieczyChZTnn(s)- ChZTnnmg O <sub>2</sub> / dm³i cieczyChZTnn(s)- ChZTnnmg O <sub>2</sub> / dm³i cieczyChZTnn(s)- ChZTnnmg O <sub>2</sub> / dm³i cieczyChZTnn smg O <sub>2</sub> / dm³

cd. tabeli 5.1

				cd. tabeli 5.
11		ChZTnd	mg $O_2$ / dm <sup>3</sup>	ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu nadźwiękowionego (po filtracji prze: membranę 0,45µm)
12		ChZTnd(s)	mg O <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup>	ChZT cieczy sączonej osadu nadźwiękowionego (ChZT substancji rozpuszczonych i zawiesin o dyspersjii d < 3 µm)
13		knd = ChZTnd/ ChZTnd(s)	%	udział ChZT substancji rozpuszczonych w ChZTcieczy sączonej osadu nadźwiekowionego
14	Charaktery-	ΔChZTnd	mg $O_2$ / dm <sup>3</sup>	przyrost ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej po nadźwiękowieniu (sonoliza)
15	styka osadu i cieczy	ΔChZTnd(s)	mg O <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup>	przyrost ChZTcieczy sączonej (substancji rozpuszczonych i zawiesin o dyspersji d < 3 μm) po nadźwiekowieniu
16	osadowej po nadźwięka-	LKTnd	mgCH <sub>3</sub> COOH/ dm <sup>3</sup>	LKT w cieczy osadowej osadu nadźwiękowionego
17	wianiu	ΔLKTnd	mgCH <sub>3</sub> COOH/ dm <sup>3</sup>	przyrost LKT w cieczy osadowej osadu nadźwiękowionego (acydyfikacja ultradźwiekowa)
18		$\eta$ And = LKTnd/ ChZTnd	%	stopień acydyfikacji cieczy osadowej dla osadu nadźwiękowionego
19		CSKnd	S	CSK osadu nadźwiękowionego
20		kd1 = ChZTnd/ ChZTnn	b.w.	wskaźnik sonolizy, krotność wzrostu ChZTsubst. rozpuszczonych w cieczy osadowej po nadźwiekowieniu
21	Wskaźniki bezpośred-	kd1(s) = ChZTnd(s)/ ChZTnn(s)	bw	wskaźnik mechanicznej dyspersji, cząstek krotność wzrostu fazy zdyspergowanej ChZT po nadźwiękowieniu
22	dezintegra-	kd2 = LKTnd/LKTnn	bw	wskaźnik sonoacydyfikacji, krotność wzrostu LKT cieczy osadowej po nadźwiękowieniu
3	GI	kd3 = CSKnd/CSKnn	b.w.	wskaźnik zmian właściwości filtracyjnych, krotność wzrostu CSK osadu po nadźwiękowieniu

24	Efekty fermentacji	ChZT(t)nn	mg $O_2$ / dm <sup>3</sup>	ChZT cieczy osadowej w fazie octanogennej osadu nienadźwiękowionego po czasie tf(LKT)nn
25		LKT(t)nn	mgCH <sub>3</sub> COOH/ dm <sup>3</sup>	maksymalna wartość LKT w fazie octanogennej osadu nienadźwiękowionego, po czasie tf(LKT)nn
26	nej osadu nienadźwię- kowionego	tf(LKT)nn	d	czas fermentacji fazy octanogennej osadu nienadźwiękowionego, po którym wystąpiło maksymalne stężenie LKT
27	kowionego	ηA(t)nn = LKT(t)nn/ ChZT(t)nn	%	stopień acydyfikacji cieczy osadowej w fazie octanogennej fermentacji osadu nienadźwiękowionego
28		ChZT(t)nd	mg O <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup>	maksymalna wartość ChZT cieczy osadowej w fazie octanogennej osadu nadźwiękowionego, po czasie tf(LKT)nd
29	ningan kanala da ningan kanala ningan kanala	LKT(t)nd	mgCH <sub>3</sub> COO H/ dm <sup>3</sup>	maksymalna wartość LKT w fazie octanogennejosadu nadźwiękowionego, po czsie tf(LKT)nd
30	Efekty	ΔLKT(t)nd = LKT(t)nd – LKT(t)nn	mgCH <sub>3</sub> COO H/dm <sup>3</sup>	przyrost wartości LKT cieczy osadowej wskutek fermentacji octanogennej osadu nadźwiękowionego
31	fermentacji octanogennej	tf(LKT)nd	d	czas fermentacji dla fazy octanogennej osadu nadźwiękowionego, po którym wystąpiło maksymalne stężenie LKT
32	osadu nadźwięko- wionego	ηA(t)nd = LKT(t)nd/ ChZT(t)nd	%	stopień acydyfikacji cieczy osadowej w fazie octanogennej fermentacji osadu nadźwiękowionego
33		ΔLKT(t)= LKT(t)nd – LKTnn	mgCH <sub>3</sub> COOH/ dm <sup>3</sup>	całkowity przyrost LKT wskutek nadźwiękawiania i fermentacji octanogennej
34		n3LKT = $\sum 3LKT(t)nd/$	%	udział trzech kwasów karboksylowych (OCT+PROP+MASL) w całości LKTosadu nadźwiękowionego
100		LIKI	1	I termentowanego

### cd. tabeli 5.1

51		PG	W	moc zasilania znamionowa generatora
52		$EG = PG \cdot tND$	Wh	energia określona na podstawie mocy znamionowej generatora
53	Charaktery-	IGE = PG/AE	W/cm <sup>2</sup>	gęstość mocy UD (natężenie pola) w odniesieniu do pola emitera i mocy znamionowej generatora
54	ultradźwięko- wego dla	IGD = PG/AD	W/cm <sup>2</sup>	gęstość mocy UD (natężenie pola) w odniesieniu do pola przekroju komory i mocy znamionowej generatora
55	mocy znamionowej	DGE = EG/AE	Wh/cm <sup>2</sup>	dawka energii UD w odniesieniu do pola emitera (tuż przy emiterze) i mocy znamionowej generatora
56	generatora	DGD = EG/AD	Wh/cm <sup>2</sup>	dawka energii UD w odniesieniu do pola przekroju komory i mocy znamionowej generatora
57		$WG = EG(dm^3)$ $= EG/VD$	Wh/dm <sup>3</sup>	gęstość energii UD w odniesieniu do objętości komory i mocy znamionowej generatora
58		PA = EA/tND	W	średnia moc akustyczna odniesiona do zmierzonej energii akustycznej
59	Charaktery-	EA	Wh	energia akustyczna, zmierzona w czasie nadźwiękawiania metodą kalorymetryczną
60	styki austyczne pola	IAE = PA/AE	W/cm <sup>2</sup>	gęstość mocy akustycznej (natężenie) w odniesieniu do pola emitera (tuż przy emiterze) i mocy akustycznej
61	ultradźwięko- wego dla	IAD = PA/AD	W/cm <sup>2</sup>	gęstość mocy UD (natężenie) w odniesieniu do pola przekroju komory i mocy akustycznej
62	energii akustycznej	DAE = EA/AE	Wh/cm <sup>2</sup>	dawka energii UD w odniesieniu do pola emitera (tuż przy emiterze) i energii akustycznej
63	(mierzonej metodą	DAD = EA/AD	Wh/cm <sup>2</sup>	dawka energii UD w odniesieniu do pola przekroju komory i energii akustycznej
64	kalorymetry- czną)	WA = EA/VD	Wh/dm <sup>3</sup>	gęstość energii UD w odniesieniu do objętości komory i energii akustycznej

	ideda) ko			cd. tabeli 5
35		nOCT(3) = OCT(t)nd/ $\Sigma 3LKT(t)nd$	%	udział kwasu octowego (OCT) w sumie trzech kwasów karboksylowych LKT osadu nadźwiękowionego i fermentowanego
36		nOCT = OCT(t)nd/ ΔLKT(t)	%	udział kwasu octowego w całkowitym przyroście LKT po naźwiękowieniu i fermentacji
37		k(t)1= ChZT(t)nd/ ChZT(t)nn	b.w.	wskaźnik hydrolizy, ChZT cieczy osadu nadźwiękowionego do nienadźwiękowionego po fermentacji
38	Technolo- giczne	k(t)2= LKT(t)nd/ LKT(t)nn	b.w.	wskaźnik acydyfikacji, tj. krotność wzrostu LKT osadu nadźwiękowionego do nienadźwiękowionego po fermentacji
39	wskazniki dezintegracji	k(t)LKT = ΔLKTnd/ ΔLKT(t)	b.w.	stopień sonoacydyfikacji tj.udział LKT uzyskanych w ultradźwiękowe acydyfikacji w całości wygenerowanych LKT(t)
40		k(t)TRANS = ΔChZTnd/ ΔLKT(t)	b.w.	stopień transformacji, jaka część LKT(t) została wygenerowana z ChZT uzyskanego w sonolizie ultradźwiękowej
41		f	kHz	częstotliwość fali ultradźwiękowej
42		tND	min	czas nadźwiękawiania
43		AE	cm <sup>2</sup>	pole powierzchni emitera
44	Charaktery-	AD	cm <sup>2</sup>	pole powierzchni przekroju komory dezintegracji w kierunku prostopadłym do kierunku emisji
45	styki emisji i	AD/AE	b.w.	proporcje pola komory do pola
46	komory	VD	cm <sup>3</sup>	objętość próby nadźwiękawianego
47	nadzwięka- wiania	dD	mm	ósadu średnica komory o przekroju kołowym
48		hl	cm	odległość emitera od dna lub ściany prostopadłej do kierunku emisji (dla sonotrody)
49		h/h1	b.w.	proporcje usytuowania emitera
50		hE	cm	grubość warstwy nadźwiękawianego osadu

				cu. tabell .)
65	and an an array of the second	$EG(m^3) = WG$	kWh/m <sup>3</sup>	zużycie energii na jednostkę objętości (w odniesieniu do mocy znamionowej generatora)
66		EG(kg)	kWh/kgsm	energia właściwa - zużycie energii na jednostkę suchej masy osadu (w odniesieniu do mocy znamionowej generatora)
67		EGL	kWh⁄ kg∆ChZTnd	zużycie energii na jednostkę ΔChZTnd pozyskanego wskutek dezintegracji UD (w odniesieniu do mocy znamionowej generatora) - energia lizy
68	Wskaźniki energetyczne	EGD	kWh∕ kg∆ChZTnd(s)	zużycie energii na jednostkę ΔChZTnd(s) pozyskanego wskutek dezintegracji UD (w odniesieniu do mocy znamionowej generatora) - energia dyspergowania
69	dezintegracji i transformacji	EGA	kWh ∕kg∆LKT(t)	zużycie energii na jednostkę ΔLKTnd(t) pozyskanego wskutek dezintegracji UD i fermentacji (w odniesieniu do mocy znamionowej generatora) - energia acydyfikacji
70		$EA(m^3) = WA$	kWh/m <sup>3</sup>	zużycie energii na jednostkę objętości (w odniesieniu do mocy akustycznej)
71		EA(kg)	kWh/kgsm	zużycie energii na jednostkę suchej masy osadu (w odniesieniu do mocy akustycznej)
72		EAL	kWh∕ kg∆ChZTnd	zużycie energii na jednostkę ΔChZT pozyskanego wskutek dezintegracji UD (w odniesieniu do mocy akustycznei)
3		EAA	kWh∕ kg∆LKT(t)	zużycie energii na jednostkę ΔLKT pozyskanego wskutek dezintegracji UD i fermentacji (w odniesieniu do mocy akustycznej)

### 5.2. Wyniki badań rozpoznawczych

Badania rozpoznawcze miały na celu sprawdzenie, czy wprowadzenie dezintegracji ultradźwiękowej jest metoda słuszna dla wspomagania procesu pozyskiwania LKT z osadu nadmiernego w procesie wydzielonej fermentacji kwaśnej. Badania polegały na określeniu podatności osadu nadmiernego na dezintegrację w polu o wybranej czestotliwości. Badaniom poddano tylko osad z oczyszczalni "Z", o charakterystyce podanej w rozdziale 4 (tab. 4.2). pobierany przed zagęszczaczem mechanicznym (bez dodatku polielektrolitu). Zastosowany w badaniach rozpoznawczych dezintegrator ultradźwiekowy UD-11, do czasu wytworzenia dezintegratora WK-2000 (Kasprzyk, 2000), posiadał ograniczone możliwości korekty charakterystyk emisji ultradźwiękowej, zatem zmiany zachodzace w osadach pod wpływem pola ultradźwiękowego odnoszono jedynie do zmiennego czasu nadźwiękawiania, przy pozostałych wielkościach stałych. Wykonano także dwie serie pomiarów, w których podobne warunki i charakterystyki dezintegracji (stała częstotliwość 20 kHz i zmienny czas nadźwiękawiania) uzyskiwano przy użyciu nowego laboratoryjnego dezintegratora WK-2000. W tabeli 5.2 podano charakterystyki dezintegracji zastosowane w badaniach rozpoznawczych. Podstawę analizy efektów preparowania osadu polem ultradźwiękowym stanowiły dwie mierzone wielkości: wartości ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej (ChZTnd), jako wskaźnika efektu dezintegracji bezpośrednio po nadźwiękowieniu, oraz zmiany LKT w trakcie fermentacji osadu (LKT(t)nd), na podstawie których oceniano efekt technologiczny dezintegracji. Wyniki pomiarów z serii rozpoznawczych przedstawiono na rys. 5.2 - 5.8.

Analiza uzyskanych zależności przedstawionych na wykresach (rys. 5.2 - 5.8) wykazała, że w tych samych warunkach prowadzenia procesu nadźwiekawjania wydłużanie czasu ponad tND = 2 minuty (czas ten odpowiada energij EG = 13.4 Wh) nie przynosi istotnych korzyści w postaci zwiekszenia efektu dezintegracji wyrażonego hydrolitycznym rozpadem fazy stałej osadu do substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej, czy znaczącym przyrostem LKT(t)nd (nie występuje istotny wzrost wartości wskaźników: kd1, kd2, k(t)2, k(t)3, k(t)LKT, k(t)TRANS). Rośnie natomiast energia wydatkowana na pozyskanie  $\Delta ChZTnd, \Delta LKT(t)nd.$ 

lab	ela	5.2

Charakterystyki dezintegracji zastosowane w badaniach rozpoznawczych

	1	T	1					
-	Moc generatora PG	Częstotli -wość f	Pole emitera AE	Pole komory AD	AD/A E	Gęstość mocy (natężenie) IGE	Gęstość mocy (natężenie) IGD	Stosowane czasy nadźw. tND
A	W	kHz	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	b.w.	W/cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>	min
Dezintegrator U	400	20	2,54	50,0	19,7	157	8,0	0,5;1,0;1,5; 2,0;3,0
	Objętość komory VD	Energia* EG	Położenie emitera h	Położenie emitera h1	h/h1	Dawka energii* DGE	Dawka energii* DGD	Gęstość energii* WG=EG(m3)
	cm <sup>3</sup>	kWh	cm	cm	bw	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/cm <sup>3</sup>
	250	6,7	2,0	3,0	0,67	2,6	0,13	22,2
0	Moc generatora PG	Częstotli -wośćf	Pole emitera AE	Pole komory AD	AD/A E	Gęstość mocy (natężenie) IGE	Gęstość mocy (natężenie) IGD	Stosowane czasy nadźw. tND
K-20	W	kHz	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	b.w.	W/cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>	min
Dezintegrator WI	400	20	3,14	50,0	15,9	127,4	8,0	1,0;1,5;2,0; 3,0
	Objętość komory VD	Energia* EG	Położenie emitera h	Położenie emitera hl	h/h1	Dawka energii* *DGE	Dawka energii* DGD	Gęstość energii* WG=EG(i)
	cm <sup>3</sup>	kWh	cm	cm	bw	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/cm <sup>3</sup>
	250	6,7	1,0	5,0	0,33	2,1	0,13	22,2

LEGENDA: \*Wielkości zmienne w funkcji czasu- wartości tych wielkości podano dla tND = 1 min

W serii, w której stosowano jeszcze dezintegrator UD-11, energia potrzebna na uzyskanie przyrostu ChZT (energia sonolizy) utrzymuje się na zbliżonym poziomie dla przedziału wartości wskaźników kd1 = 3,0 - 5,0 - po czym gwałtownie rośnie (rys. 5.4). Wartość kd1 = 5,0 jest równocześnie najwyższą wartością tego wskaźnika uzyskaną dla czasu tND = 2 min. Podobne zależności były obserwowane w serii, w której zastosowano dezintegrator WK-2000, przy czym dla nadźwiękawiania tND = 2 minuty uzyskano nieco mniejszą wartość kd1 = 3,5.

Jeżeli czas emisji zostanie zamieniony na wielkość energii włożonej w nadźwiękawianie próby o objętości VD oraz zostaną uwzględnione takie charakterystyki emisji, jak gęstość energii (WG), dawka energii (DG) i energia właściwa (EG(kg)), brak wzrostu efektów powyżej pewnej wielkości czasu nadźwiękawiania stanie się zrozumiały. Wartości wymienionych wielkości dla czasów powyżej 2 minut są już bardzo duże (rys. 5.4 i 5.8), występuje tu zatem, znane z badań innych autorów i własnych, zjawisko stabilizacji efektu sonifikacji po przekroczeniu określonej (różnej dla różnych rodzajów sonoreakcji) energii włożonej (Mason, 2000).

W badaniach rozpoznawczych najniższy poziom energii lizy EGL przy nadźwiękawianiu osadu o stężeniu suchej masy Co = 3,4% uzyskano dla energii włożonej, odpowiadającej czasowi 2 min (rys. 5.7). Omawiane zjawiska były także obserwowane w dalszej części badań (w badaniach zasadniczych), w których określano wpływ i znaczenie innych zmiennych charakterystyk dezintegracji. W obydwu dezintegratorach UD-11 i WK-2000 występowała ograniczona możliwość regulowania mocy wyjściowej generatora drgań (moc znamionowa generatora jest stała PG = 400 W), zatem wprowadzana dawka energii była wielkością zdeterminowaną w pierwszej kolejności przez czas nadźwiękawiania, a następnie, w wąskim zakresie, przez kolejno zmieniane proporcje obszaru dezintegracji. Wymienione wcześniej wskaźniki energetyczne dezintegracji były określane tylko w odniesieniu do mocy znamionowych generatorów. W badaniach zasadniczych dla scharakteryzowania procesu posłużono się także wartościami odniesionymi do energii akustycznej, zmierzonej w polu akustycznym (EA) metodą kalorymetryczną.



All the left many second second of reasons and address of the second second second second second second second



Rys. 5.2. Wpływ czasu nadźwiękawiania na wzrost ChZTnd substancji rozpuszczonych i LKT(t)nd po 6 dniach fermentacji dla osadu Z 1.4

Fig. 5.2. The influence of sonication time on the increase of CODnd of soluble substances and VFA(t)nd after 6 days of fermentation for Z1.4 sludge







Rys. 5.4. Zmiany ChZTnd i LKTnd substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej w funkcji czasu nadźwiękawiania dla osadów o różnym stężeniu suchej masy

Fig. 5.4. Changes in CODnd and VFAnd of soluble substances as function of ultrasonic treatment time for sluges of various dry weight concentration



Czas nadźwię kawiania tND (min)

Rys. 5.5. Zmiany wskaźników dezintegracji w funkcji czasu dla osadów o różnym stężeniu suchej masy Fig. 5.5. Changes in disintegration indicators as a function of time for sludge of various dry weight concentration



Rys. 5.6. Zależność pomiędzy wskaźnikiem efektu dezintegracji kdl a wskaźnikami energetycznym dezintegracji

Fig. 5.6. The correlation between effects of kd1disintegration and energy coefficients of disintegration



- Rys. 5.7. Zmiany wskaźników dezintegracji w funkcji energii włożonej w nadźwiękawianie dla osadów o różnym stężeniu suchej masy
- Fig. 5.7. Changes in disintegration indicators as a function of energy supplied to ultrasonic treatment for sludge of various dry weight concentration



- Rys. 5.8. Zależność wskaźników dezintegracji od zapotrzebowania energii na jednostkę objętości (gęstości energii WG)
- Fig. 5.8. Correlation between effects of disintegration and the energy unit consumption of disintegration (energy density WG)

### 5.3. Wyniki badań zasadniczych

Badania zasadnicze były prowadzone przy użyciu dezintegratorów różnej konstrukcji, spośród których można było wyodrębnić dwa typy konstrukcji: z emiterem typu sonotroda lub z emiterem płaskim o przekroju kołowym (stosowane konstrukcje dezintegratorów opisano w rozdziale 4.1). Zróżnicowanie wielkości urządzeń i warunków technicznych nadźwiękawiania pozwoliło także na sklasyfikowanie urządzeń na: urządzenia do badań w skali laboratoryjnej i do badań w skali ułamkowo-technicznej.

### 5.3.1. Wyniki badań w skali laboratoryjnej z zastosowaniem dezintegratora WK-2000 (etap I-lab. i etap II-lab.)

Cechą wspólną dla wszystkich serii badań zasadniczych w ramach etapów I i II była dezintegracja osadu przy użyciu urządzenia o symbolu WK-2000 o stałej mocy PG i objętości komory nadźwiękawiania VD. Z tego powodu wartości większości charakterystyk emisji ultradźwiękowej nie ulegały zmianie w trakcie badań (tab. 5.3). Wielkościami zmiennymi emisji dla dezintegratora WK-2000 były trzy częstotliwości: 10, 23 i 30 kHz, czasy nadźwiękawiania tND oraz proporcje geometryczne w obszarze nadźwiękawiania.

### Wyniki badań I etapu badań (etap I-lab.)

Wyniki serii badawczych uzyskane w etapie I-lab. stanowiły podstawę do wprowadzania kolejnych czynników i sprawdzania ich roli w procesie ultradźwiękowej dezintegracji osadów (Zielewicz-Madej, 2002). W etapie I-lab., poszukując korzystnych warunków prowadzenia dezintegracji ultradźwiękowej, poddawano zmienności wszystkie uprzednio wymienione charakterystyki procesu (tab. 5.1), nadźwiękawiając tylko jeden wybrany osad z oczyszczalni "Z", dla którego podstawową wielkością zmienną było stężenie suchej masy Co% (tab. 4.2). Zależność bezpośrednich efektów nadźwiękawiania od częstotliwości (zmienność skokowa w przedziale 10 - 30 kHz) oraz procentowej zawartości suchej masy w osadzie (zmienność skokowa w przedziale 1,2 - 5,6%) przedstawiono na wykresach (rys. 5.9a,b,c).

Laboratoryjna skala badawcza oraz prosta, cylindryczna konstrukcja komór nadźwiękawiania o różnych średnicach (przy takiej samej objętości próbek) umożliwiły także wykonanie pomiarów energii ultradźwiękowej metodą kalorymetryczną (tego rodzaju pomiarów nie wykonywano w pozostałych seriach badawczych). Pomiary energii akustycznej dla kilku stężeń suchej masy osadu i trzech częstotliwości (rys. 5.10), a także trzech wybranych średnic cylindrycznej komory nadźwiękawiania (przy stałym wybranym stężeniu suchej masy 2,5%) (rys. 5.11), w powiązaniu z efektami dezintegracji (rys. 5.12- 5.18) umożliwiły wybór najbardziej korzystnej częstotliwości nadźwiękawiania i średnicy komory nadźwiękawiania.

#### Tabela 5.3

Dezintegrator WK-2000	Moc generatora PG	Częstotli- wość f	Pole emitera AE	Pole komory AD	AD/AE	Natężenie IGE	Natężenie IGD
	W	kHz	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	b.w.	W/cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>
	400	10, 23,30	3,14	50,0	15,9	127,4	8,0
	Objętość komory VD	Energia* EG	Położenie emitera h	Położenie emitera hl	h/h1	Dawka energii* DGE	Dawka energii* DGD
	cm <sup>3</sup>	kWh	cm	cm	bw	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/cm <sup>2</sup>
	300	6,7	1,5	4,5	0,33	2,1	0,13

Wartości charakterystyk dezintegracji w badaniach zasadniczych, etapy I i II-skala laboratoryjna

LEGENDA: \*Wielkości zmienne w funkcji czasu; wartości tych wielkości podano dla tND = 1 min



Rys. 5.9a. Wpływ stężenia suchej masy osadu na zmiany wartości wskaźników bezpośrednich efektów dezintegracji ultradźwiękowej: kd1,kd2,kd3, w komorach o różnej średnicy, przy stałym h=1,5 cm

Fig. 5.9a. The influence of sludge concentration on changes in the direct indicators of ultrasonic disintegration effects: kd1, kd2, kd3 in tanks of different diameter and constant h =1,5 cm



- Rys. 5.9b. Wpływ stężenia suchej masy osadu na zmiany wartości wskaźników bezpośrednich efektów dezintegracji ultradźwiękowej w komorach o różnej średnicy, przy stałym h=1,5 cm
- Fig. 5.9b. Influence of sludge concentration on changes in the direct indicators of ultrasonic disintegration effects in tanks of different diameter and constans h =1,5 cm



Wartości wskaźników energetycznych lizy- EGL (kWh/kg ΔChZT) acydyfikacji- EGA (kWh/kgΔLKT) oraz stopień acydyfikacji ηAnd= LKTnd/ ChZTnd (%)

Rys. 5. 9c. Wpływ stężenia suchej masy osadu na zmiany wartości wskaźników energetycznych dla bezpośrednich efektów dezintegracji ultradźwiękowej w komorach o różnej średnicy
 Fig. 5.9c. The influence of sludge concentration (d.w.) on changes inenergy indicators for the direct ultrasonic effects of disintegration in tanks of different diameter



Rys. 5.10. Wpływ stężenia suchej masy osadu na energię akustyczną uzyskaną podczas nadźwiękawiania w komorze o średnicy d=80 mm oraz odpowiadające im wartości wskaźników bezpośrednich i technologicznych efektów dezintegracji ultradźwiękowej

Fig. 5.10. The influence of sludge concentration on acoustic energy obtained during ultrasonic treatment in d = 80 mm tank and corresponding direct and technological indicators of ultrasonic disintegration



Rys. 5.11. Wpływ częstotliwości ultradźwięku i średnicy komory na wielkości akustyczne procesu odniesione do zmierzonej energii akustycznej ( $C_0 = 2,5\%$ )

Fig. 5.11. The influence of ultrasonic frequency and tank diameter on acoustic quantifies of the process with respect to the acoustic energy measured ( $C_o = 2,5\%$ )

Zmiana średnicy, przy zachowaniu tej samej objętości próbki i takiego samego położenia koncentratora pod zwierciadłem osadu **h** (cm), oznaczała równocześnie zmianę grubości warstwy nadźwiękawianego osadu **hE** (cm), która, jak wykazały także kolejne serie badawcze, jest jedną z najważniejszych danych technicznych, wpływających na bezpośredni efekt dezintegracji. W dezintegratorach o konstrukcji zbliżonej do WK-2000, **hE** = **h1**, czyli położeniu emitera nad dnem komory (rys. 4.3). Zmiana średnicy oznaczała także zmiany proporcji między polem przekroju komory (przekrój prostopadły do głównego kierunku rozchodzenia się fali) a polem emitera: AD/AE.

Porównanie energii akustycznej uzyskanej przy takiej samej wartości energii EG, ale dla różnych częstotliwości ultradźwięku i różnych stężeń suchej masy po raz kolejny (zagadnienie było dyskutowane we wcześniejszych pracach autorki, Zielewicz-Madej, 2000, 2003) wykazało słabe oddziaływanie ultradźwięków o częstotliwości 10 kHz. Niezależnie od stężenia suchej masy osadu (Co) energia akustyczna przy częstotliwości 10 kHz wynosiła tylko 0,05 Wh i była 40 razy mniejsza od największej wartości energii akustycznej EA, uzyskanej dla stężenia suchej masy Co = 2,7% i częstotliwości 30 kHz (rys. 5.10).

Największe wartości energii akustycznej w odniesieniu do każdego stężenia suchej masy wystąpiły dla częstotliwości 30 kHz, przy czym dla  $C_o = 2,7\%$  wartość energii akustycznej była największa w porównaniu do pozostałych stężeń. Dla stężenia suchej masy

 $C_o = 2,7\%$  otrzymano także największe wskaźniki hydrolizy kd1, przy najmniejszej energii lizy EGL na ich uzyskanie (rys. 5.9 a,b,c, rys. 5.11). Stężenie to było również korzystne dla pozyskiwania LKT, ponieważ uzyskano największy wzrost w trakcie fermentacji osadu nadźwiękowionego w porównaniu do nienadźwiękowionego – kt2 =  $\Delta$ LKT(t)nd / $\Delta$ LKT(t)nn. Z kolei wskaźniki kd2, w powiązaniu z najmniejszą energią acydyfikacji EGA, potrzebną do uzyskania LKTnd, były najbardziej korzystne dla stężenia Co = 4,5% i częstotliwości 30 kHz, pomimo iż przy tych warunkach energia akustyczna EA pola ultradźwiękowego była mniejsza w porównaniu do energii akustycznej zmierzonej dla tej samej częstotliwości, ale innych stężeń suchej masy osadu. Ten rodzaj powiązań pomiędzy energią akustyczną pola ultradźwiękowego i wskaźnikami dezintegracji wskazuje, że dla hydrolizy ultradźwiękowej (sonolizy) najbardziej korzystne było stężenie suchej masy osadu C<sub>o</sub> = 2,7%, a dla acydyfikacji ultradźwiękowej (sonoacydyfikacji) stężenie C<sub>o</sub> = 4,5% s.m. (rys. 5.9 - 5.10).

Porównanie zmian wartości wskaźników zużycia energii dla trzech częstotliwości ultradźwięku wykazało, że niezależnie od proporcji geometrycznych obszaru nadźwiękawiania (trzy średnice komór, rys. 5.11 i 5.13 - 5.16), najniższe wartości wskaźników zużycia energii występowały dla częstotliwości f = 23 kHz, przy jednocześnie najwyższych wartościach wskaźnika hydrolizy ultradźwiękowej - kd1. Wartości tego wskaźnika są najwyższe dla nadźwiękawiania osadu w komorze o średnicy dD = 80 mm, przy proporcji AD/AE =16 (rys. 5.12). Opisane różnice między efektami dezintegracji dla różnych częstotliwości i średnic oraz najbardziej korzystne połączenie charakterystyk nadźwiękawiania f = 23 kHz ze średnicą komory dD = 80 mm i położeniem emitera są szczególnie widoczne przy porównaniu wskaźników energetycznych procesu zestawionych na rys. 5.17 i 5.18.



Rys. 5.12. Wpływ częstotliwości ultradźwięku i średnicy komory na wartości bezpośrednich wskaźników dezintegracji (Co = 2,5%)

Fig. 5.12. The influence of ultrasonic frequency and tank diameter on direct disintegration indicators (Co = 2,5%)



Rys. 5.13. Wpływ częstotliwości fali ultradźwiękowej na wartości wskaźników efektów dezintegracji dla energii akustycznej osięganej w komorze nadźwiękawiania o średnicy dD = 50 mm, (zanurzenie emitera h = 1,5 cm, Co = 2,5%)

Fig. 5.13. The influence of ultrasonic wave frequency on indicators of disintegration results for acoustic energy obtained in dD = 50 mm ultrasonic tank (emitter depth h = 1,5 cm, Co = 2,5%)



- Rys. 5.14. Wpływ częstotliwości fali ultradźwiękowej na wartości wskaźników efektów dezintegracji, dla energii akustycznej osiąganej w komorze nadźwiękawiania o średnicy dD = 80 mm, (zanurzenie emitera h = 1,5 cm, Co = 2,5%)
- Fig. 5.14. The influence of ultrasonic wave frequency on indicators of disintegration results for acoustic energy obtained in dD = 80 mm ultrasonic tank (emitter depth h = 1,5 cm, Co = 2,5%)



- Rys. 5.15. Wpływ częstotliwości fali ultradźwiękowej na wartości wskaźników efektów dezintegracji, dla energii akustycznej osiąganej w komorze nadźwiękawiania o średnicy dD = 100 mm, (zanurzenie emitera h = 1,5 cm, Co = 2,5%)
- Fig. 5.15. The influence of ultrasonic wave frequency on indicators of disintegration results for acoustic energy obtained in dD = 100 mm ultrasonic tank (emitter depth h = 1.5 cm, Co = 2,5%)



- Proporcje geometryczne komory nadźwiękawiania (f = 23 kHz)
- Rys. 5.16. Wpływ proporcji geometrycznych w obszarze nadźwiekawiania na efekty dezintegracj i dla energii akustycznej EA uzyskanej dla f = 23 kHz (zanurzenie emitera h = 1,5 cm,  $C_0 = 2,5\%$ )
- Fig. 5.16. The influence of geometrical relations in ultrasonic treatment area on disintegration results for acoustic energy EA at f = 23 kHz (emitter depth h = 1,5 cm,  $C_o = 2,5\%$ )



Rys. 5.17. Porównanie wskaźników energetycznych efektów dezintegracji dla różnych częstotliwości i średnic komory nadźwiękawiania, przy takim samym zanurzeniu emitera h = 1,5 cm

Fig. 5.17. The comparison of energy indicators of disintegration results for various frequencies and diameters of ultrasonic treatment tank at the same emitter depth of h = 1,5 cm





Rys. 5.18. Wpływ położenia koncentratora sonotrody w komorze dezintegracji (grubości warstwy hE) na wartości wskaźników dezintegracji

Fig. 5.18. The influence of the location of the concentrator of the sonotrode in disintegration tank (thickness of layer hE) on indicators of disintegration results

Zakres badań I etapu ujmował także określenie wpływu częstotliwości nadźwiękawiania na zmiany proporcji pomiędzy trzema kwasami: octowym, masłowym i propionowym oraz na zmiany ich udziału w całości LKT(t), pozyskanego w procesie beztlenowego rozkładu substancji organicznych osadu (rys. 5.19 - 5.24). Porównując wartości wskaźników zestawianych na tych wykresach, jako wielkości również zależne od częstotliwości i proporcji geometrycznych obszaru nadźwiękawiania, można zauważyć, że największy udział (rzędu 80%) trzech kwasów (octowego, propionowego i masłowego) w całości LKT(t)nd, pozyskanego w wyniku fermentacji osadu nadźwiękowianego, wystąpił po nadźwiękowieniu falą o częstotliwości 30 kHz, w komorze o średnicy dD = 50 mm (AD/AE = 6), mimo iż wskaźnik bezpośrednich efektów dezintegracji kd1 był dla tych warunków nadźwiękawiania stosunkowo mały. Podobnie najbardziej korzystny, przy takich samych parametrach nadźwiękawiania, był udział kwasu octowego w pozyskanych LKT(t)nd oraz udział kwasu octowego w sumie trzech ww. kwasów. Stężenie LKTnd było najwyższe dla częstotliwości 23 kHz (rys. 5.21 i 5.22), co należałoby wiązać również z największymi dla tej częstotliwości wskaźnikami sonolizy - kdl. Można jednak zaobserwować, że występowaniu wyraźnego wzrostu stężenia LKT w fermentowanym osadzie nadźwiękowionym (ALKT(t)nd) oraz korzystnych proporcji kwasów wchodzących w skład LKT(t)nd nie zawsze towarzyszył najwyższy wskaźnik kd1 (rys. 5.23).

Stosując korzystne proporcje geometryczne, najbardziej korzystną częstotliwość 23 kHz oraz stałe stężenie suchej masy Co = 2,5%, przeprowadzono kolejną serię badawczą, dotyczącą wpływu zmian położenia emitera względem zwierciadła osadu (tym samym dna komory) na bezpośrednie i technologiczne efekty dezintegracji ultradźwiękowej. Jak wskazuje zestawienie wielkości na rys. 5.19, największe wskaźniki dezintegracji odpowiadały położeniu centralnemu koncentratora sonotrody: h = h1 = hE = 30 mm, w odległości krawędzi koncentratora od ścian cylindrycznej komory, również 30 mm (położenie to uwidoczniono na rys. 4.3), dla tych proporcji uzyskano najwyższy wskaźnik acidogenezy. Centralne położenie wyraźnie sprzyja to występowaniu najmniejszych energii lizy i acydyfikacji (rys. 5.18), a także występowaniu nieco wyższych proporcji trzech kwasów do całości LKT pozyskanych w procesie fermentacji (rys. 5.19). Dla centralnego położenia sonotrody uzyskano także najwyższy stopień acydyfikacji (rys. 24). Znamienne jest, że trochę mniej korzystne były ww. wskaźniki efektów dezintegracji uzyskiwane dla najmniejszej grubości warstwy nadźwiękawianego osadu, hE = 10 mm, niż dla hE = 30 mm, ponieważ decydujący wpływ odegrało korzystniejsze, tj. centralne położenie koncentratora sonotrody.

Jednym z pozytywnych skutków nadźwiękawiania osadu przed fermentacją było skrócenie czasu uzyskiwania maksymalnych stężeń LKT w fermentowanych osadach nadźwiękowionych w porównaniu z fermentowanymi osadami nienadźwiękowionymi. W zależności od warunków prowadzenia procesu uzyskiwano skrócenie czasu od 2 - 4 dób. Zaobserwowano, że skrócenie czasu pojawienia się fazy octanogennej fermentacji miało wpływ na stężenie kwasu octowego i proporcje kwasów wchodzących w skład LKT(t)nd (tab. 5.4). Konsekwencją skrócenia czasu fermentacji kwaśnej do 4 lub 5 dób było zmniejszenie się udziału kwasu octowego (OCT) w LKT(t)nd (rys. 5.25).



Parametry opisujące generowanie LKT dla różnych grubości warstwy osadu nadźwiekawianego hE (cm)

- Rys. 5.19. Wpływ położenia koncentratora sonotrody w komorze dezintegracji (grubości warstwy osadu hE) na ilość i proporcje w składzie LKT(t)nd
- Fig. 5.19. The influence of the location of the concentrator of the sonotrode in disintegration tank (thickness of layer hE) on the amount and ratios of VFA(t)nd composition



- Rys. 5.20. Porównanie efektów pozyskiwania LKT i proporcje jakościowe w składzie LKT dla różnych częstotliwości nadźwiękawiania i średnic komory dezintegracji - udział głównych kwasów w LKT
- Fig. 5.20. The comparison of the effects of VFA production and quality ratios of VFA composition for various frequencies of ultrasonic treatment and diameters of disintegration tank-participation of main acids in VFA



Rys. 5.21. Porównanie efektów pozyskiwania LKT i proporcje jakościowe w składzie LKT dla różnych częstotliwości nadźwiękawiania i średnic komory dezintegracji
 Fig. 5.21. The comparison of the effects of VFA production and quality ratios of VFA composition for various frequencies of ultrasonic treatment and diameters of disintegration tank



- Rys. 5.22. Wpływ częstotliwości na stężenia lotnych kwasów generowanych podczas fermentacji osadu nadźwiękowionego (dD = 80 mm, hE = 4,5 cm, Co = 2,5%)
- Fig. 5.22. The influence of frequency on the concentration of volatile acids generated during the fermentation of ultrasonically treated sludge (dD = 80 mm, hE = 4.5 cm, Co = 2.5%)







Fig. 5.23. The influence of frequency on the ratios between the concentration of volatile acids generated during fermentation of ultrasonically treated sludge (dD = 80 mm, hE = 4.5 cm, Co = 2,5%)





- Rys. 5.24. Wpływ położenia koncentratora sonotrody w komorze dezintegracji (grubości warstwy hE) na wartości stopnia acydyfikacji
- Fig. 5.24. The influence of the location of the concentrator of the sonotrode in disintegration tank (thickness of layer hE) on degree of acydyfication



Wskaźniki bezpośrednich efektów dezintegracji kd1, kd2 (bw), stopnie acydyfikacji ηAnd, ηA(t)nd i transformacji k(t)<sub>TRANS</sub> k(t)LKT (%) oraz udział OCT/ LKT (%)

- Rys. 5.25. Wpływ częstotliwości, średnicy komory nadźwiękawiania i grubości warstwy osadu na bezpośrednie i technologiczne efekty dezintegracji
- Fig. 5.25. The influence of ultrasonic treatment frequency, diameter of tank and thickness of sludge layer on direct and technological results of disintegration
|              |     |                 |       |         | 4       | 90                 | 261                | 78                     | 244                | 7                  |
|--------------|-----|-----------------|-------|---------|---------|--------------------|--------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| Z 2.5*       | 23  | 50 (80)         | 16    | 6       | 4       | 149                | 309                | 73                     | 282                | 15                 |
|              |     |                 |       |         | 4       | 72                 | 291                | 85                     | 270                | 10                 |
|              | 30  | -               |       |         | 5       | 432                | 175                | 31                     | 170                | 2                  |
|              | 23  | 78 (100         | 25    |         | 4       | 267                | 123                | 28                     | 73                 | 42                 |
|              | 10  |                 |       |         | 2       | 335                | 407                | 95                     | 324                | 70                 |
|              | 30  |                 |       |         | 9       | 166                | 173                | 59                     | 166                | 4                  |
| Z 2.5        | 23  | 50 (80)         | 16    | 10      | 4       | 114                | 165                | 59                     | 98                 | 52                 |
|              | 10  | 41              | 2     |         | 7       | 216                | 218                | 79                     | 175                | 36                 |
|              | 30  |                 |       |         | 5       | 114                | 195                | 93                     | 180                | ∞                  |
|              | 23  | 20 (50)         | 9     | _       | 4       | 142                | 135                | 59                     | 81                 | 44                 |
|              | 10  |                 |       |         | 7       | 164                | 180                | 82                     | 156                | 17                 |
| Jednostka    | kHz | cm <sup>2</sup> | b.w.  | đ       | p       | mg/dm <sup>3</sup> | mg/dm <sup>3</sup> | 0%                     | mg/dm <sup>3</sup> | mg/dm <sup>3</sup> |
| Symbol osadu | f   | AD (dDmm)       | AD/AE | tfLKTnn | tfLKTnd | ΔLKT(t)nd          | Σ3 LKT(t)nd        | Σ3 LKT(t)nd / LKT(t)nd | OCT(t)nd           | PROP(t)nd          |

stężeniami kwasów organicznych miedzv wystąpienia fazy maksymalnej produkcji LKT na proporcje CZASU

skrócenia

Why why

Tabela 5.4

Wyniki badań etapu - II lab.

W etapie II-lab. sprawdzano, w jakim stopniu wielkości emisji pola ultradźwiekowego, a także wybrane właściwości fizykochemiczne osadów oddziaływają na bezpośrednie i technologiczne efekty dezintegracji osadów nadmiernych pochodzących z trzech oczyszczalni ścieków oznaczonych symbolami G, K, Z (charakterystykę osadów podano w tabeli 4.2 w rozdziale 4). Opierając się na wynikach badań kolejnych serii laboratoryjnych, poszukiwano korelacji pomiędzy właściwościami osadów i wielkościami emisji ultradźwiękowej, które były już stosowane w etapie I-lab., a bezpośrednimi efektami dezintegracji ww. osadów, wyrażonymi jako zmiany wartości wskaźników dezintegracji. Znaczne zróżnicowanie właściwości osadów nadmiernych poddawanych nadźwiękawianiu wynikało nie tylko z różnicy ciagów technologicznych oczyszczania ścieków i zagęszczania osadów w miejscach ich pochodzenia, ale były także celowo "sztucznie" modyfikowane na skutek zastosowania dwóch rodzajów wstępnego kondycjonowania bezpośrednio przed nadźwiękawianiem (rodzaje i sposoby mieszania opisano w rozdziale 4.2). Jak już wspomniano, celem kondycjonowania osadu za pomocą mieszania było rozbicie flokuł osadu wytworzonych uprzednio w oczyszczalni na potrzeby mechanicznego zagęszczania osadu.

Osad z oczyszczalni "G" wyraźnie zmieniał swoje właściwości pod wpływem mieszania już samo początkowe mieszanie mechaniczne powodowało ponad 100% wzrost wartości ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej. Nastapił również znaczny wzrost ChZT(s) cieczy osadowej z frakcją cząstek drobno zdyspergowanych. Dla osadu o symbolu G 3.8 wystąpił dwukrotny wzrost wartości ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej -ChZTnn(msz)/ChZTnn=181/71 oraz dwukrotny wzrost wartości ChZT cieczy zawierającej frakcję cząstek mocno zdyspergowanych (które "przeszły" przez sączek jakościowy), ChZTnn(s)(msz)/ChZTnn(s) = 392/194. Nastapiła także zmiana proporcji pomiędzy ChZT cieczy sączonej a ChZT cieczy filtrowanej przez membrane z knn = 0.4 do knn(msz) = 0.55. Wskaźnik knn był tym wyższy, im mniejsze były różnice pomiędzy wartością ChZT frakcji umownie rozpuszczonej (w rzeczywistości przy sączeniu przez membrane o porach 0,44 µm do przesączu przechodzą także koloidy) a ChZT cieczy z cząstkami drobno zdyspergowanej zawiesiny "przechodzącej" przez sączek jakościowy. Podobne zmiany wskaźnika knn były następstwem mieszania mechanicznego osadów G 6.4 i G 6.4\*. W osadach tych początkowy udział bardzo drobnych cząstek był niewielki: odpowiednio knn = 1,0 oraz knn = 0,8. Jednak dzięki mieszaniu

10

12

11

ĉ

8

3

ĉ

15

0

-

10

mg/dm

93 59

61

93

97

31

80

833

59

80 83 41

86 30

8 39

87 64

88 2

Σ3LKT(t)nd

OCT(t)nd / OCT(t)nd /

OCT(t)nd / LKT(t)nd

MASL(t)nd

ChZT(t)nd

52

62

62

3

53

61

5

nastąpił wzrost udziału cząstek drobnych, a zatem również wystąpił spadek współczynnika knn do wartości odpowiednio: knn(msz) = 0,3 oraz knn(msz) = 0,5.

Osad z oczyszczalni "G" okazał się mało podatny na działanie dezintegracji ultradźwiękowej (kd1 = 2 - 3,3). Efekt sonolizy słabo wzrastał ze wzrostem energii EG włożonej w nadźwiękawianie, niezależnie od zastosowanej częstotliwości. Żaden ze sposobów mieszania nie poprawiał w sposób istotny podatności tego osadu na proces nadźwiękawiania. Tylko dla osadu G 6.4 mieszanie sprężonym powietrzem spowodowało ok. 1,5-krotny wzrost wskaźnika dezintegracji kd1. Mimo słabej podatności osadu z oczyszczalni "G" na dezintegrację ultradźwiękową, sumaryczny efekt wzrostu wartości ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu wstępnie mieszanego (ChZTnd(msz)), a zwłaszcza napowietrzanego (ChZTnd(npw)), był jednak wyraźnie większy, dlatego że wartość ChZTnn(msz) i wartość ChZTnn(npw) były większe od wartości ChZTnn (rys. 5.26a oraz 5.27 - 5.30).

Osad z oczyszczalni "K" był bardzo słabo podatny na wstępna obróbke przez mieszanie. Dla osadu K 3.1 zarówno ChZTnn(msz)/ChZTnn, jak też ChZTnn(s)(msz)/ChZTnn(s) były ~ 1. W osadzie K 3.1\* następowała jedynie dyspersja cząstek do frakcji przesączalnej przez sączek jakościowy (ChZTnn(s)(msz)/ChZTnn(s) = 2,5 oraz ChZTnn(s)(npw)/ChZTnn(s) = 2, Z kolei, w osadzie K 3.1\*\* ani mieszanie, ani napowietrzanie nie powodowało zmian wartości ChZT cieczy osadowej świadczących o dyspersji lub hydrolizie (rys. 26b). Niezależnie od wpływu wstępnego preparowania osad ten okazał się bardzo podatny na hydrolizę i dyspersję ultradźwiękową, przy czym proporcje ChZTnd/ChZTnd(s) = knd nie ulegały istotnym zmianom ze wzrostem włożonej energii i były na poziomie wartości poczatkowych knn  $\approx$  knd.  $(\text{knn} \approx \text{knn}(\text{msz}) \approx \text{knn}(\text{npw}))$ . Oznacza to, że zjawisko destrukcji ultradźwiekowej komórek mikroorganizmów (sonoliza) i dyspergowania kłaczków osadu pod wpływem fal ultradźwiękowych występowało w osadzie z oczyszczalni "K" z podobna intensywnościa. Wstępne mieszanie mechaniczne osadu K w niewielkim stopniu pogarszało efekty późniejszego działania ultradźwięków zarówno w odniesieniu do dyspersji ultradźwiękowej, jak też sonolizy, Natomiast napowietrzanie, nie wpływając na efekty sonolizy, pogarszało tylko efekt dyspersji ultradźwiekowej kd1(s)(npw)  $\approx$  kd1(npw), podczas gdy kd1(s)/ kd1 = 2 (rys, 5.29 i 5.30).



- Rys. 5.26a,b,c. Wpływ wstępnego preparowania przez mieszanie (np. w-mieszanie sprężonym powietrzem, msz-mieszanie mieszadłem łopatkowym) na zmianę ChZTnn cieczy osadowej przed nadźwiękawianiem, dla osadów G, K, Z
- Fig. 5.26a,b,c. The influence of preliminary preparation by stirring (compressed air stirring, paddle stirring) on CODnn change in sludge liquid prior to ultrasonic treatment for G, K, Z sludge





Fig. 5.27. The influence of energy EG supplied to ultrasonic treatment on COD changes in sludge liquid for G sludge, preliminary prepared by stirring and aeration



Rys. 5.28. Wpływ energii EG włożonej w nadźwiękawianie na zmiany wartości wskaźników dezintegracji kdl i kdl(s) dla osadu G wstępnie preparowanego za pomocą mieszania, (Co=6,4%)
Fig. 5.28. The influence of energy EG supplied to ultrasonic treatment on changes in disintegration indicators kdl and kdl(s) for G sludge preliminary prepared by stirring, (Co=6,4%)

Pomimo słabej podatności na obróbkę mieszaniem całkowite efekty obróbki wstępnej i dezintegracji ultradźwiękowej były dla osadów K ponad 10-krotnie większe niż dla osadów z oczyszczalni "G" oraz około 8-krotnie większe niż dla osadów z oczyszczalni "Z".

Osad z oczyszczalni "Z" był w większym stopniu podatny na preparowanie wstępne mieszaniem mechanicznym niż przez napowietrzanie. Dla osadu Z 5.7 wystapił aż trzykrotny wzrost wartości ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu wstępnie mieszanego (ChZTnn(msz)/ChZTnn = 3), a tylko 1,2-krotny w cieczy osadowej osadu wstępnie napowietrzanego (ChZTnn(npw)/ChZTnn = 1,2) (dla takich samych proporcji ChZT fazy ciekłej do fazy zdyspergowanej dla mieszania: knn = knn(msz) = 0,7 i nieco bardziej korzystnych dla napowietrzania: knn(npw) = 0.5, rys. 5.26c). Mieszanie zmieniało właściwości osadów Z w taki sposób, że spowodowało zmniejszenie wskaźnika bezpośredniego efektu dezintegracji ultradźwiekowej – wskaźnika sonolizy kdl, ponieważ jednak dość znaczny wzrost ChZT substancji rozpuszczonych w cjeczy osadowej uzyskano już wskutek dezintegracji mechanicznej, sumaryczny efekt hydrolizy był, podobnie jak w osadach G, wiekszy (dla częstotliwości 10 i 30 kHz) lub równy (dla częstotliwości 20 kHz) efektom dla samej dezintegracji ultradźwiękowej. Najwiekszy sumaryczny efekt lizy komórek i dyspergowania kłaczków w osadach Z uzyskano stosując przed nadźwiekawianiem mieszanie spreżonym powietrzem. W osadzie Z, podobnie jak w osadzie G, wprowadzenie mikroskopijnych pęcherzyków powietrza poprawiło warunki powstawania kawitacji ultradźwiękowej. Uzyskano prawie dwukrotny wzrost liczby cząstek zdyspergowanych do frakcji przesączalnej przez sączek jakościowy średni: ChZTnd(s)(npw)/ChZTnd(s) = 1810/929. Uzyskane zależności przedstawiono na rys. 5.31 i 5.32. Badania etapu II-lab. prowadzono przyjmując stałe proporcje geometryczne w obszarze nadźwiekawiania. Proporcje te, w odniesieniu do dezintegratora laboratoryjnego WK-2000, zdefiniowano na podstawie badań przeprowadzonych w etapie I-lab. (średnica dD = 80 mm j środkowe położenie emitera pod zwierciadłem osadu dla h = 3.0 cm, a wiec stała grubość warstwy osadu nadźwiekawianego wynoszaca: hE = 3.0 cm). W etapie tvm, podobnie jak w etapie I-lab., badano nie tylko wpływ energii wydatkowanej EG na efekty dezintegracji, co przedstawiono na rysunkach 5.27 - 5.32, lecz także analizowano wpływ częstotliwości fali ultradźwiekowej dla stałego poziomu energii EG = 20 Wh. Efekty dezintegracji były zawsze, w odniesieniu do każdego z osadów, najbardziej korzystne dla częstotliwości 23 kHz. Wpływ czestotliwości na efekt dezintegracji przedstawiono na rysunkach 5.33 - 5.38.









Rys. 5.30. Wpływ energii EG włożonej w nadźwiękawianie na zmiany wartości wskaźników dezintegracji kd1 i kd1(s) dla osadu K 3.1\* wstępnie preparowanego za pomocą mieszania, (Co=3,1%)
Fig. 5.30. The influence of energy EG supplied to ultrasonic treatment on changes in disintegration indicators kd1 and kd1(s) for sludge K 3.1\* preliminary prepared by stirring, (Co=3,1%)



149







Rys. 5.32. Wpływ energii EG włożonej w nadźwiękawianie na zmiany wartości wskaźników dezintegracji kd1 i kd1(s) dla osadu Z 5.7\* wstępnie preparowanego za pomocą mieszania, (Co=5,7%)
Fig. 5.32. The influence of energy EG supplied to ultrasonic treatment on changes in disintegration indicators kd1 and kd1(s) for sludge Z 5.7\* preliminary prepared by stirring, (Co=5,7%)





COD of sludge liquid for G sludge on the same level of energy EG



Rys. 5.34. Wpływ częstotliwości ultradźwięków na bezpośredni efekt dezintegracji wyrażony wskaźnikami kd1i kd1(s) dla osadu G przy takim tym samym poziomie energii EG
Fig. 5.34. The influence of ultrasonic frequency on direct disintegration results expressed as kd1 and kd1(s) for G sludge on the same level of energy EG



Rys. 5.35. Wpływ częstotliwości ultradźwięków na bezpośredni efekt dezintegracji wyrażony wzrostem ChZT cieczy osadowej dla osadu K przy takim tym samym poziomie energii EG

Fig. 5.35. The influence of ultrasonic frequency on direct disintegration results expressed as an increase in COD of sludge liquid for K sludge on the same level of energy EG



Rys. 5.36. Wpływ częstotliwości ultradźwięków na bezpośredni efekt dezintegracji wyrażony wskaźnikami kd1i kd1(s) dla osadu K przy takim tym samym poziomie energii EG

Fig. 5.36. The influence of ultrasonic frequency on direct disintegration results expressed as kdl and kdl(s) for K sludge on the same level of energy EG



Osad Z, energia EG = 20 (Wh)





Rys. 5.38. Wpływ częstotliwości ultradźwięków na bezpośredni efekt dezintegracji wyrażony wskaźnikami kd1i kd1(s) dla osadu Z przy takim tym samym poziomie energii EG
 Fig. 5.38. The influence of ultrasonic frequency on direct disintegration results expressed as kd1 and

kdl(s) for Z sludge on the same level of energy EG

## 5.3.2. Wyniki badań w skali laboratoryjnej z zastosowaniem myjek ultradźwiękowych (etap III-lab.)

W etapie III- lab, do nadźwiekawiania osadów zastosowano myjki ultradźwiekowe małej pojemności, z jednym emiterem płaskim zamontowanym w dnie komory nadźwiękawiania, dla których dane techniczne dezintegracji zestawiono w tabeli (tab. 5.5). Zasadnicza różnice techniczna pomiędzy dwoma myjkami stanowiła inna częstotliwość emitowanej fali - porównano efekty oddziaływania czestotliwości 25 kHz i 40 kHz dla zbliżonych pozostałych charakterystyk emisji. Osad z oczyszczalni "K", o stałym stężeniu suchej masy (3,6%), poddawano nadźwiekawianiu w czasach 1 - 30 minut, stosując także różne zanurzenia emitera pod warstwą osadu. W przypadku myjek oznacza to równocześnie zmiany objętości nadźwiękawianego medium, a tym samym zmiany gęstości energii WG oraz zmianę grubości warstwy nadźwiekawianej hE (w dezintegratorach z emiterem w dnie komory h = h1 = hE). Zmienne zanurzenie emitera pod warstwa osadu pozwoliło na przeanalizowanie wpływu wartości hE oraz pozostałych proporcji geometrycznych (VD, VD/AE), w powiązaniu z ilością zastosowanej energii EG (jako funkcji czasu), na efekt dezintegracji osadu (rys. 5.39a,b,c oraz rys. 5.40a,b,c). Po raz pierwszy także uzyskano możliwość przeanalizowania związków efektu nadźwiękawiania ze zmianami objętości nadźwiękawianej próbki (objętość nie była parametrem zmiennym w badaniach etapów I i II), czyli zmianami gestości energii WG = EG(m<sup>3</sup>) (kWh/m<sup>3</sup>), dla takiego samego poziomu generowanej energij EG (rys. 5.41). Przeanalizowano także wpływ energij właściwej na efekty dezintegracji uzyskane w myjce OL-My-1 (rys. 5.42). Gęstość energii (WG) i energia właściwa EG(kg) (odniesione do zmiennej objętości) sa jednymi z podstawowych wielkości, stosowanych jako wskaźniki zużycia energii przy porównywaniu energochłonności procesu dezintegracji w skali technicznej.

Bezpośrednie efekty dezintegracji prowadzonej w obydwu dezintegratorach zależały od grubości warstwy osadu nad emiterem (rys. 5.39a,b,c i 5.40a,b,c), przy czym efekty te były bardziej zróżnicowane dla dezintegracji w urządzeniu OL-My-2. Nadźwiękawianie osadu w warstwie najwyższej hE = 9,0 cm powodowało w każdym przypadku bardzo duże zużycie energii na sonolizę komórek mikroorganizmów. Zużycie to ulegało zmniejszeniu, zbliżając się do poziomu wartości, charakteryzujących nadźwiękawianie cienkich warstw osadu (1-5 cm) dopiero po przekroczeniu pewnej wartości energii EG. Dla OL-My-1 (emitującej fale o częstotliwości 25 kHz) była to energia EG = 15 Wh, natomiast dla urządzenia OL-My-2 (emitującego fale o częstotliwości 40 kHz) była to energia pięciokrotnie większa. Wyniki tego etapu badań pozwoliły

określić (podobnie jak w etapach I i II), czy i w jakim stopniu bezpośrednie efekty dezintegracji zależą od zastosowanej częstotliwości ultradźwięków. Porównanie efektów nadźwiękawiania uzyskanych w obydwu myjkach ultradźwiękowych (o bardzo podobnej konstrukcji) wykazało, że zbliżone wartości wskaźników efektu lizy (kd1  $\approx$  30) można było uzyskać dla częstotliwości 25 kHz (nadźwiękawianie w OL-My-1), przy 4-krotnie mniejszej energii włożonej w proces niż dla częstotliwości 40 kHz (nadźwiękawianie w OL-My-2).

Tabela 5.5

Charakterystyki dezintegracji dla myjek laboratoryjnych - etap III-lab.

	Moc generatora PG	Częstotli- wość f	Pole emitera AE	Pole komory AD	Gęstość mocy (natężenie) IGE	Gęstość mocy (natężenie) IGD	Stosowane czasy nadźw. tND
y-1	W	kHz	cm	cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>	min
X	90	25	24,0	230,0	3,8	0,4	1.0 - 30.0
fyjka OL	Objętość komory VD	Energia* EG	Położen ie emitera h	AD / AE	Dawka energii* DGE	Dawka energii* DGD	Gęstość energii* WG=EG(m <sup>3</sup> )
2	cm <sup>3</sup>	kWh	cm	b.w.	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/dm <sup>3</sup>
	230 - 2300	1,5	1,0 - 10,0	9,6	0,06	0,01	0,7
Ay-2	Moc generatora PG	Częstotli- wość f	Pole emitera AE	Pole komory AD	Gęstość mocy (natężenie) IGE	Gęstość mocy (natężenie) IGD	Stosowane czasy nadźw. tND
L-N	kW	kHz	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>	min
0	300	40	24,0	100,0	12,5	3,0	1.0 - 30.0
Myjka	Objętość komory VD	Energia* EG	Położen ie emitera h	AD/AE	Dawka energii* DGE	Dawka energii* DGD	Gęstość energii* WG=EG(m <sup>3</sup> )
	cm <sup>3</sup>	kWh	cm	b.w.	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/cm <sup>2</sup>	Wb/dm <sup>3</sup>
	100 - 1000	5,0	1,0 - 10,0	4,2	0,2	0,1	5,3

LEGENDA: \*Wielkości zmienne w funkcji czasu - wartości tych wielkości podano dla tND = 1 min

Constraints of the probability to the constraints of the other bischard processy assessments along a robot comparison in S-robot. The assessment and assessment and the S-bischard process of all the statements and the statement of the statement of the statement of the S-bischard process. Korzyści odnoszone ze stosowania częstotliwości 25 kHz w urządzeniach z emiterem w dnie komory polegały również na mniejszym wpływie wysokości warstwy osadu nad emiterem na zmianę bezpośrednich efektów nadźwiękawiania. Okazało się także, że w urządzeniu OL-My-1 bardziej korzystna była wysokość warstwy h = 3 cm niż h = 1 cm. Dla h = 3,0 cm uzyskano efekty lizy porównywalne z efektami dla h = 1,0 cm, ale przy mniejszych wskaźnikach zużycia energii (rys. 5.39a,b,c). Uzyskano także korzystne proporcje pomiędzy energią właściwą a efektami lizy dla energii właściwej EG(kg) = 0,37 (kWh/kg s.m.), tj. dla wartości mniejszej od wartości tego wskaźnika EG(kg) = 0,5 kWh/kg s.m., uważanej za korzystną w procesach dezintegracji (rozdz. 1.1), wskaźnik sonolizy wynosił kd1  $\approx$  5 (rys. 5.42). Wyżej wymienione korzystne aspekty stosowania częstotliwości rzędu 25 kHz mają ogromne znaczenie praktyczne dla budowy urządzeń do dezintegracji osadów w skali technicznej.



b)





100,0

13,7

20,6

150,0



Rys. 5.42. Wpływ energii właściwej na zmienność wskaźników efektów lizy osadu K 3.6 nadźwiękawianego w OL-My-1

Fig. 5.42. The influence of specific energy on the variability of indicators of lisys results for K 3.6 sludge ultrasonically treated in OL-My-1

#### 5.3.3. Wyniki badań w skali ułamkowo-technicznej – etap IV-1/2 tech.

Zastosowane w badaniach dezintegratory dla skali ułamkowo-technicznej reprezentowały zarówno typ konstrukcji z sonotrodą zanurzeniową (dezintegrator ITE - W-wa, rys. 4.5), jak i z emiterami płaskimi (dezintegratory OL-My-3, OL-Bcz/m, OL-Wn/m, rys. 4.6a,b). Dane techniczne wymienionych dezintegratorów zamieszczono w tabeli 5.6.

# Badania wpływu objętości komory dezintegracji i grubości warstwy nadźwiękawianej osadu w dezintegratorze z sonotrodą

W dezintegratorze ITE-W-wa położenie sonotrody pod zwierciadłem osadu i nad dnem komory było stałe, centralne (w odróżnieniu od dezintegratora WK- 2000), co wynikało między innymi z uwzględnienia przez konstruktorów urządzenia wyników badań z etapu I - lab. i etapu II - lab. (Zielewicz-Madej i Waseńczuk, 2004). Ponadto, konstrukcja dezintegratora umożliwiła badania w warunkach statycznych dla dwóch mocy generatora (800W i 1200W) i dwóch objętości komory VD = 1,0 dm<sup>3</sup>, VD = 2,5 dm<sup>3</sup>, które to objętości odpowiadały odległości L1 = 180 mm i L2 = 480 mm emitera od ściany komory dezintegracji (zatem także grubości warstwy nadźwiękawianego osadu w kierunku rozchodzenia się fali ultradźwiękowej). Badania w warunkach dynamicznych prowadzono tylko dla całkowitej pojemności komory VD = 2,5 dm<sup>3</sup> i dwóch natężeń przepływu, odpowiadających czasowi zatrzymania tND = 7,0 min lub tND = 4,0 min. Z uwagi na konstrukcję dezintegratora, zwłaszcza usytuowanie sonotrody, położenie emitera nad dnem i pod zwierciadłem osadu (h  $\approx$  h1) w komorze nadźwiękawiania nie było związane z grubością warstwy osadu: hE. Jak wykazały poprzednie badania, w których jednym z parametrów zmiennych była grubość warstwy osadu nad lub pod emiterem (zależnie od zwrotu wektora rozchodzenia się fali), zasięg skutecznego oddziaływania fali o częstotliwości rzędu 20 kHz, na ogół nie przekraczał 5 cm. W dezintegratorze ITE-W-wa grubość warstwy hE odpowiadała nie zanurzeniu emitera, ale długości komory L w kierunku równoległym do głównego kierunku emisji, (L1odpowiada hE1, L2 odpowiada hE2). Z tego powodu przy zwiększaniu objętości komory efekt nadźwiękawiania był gorszy nie tylko ze względu na mniejszą gęstość energii, ale ponieważ część osadu była poza zasięgiem skutecznego oddziaływania pola ultradźwiękowego. Końcowy efekt był, zatem skutkiem "rozcieńczenia" dobrze zdezintegrowanego osadu w osadzie słabo albo wcale niezdezintegrowanym. Efekt ulegał zmniejszeniu ze wzrostem objętości komory (rys. 5.43). Powyższą obserwację potwierdzają także efekty nadźwiękawiania w warunkach dynamicznych (rys. 5.46 - 5.49).

Podczas przepływu osadu przez komorę dezintegracji zachodziła wymiana warstw osadu w zasięgu oddziaływania emitera, co powodowało lepsze efekty nadźwiękawiania niż dla emisji w warunkach statycznych przy tej samej objętości próby i przy porównywalnym czasie oddziaływania. Nadźwiękawianiu poddawano tylko osady K i Z. Podobnie jak to miało miejsce w poprzednich seriach (etap I-lab. i etap II-lab.), osad K okazał się również zdecydowanie bardziej podatny na dezintegrację ultradźwiękową w porównaniu z osadem Z (mimo iż dezintegrację prowadzono w urządzeniach o innej konstrukcji) (rys. 5.43).

Najbardziej korzystny poziom bezpośrednich efektów dezintegracji – odpowiednio maksymalny wskaźnik sonolizy kd1 = 2,7 – osiągnięto nadźwiękawiając osad K 4.3 (Co = 4,3% s.m.) w czasie tND = 5 min, tj. zużywając energię EG = 66,5 Wh, przy gęstości energii WG = 26,6 kWh/m<sup>3</sup>, energii właściwej EG(kg) = 0,62 kWh/kg s.m. i energii lizy EGL = 500 kWh/kg  $\Delta$ ChZTnd. Z kolei najbardziej korzystną relację między gęstością energii a ilością energii zużytej na sonolizę (EGL = 350 kWh/kg  $\Delta$ ChZT), przy wzroście rozpuszczonego  $\Delta$ ChZT na poziomie 100% (wskaźnik sonolizy kd1 = 2,0) uzyskano nadźwiękawiając osad K 2.8, w czasie tND = 2 min (EG = 26,6 Wh) z gęstością energii WG = 10,6 kWh/m<sup>3</sup> i energią właściwą EG(kg) = 0,38 kWh/kg s.m. (rys. 5.44). Tabela 5.6

Charakterystyki dezintegracji w	urządzeniach dla skali ułamkowo-technicznej
---------------------------------	---

							5
	Moc generatora PG	Częstotli- wość f	Pole emitera AE	Pole komory AD	Gęstość mocy (natężenie) IGE	Gęstość mocy (natężenie) IGD	Stosowane czasy nadźwiękawiania tND
57	kW	kHz	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>	min
-w	400/800	20	7.0	56.4	57 1/114 3	7 1/14 2	10,100
ITE-W	Objętość komory VD	Energia* EG	Położen e emitera h	i AD/AE	Dawka energii* DGE	Dawka energii* DGD	Gęstość energii* WG=EG(m <sup>3</sup> )
	cm <sup>3</sup>	kWh	cm	b.w.	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/dm <sup>3</sup>
	1000/2500	6,7/13,3	3,0	8,0	0,95/1,9	0,1/0,2	1,1/2,1
terów)	Moc generatora PG	Częstotli- wość f	Pole emitera AE	Pole komory AD	Gęstość mocy (natężenie)I GE	Gęstość mocy (natężenie)IG D	Stosowane czasy nadźwiękawiania tND
Bi	kW	kHz	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>	min
6 e	500	22	144,0	1800	3,5	0.27	10-300
DL-My-3 (	Objętość komory VDmax	Energia* EG	Położe- nie emitera h	AD/AE	Dawka energii* DGE	Dawka energii* DGD	Gęstość energii* WG=EG(m <sup>3</sup> )
0	cm <sup>3</sup>	kWh	cm	b.w.	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/dm <sup>3</sup>
	18000	8,3	1.0÷10.0	12.8	01	0.005	5 2
iterów)	Moc generatora PG	Częstotli- wość f	Pole emitera AE	Pole komory AD	Gęstość mocy (natężenie)I GE	Gęstość mocy (natężenie)IG D	Stosowane czasy nadźwiękawiania tND
em	kW	kHz	cm <sup>2</sup>	cm2	W/cm2	W/cm2	min
12	500	22	288,0	1800	1.7	0.28	10-300
L-Wn/m (	Objętość komory VDmax	Energia* EG	Położe- nie emitera h	AD/AE	Dawka energii* DGE	Dawka energii* DGD	Gęstość energii* WG=EG(m <sup>3</sup> )
9	cm <sup>3</sup>	kWh	cm	b.w.	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/dm <sup>3</sup>
	18000	8,3	10,0	6,1	0,03	0,005	0.5
miterów)	Moc generatora PG	Częstotli- wość f	Pole emitera AE	Pole komory AD	Gęstość mocy (natężenie)I GE	Gęstość mocy (natężenie)IG D	Stosowane czasy nadźwiękawiania tND
2 e	kW	kHz	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>	min
5	500	22	288,0	1800	1,7	0,28	1.0 - 30.0
-Bcz/m	Objętość komory VD	Energia* EG	Położe- nie emiterah	AD/AE	Dawka energii* DGE	Dawka energii* DGD	Gęstość energii* WG=EG(m <sup>3</sup> )
ō -	cm3	kWh	cm	b.w.	Wh/cm2	Wh/cm <sup>2</sup>	Wh/dm <sup>3</sup>
	40000	8,3	12,0	6,1	0,03	0.005	0.2

LEGENDA: \* Wielkości zmienne w funkcji czasu - wartości wielkości podano dla tND = 1 min

Dla nieco większej energii lizy i przy zbliżonej wartości energii właściwej, uzyskanych dla trzyminutowego nadźwiękawiania osadu K 2.8 (o koncentracji 2.8%) uzyskano tylko nieco większy efekt lizy komórek, tj. kd1 = 2,1. Dla energii właściwej poniżej poziomu uważanego przez badaczy i eksploatatorów za zadowalający, tj poniżej 0,5 kWh/kg s.m., w żadnym z przypadków przedstawionych na rysunku 5.45 nie uzyskano kd1  $\geq$  2, a więc większego niż 100% przyrostu ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej.

Na rysunku 5.47 przedstawiono wpływ objętości próby dla tego samego osadu, nadźwiękawianego przy różnych wartościach gęstości energii, na efekt lizy oraz zużycie energii na jego uzyskanie. Najmniejsze zużycie energii na lizę przy relatywnie wysokich przyrostach ChZT wystąpiło, podobnie jak w poprzednio omówionym przykładzie, dla gęstości energii WG = 26,7 kWh/m<sup>3</sup>, przy czym dotyczyło połączenia czasu emisji tND = 2 min i objętości VD = 1000 cm<sup>3</sup>. Zgodnie z interpretacją przytoczoną powyżej, dla takich samych gęstości energii decydującą rolę, przy poziomym położeniu sonotrody względem dna komory, będzie odgrywała objętość próbki. Z powodu "rozcieńczania" warstwy osadu zdezintegrowanego w pozostałej objętości, im większa będzie ta objętość, tym gorszy efekt dezintegracji, nawet przy długich czasach nadźwiękawiania i dużych gęstościach energii. Podobną zależność można zaobserwować porównując efekty dezintegracji dla różnych odległości (L1 i L2) emitera od ściany komory (rys. 5.48). Można jednakże zaobserwować, że w warunkach dynamicznych niekorzystny wpływ wzrostu objętości i zwiększenia grubości warstwy na efekty dezintegracji jest kompensowany wskutek wymiany warstw osadu w otoczeniu emitera.



Rys. 5.43. Porównanie wpływu objętości komory w dezintegratorze ITE-W-wa na efekty dezintegracji osadu K i Z





- Rys. 5.44. Porównanie efektów dezintegracji osadu K i osadu Z przy zastosowaniu takich samych warunków nadźwiękawiania w dezintegratorze ITE-W-wa
- Fig. 5.44. Comparison of the effects of disintegration of K and Z sludge using the same conditions of ultrasonic treatment in ITE-W-wa disintegrator



- Rys. 5.45. Wpływ stężenia suchej masy osadu, czasu nadźwiękawiania tND i energii włożonej EG na wartości wskaźników bezpośrednich efektów dezintegracji ultradźwiękowej dla osadu K w dezintegratorze ITE-W-wa
- Fig. 5.45. Effect of sludge concentration, ultrasonic treatment time tND and supplied energy EG on indicators of direct results of ultrasonic disintegration for K sludge in ITE-W-wa disintegrator



Rys. 5.46. Wpływ stężenia suchej masy osadu, czasu tND i mocy generatora PG na wartości wskaźników bezpośrednich efektów dezintegracji ultradźwiękowej dla osadu K nadźwiękawianego w warunkach dynamicznych w dezintegratorze ITE-W-wa

Fig. 5.46. Effect of sludge concentration, time tND and generator's power PG on indicators of direct results of ultrasonic disintegration for K sludge ultrasonically treated under dynamic conditions in ITE-W-wa



- Rys. 5.47. Wpływ gęstości energii WG i objętości na wartości wskaźników dezintegracji osadu K 1.0 nadźwiękawianego w urządzeniu ITE-W-wa
- Fig. 5.47. Effect of energy density WG and volume on indicators of K 1.0 sludge disintegration ultrasonically treated in ITE-W-wa



Rys. 5.48. Porównanie efektów dezintegracji osadów dla różnych odległości emitera L1 i L2 od ściany komory dezintegracji

Fig. 5.48. Comparison of sludge disintegration effects for different emitter distances L1 and L2 from the wall of disintegration chamber



Rys. 5.49. Porównanie efektów dezintegracji osadu K w warunkach statycznych (S) i dynamicznych (D) przy zastosowaniu zbliżonych czasów nadźwiękawiania w dezintegratorze ITE-W-wa
 Fig. 5.49. Comparison of the effects of K sludge disintegration under stable (S) and dynamic (D) conditions using similar ultrasonic treatment times in ITE-W-wa disintegrator

Badania wpływu objętości komory dezintegracji i grubości warstwy nadźwiękawianego osadu w dezintegratorach z emiterem płaskim

Dezintegratory z emiterem płaskim zawierały w swojej konstrukcji sześć (Ol-My-3) lub dwanaście (OL-Bcz/m, OL-Wn/m) emiterów, a ponadto w dwóch ostatnich nadźwiękawianiu towarzyszyło mieszanie ciągłe zawartości komór.

W dezintegratorze Ol-My-3 badano wpływ wysokości warstwy tego samego rodzaju osadu (osadu z oczyszczalni K o stężeniu suchej masy Co = 3,5%) na efekt wzrostu ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej (bezpośredni efekt dezintegracji wyrażony wskaźnikiem sonolizy kd1) oraz ilość energii EGL potrzebnej na uzyskanie 1kg  $\Delta$ ChZTnd, co przedstawiają zależności na rys. 5.50a,b; 5.51). Badano także wpływ stężenia suchej masy, w zakresie 1,9 - 6,3% dla osadu z oczyszczalni Z (rys. 5.52). Pomimo iż dezintegrator OL-My-3 nie był wyposażony w mieszadło, wykonano także serię pomiarów z mieszaniem sekwencyjnym i ciągłym zawartości komory przy użyciu laboratoryjnego, wolnoobrotowego (250 obr/min) mieszadła łopatkowego o osi pionowej.

Badaniom wpływu wysokości warstwy osadu nadźwiękawianego nad emiterem na efekty dezintegracji celowo poddano osad K, którego największą podatność na dezintegrację ultradźwiękową wykazały uzyskane wyniki z badań laboratoryjnych. Wartości wskaźników dezintegracji kd1 dla tego osadu były na tyle duże i zróżnicowane, że wyraźnie uwidoczniły się zmiany efektów sonolizy w osadach przy różnej grubości warstwy nadźwiękawianej hE. Charakterystyczny dla osadu K był ogromny skok pomiędzy wartościami kd1 uzyskanymi dla nadźwiękawiania warstwy osadu h1 = hE = 1cm a pozostałymi grubościami warstw, tj. hE = 3 cm, hE = 5 cm i hE = 10 cm (rys. 5.50a). Ponadto, różnice pomiędzy wartościami kd1 dla poszczególnych warstw zwiększały się ze wzrostem energii włożonej w nadźwiękawianie (rys. 5.50b), co z kolei wywierało istotny wpływ na ilość energii potrzebnej na uzyskanie lizy. Energia lizy EGL w przypadku najcieńszej warstwy osadu podlegała niewielkim zmianom i utrzymując się na poziomie 100 - 150 kWh/kg  $\Delta$ ChZTnd była kilka razy mniejsza niż dla pozostałych warstw (rys. 5.50b).

W skali technicznej zapewnienie tak cienkiej warstwy osadu nad emiterem jest praktycznie niemożliwe, dlatego porównano uzyskiwane efekty, odnosząc je do wybranych zakresów energii właściwej (rys. 5.51) i gęstości energii, które uznano za możliwe do zastosowania w warunkach technicznych (tabele 5.7 i 5.8). Na rysunku 5.52 przedstawiono porównanie efektów lizy opisanych wskaźnikami sonolizy kdl dla gęstości energii wynoszącej WG = 19 Wh/dm<sup>3</sup> i różnych wysokości warstw osadu K nad emiterem, a także różnych stężeń suchej masy przy stałej wysokości hE osadu Z dla dezintegracji i w urządzeniu OL-My-3. Porównanie efektów dezintegracji na podstawie wartości podanych w tabeli 5.9 wykazało duże znaczenie gęstości energii i energii właściwej w ich uzyskiwaniu. Bardziej korzystne efekty otrzymywano przy większej gęstości energii, mimo iż pozostałe wskaźniki, jak objętość próbki i grubość warstwy nadźwiękawianego osadu miały wartości zbliżone. Wyraźne różnice efektu sonolizy (prawie o 80% wyższy wskaźnik kd1 dla nadźwiękawiania w OL-Wn/m, przy gęstości energii dwukrotnie większej niż w OL-Bcz/m, tab. 5.9) ujawniły się dopiero przy wartościach energii właściwej EG(kg) > 0,1 kWh/kg s.m. odpowiadającej czasowi tND > 15 min (rys. 5.53).



Rys. 5.50a,b. Wpływ grubości warstwy osadu K nad emiterem (grubość warstwy nadźwiękawianej hE) oraz energii EG na wartość wskaźnika sonolizy i energię sonolizy w dezintegratorze OL-My-3

Fig. 5.50a,b. Effect of the thickness of K sludge layer over the emitter (thickness of ultrasonically prepared layer hE) and energy EG on the index and energy of sonolisys in OL-My-3 disintegrator



- Rys. 5.51. Porównanie efektów dezintegracji dla warunków procesu odpowiadających poziomowi energii właściwej w zakresie EG(kg) = 0,2 0,6 kWh/kg s.m. osadu K nadźwiękawianego w dezintegratorze OL-MY-3
- Fig. 5.51. Comparison of disintegration effects for process parameters corresponding to specific energy within a range of EG(kg) = 0,2 0,6 kWh/kg d.m. of K sludge ultrasonically prepared in Ol-My-3 disintegrator



- Rys. 5.52. Porównanie efektów sonolizy dla różnych warstw osadu nadźwiękawianego i różnych stężeń suchej masy przy takiej samej gęstości energii WG = 19,0 Wh/dm<sup>3</sup>
- Fig. 5.52. Comparison of the effects of sonolisys for different layers and concentration of dry mass of sludge ultrasonically prepared at the same energy density of WG =19,0 Wh/dm<sup>3</sup>

3,50 (mq) 3,00 ☑ kd1 (hE=12cm) Wskaźniki bezpośrednich któw dezintegracji kd1 (l 2,50 ■ kd1(hE=10cm) 2,00 1,50 1,00 0,50 0,00 MD (min) 3 5 30 2 10 15 20 4 8,3 16,7 25,0 33,3 41,7 83,3 125,0 166,7 250,0 EG(Wh)

Rys. 5.53. Porównanie efektów dezintegracji dla osadu K nadźwiękawianego w dezintegratorze OL-Bcz/m oraz OL-Wn/m dla różnych wartości tND (min), EG(Wh) i hE (cm)
Fig. 5.53. Comparison of disintegration effects for K sludge ultrasonically prepared in OL-Bcz/m and OL-Wn/m disintegrators for different tND (min), EG (Wh) and hE (cm)



Symbol osadu		Jednostka	K3.5	K 3.5**	K 3.5***	K 3 5*	719	73.7		76.2	
Grubość warstwy osadu nadźwiękawianego	h1=hE	cm	1	3	5	10 *	21.7	5		5**	5*
Wskaźniki bezpośrednich	ΔChZTnd	mg/dm <sup>3</sup>	663	793	1196	3342	320	397	285	701	832
dezintegracji	kd1	b.w.	4,40	4,20	4,87	16,05	3,86	3,42	2,30	4,20	4,80
Wielkości zmienne dezintegracji dla	tND	min	4	10	15	30	15	15	15	15	15
stałych: G=500 W, f=22 kHz	EG	Wh	33,3	83,3	125,0	250,0	125,0	125,0	125,0	125,0	125,0
$AD=144 \text{ cm}^2$ $AD=1800 \text{ cm}^2$ $AD/AE=12,8$	DGE	Wh/cm <sup>2</sup>	0,23	0,6	0,9	1,7	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
IGE=3,5W/cm <sup>2</sup> IGD=0,27 W/cm <sup>2</sup>	DGD	Wh/cm <sup>2</sup>	0,018	0,045	0,068	0,136	0,068	0,068	0,1	0,1	0,1
Wskaźniki	EG(m3)=WG	kWh/m <sup>3</sup>	18,1	19,8	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0
energetyczne	EG(kg)	kWh/kgsm	0,5	0,6	0,5	0,5	1,0	0,5	0,3	0,3	0,3
transformacji	EGL	kWh/ kgAChZTnd	168	350	348	249	1302	1050	1462	594	501

Porówname efektów dezintegracji w dezintegratorze OL-My-3, przy zastosowaniu tego samego, korzystnego, poziomu gęstości energii WG ≈ 19,0 kWh/m<sup>3</sup>

LEGENDA: \* wolne mieszanie mieszadłem łopatkowym w trakcie nadźwiękawiania, \*\*

Porównanie podatności na dezintegrację osadów K i Z dla takich samych warunków prowadzenia procesu w dezintegratorze OL-My-3

			BZ- 1/2 tech	.3 / OL-My	-3, K 3.5; s.n	n.=3,5 mg/dn	n <sup>3</sup> ; s.m.o.=70	%; ChZTo=	48900 mg/dr	n <sup>3</sup>	
Symbol serii / Dezi	ntegrator/Parametr	ry osadu	BZ- 1/2 tech	.4 / OL-My-	3 , Z 3.7; s.n	n.=3,7 mg/dn	1 <sup>3</sup> ; s.m.o.=69	%; ChZTo=	35500 mg/d	m <sup>3</sup>	St. Fer
Wielkości	tND	min	1	2	3	4	5	10	15	20	30
dezintegracji dla stałych:	EG	Wh	8,3	16,7	25,0	33,3	41,7	83,3	125,0	166,7	250,0
PG=500 W f=22 kHz	DGE	Wh/cm <sup>2</sup>	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,6	0,9	1,2	1,7
$AE=144 \text{ cm}^2$ ; $AD=1800 \text{ cm}^2$	DGD	Wh/cm <sup>2</sup>	0,005	0,009	0,014	0,018	0,023	0,045	0,068	0,091	0,136
AD/AE=12,8; IGE = 3.5W/cm <sup>2</sup>	h	cm					5,0				
$GD = 0,27 \text{ W/cm}^2$	VD	cm <sup>3</sup>			1		9000		-		
	ChZTnn	K 3.5			-		309				
Właściwości	(mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> )	Z 3.7					164				
cieczy osadowej	ChZTnd	K 3.5	420	554	594	514	613	1069	1505	2217	2851
przed i po	(mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> )	Z 3.7	164	164	410	259	259	475	561	1209	2246
nadźwiękawianiu	AChZTnd	K 3.5	111	245	285	205	304	760	1196	1908	2542
	$(mgO_2/dm^3)$	Z 3.7	0	0	246	95	95	311	397	1045	2082
Wskaźniki	kdl (bw)	K 3.5	1,36	1,79	1,92	1,66	1,98	3,46	4,87	7,17	9,23
dezintegracji	kd1 (bw)	Z 3.7	1,00	1,00	2,50	1,58	1,58	2,90	3,42	7,37	13,70
	EG(m <sup>3</sup> )=WG	K 3.5	1,3	2,5	3,8	5,1	6,3	12,6	19,0	25,3	37,9
Wskaźniki	(kWh/m <sup>3</sup> )	Z 3.7	1,3	2,5	3,8	5,1	6,3	12,6	19,0	25,3	37,9
Wskaźniki energetyczne	EG(kg) kWh/kg	K 3.5	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	0,7	1,1
dezintegracji i	s.m.	Z 3.7	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0
transformacji	ECI ( kWh/	K 3.5	250	227	292	542	457	365	348	291	328
	(kg∆ChZTnd)	Z 3.7	0	0	339	1170	1462	893	1050	532	400

Porównanie efektów dezintegracji osadu G, nadźwiękawianego w urządzeniach o różnej konstrukcji (**OL-Wn/m i OL-Bcz/m**) dla podobnych wartości charakterystyk osadu oraz objętości komory i grubości warstw osadu w komorze

			BZ-1/2 tech	.5/OL-Bcz/1	n, hE=12 cm	, VD=15,6 d	m <sup>3</sup> . Co=4.7	me/dm <sup>3</sup> : s.m.	0.= 70 % Ch	ZTo=61500	moldm3
Symbol serii / ]	Dezintegrator/Paran	netry osadu	BZ-1/2 tech	5/ OL-Wh/	m hE=10 cm	VD=13 chm	Co=4 S mo	(dm3. emo=7	0.0% Ch7TA	- 61140 mm	1.19 mil
	Q	- min	1	2	5	4	S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	10	15	100-170-	
. M. C. 1423		1			2	-	0	IU	CT	20	30
WSKaznika		G47	1,04	1,11	1,11	1,38	1,11	1,21	1.52	1.73	1.97
dezintegracji	kdl (bw)	G45	1,18	1,28	1,49	1.22	122	1.39	2.50	275	702
	EQ(m <sup>3</sup> )=WG	G47	0,2	0,4	0,6	0,8	1.0	21	31	47	1745
Wskaźniki	(kWh/m <sup>3</sup> )	G45	0.5	00	14	10	22	16	00	74	C'IN I
					14	264	4	4,0	6,9	3.3	13,9
energetyczne	EO(kg)	G4.7	0'00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,04	0,07	0.09	0.13
dezintegracji i	(kWh/kgsm)	G45	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	60'0	0.14	0.19	0.78
uanstormacji	BGL (KWh/	G47	5556	3968	5952	2268	9921	10288	6219	5910	1999
	kgAChZTnd)	G45	1323	1684	1462	4444	5556	6173	2305	LELC	3160
										10100	inte

172

5.4. Wyniki badań uzupełniających w skali pilotowej

Badania uzupełniające przeprowadzono w skali pilotowej na oczyszczalni w "K" stosując dezintegratory PILOT-S (z sonotrodami) oraz Ol-My-Pilot (z emiterami płaskimi), opisane w rozdziale 4.2.

Wyniki badań przeprowadzonych w urządzeniu PILOT-S zamieszczono w tabeli 5.10 i przedstawiono na rys. 5.54 i 5.55. Uwidoczniły one wyraźną różnicę pomiędzy stężeniami LKT uzyskiwanych z osadów nienadźwiękowionych i nadźwiękowionych, pomimo iż wzrost ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu nadźwiękowionego (sonoliza komórek mikroorganizmów) nie był duży i wyrażał się wskaźnikami w zakresie kd1 = 1,2 -3,1(tab.5.10). Największy efekt lizy komórek uzyskano dla największej zastosowanej energii EG = 105 Wh, jednakże, z uwagi na dużą objętość komory dezintegracji, wskaźnik zużycia energii na jednostkę objętości był bardzo mały, EG(m<sup>3</sup>) = 2,0 kWh/m<sup>3</sup> (wskaźnik zużycia energii na jednostkę objętości EG(m<sup>3</sup>), liczbowo odpowiadający gęstości energii WG pola ultradźwiękowego, odniesionej do mocy generatora zasilającego przetwornik elektroakustyczny, został zdefiniowany i zastosowany w kontekście uzyskiwanych efektów, a nie wielkości emisji pola). Stosunkowo mały, w porównaniu z uzyskiwanymi w warunkach laboratoryjnych, był także wskaźnik energii właściwej EG(kg) = 0,35 kWh/kg s.m.



Rys. 5.54. Porównanie efektów lizy i acydyfikacji dla dezintegracji ultradźwiękowej prowadzonej w skali pilotowej na urządzeniu PILOT-S, dla różnych wartościach generowanej energii
 Fig. 5.54. The comparison on the effects of lisys and acidification for ultrasonic disintegration performed on a pilot scale in PILOT-S apparatus at different values of energy generated

Przy zastosowaniu takich samych wartości mocy generatora i czasu nadźwiękawiania, w zakresie mocy PG = 1260 - 960 W, obserwowano różnice uzyskiwanych efektów bezpośrednich pomiędzy oddziaływaniem pola w warunkach pracy statycznej i dynamicznej (podczas przepływu podawanego za pomocą pompy, pod ciśnieniem 0,15 Mpa). Efekty lizy dla mocy PG = 980 W prawie nie występował, mimo to nadźwiękawianie wspomogło pozyskanie LKT, jako LKT(t)nd, z osadu fermentowanego.

174



Ilości mocy i energii wydatkowanej w procesie, PG (W), EG (Wh), EG(kg) (Wh/kg s.m.), EG(m3) (Wh/m<sup>3</sup>),

- Rys. 5.55. Porównanie efektów bezpośrednich i technologicznych dezintegracji w warunkach statycznych i dynamicznych dla urządzenia PILOT-S, przy zastosowaniu takich samych warunków nadźwiękawiania
- Fig. 5.55. The comparison of direct and technological effects of disintegration under static and dynamic conditions for PILOT-S facility using the same conditions of ultrasonic treatment

W podobnych badaniach w skali ułamkowo-technicznej, w których stosowano dezintegrator ITR-Warszawa (również z sonotrodą), wymiana warstw osadu wokół emitera, wskutek ciągłego przepływu, także wpłynęła korzystnie na końcowy efekt dezintegracji. Zróżnicowanie efektów dezintegracji może wynikać nie tylko z różnicy skali urządzeń, ale może być także skutkiem różnicy ciśnienia, występującego w trakcie przepływu osadu przez obydwa urządzenia (ponieważ komora dezintegracji urządzenia PILOT-S jest komorą zamkniętą).

Nadźwiękawianie w urządzeniu OL-My-Pilot przyniosło korzystne efekty bezpośredniej dezintegracji (kdl > 1,0 i kd2 > 1,0) tylko dla wysokości warstw osadu nad emiterem hE  $\leq 20$  cm. Mimo to, podobnie jak w poprzednio opisanej serii badawczej, także w przypadku braku wyraźnego wzrostu wskaźników bezpośrednich efektów dezintegracji obserwowano, wprawdzie niewielkie, na poziomie 30% lub 40% wzrostu LKT, lecz jednak pozytywne skutki technologiczne nadźwiękawiania (tab. 5.11). Wzrost LKT(t)nd nie był spowodowany tylko rozkładem rozpuszczonej substancji organicznej, uzyskanej wskutek lizy komórek mikroorganizmów (ChZTnd), do prostych kwasów organicznych, ponieważ opisujący ten proces wskaźnik transformacji był, w tym przypadku, bliski lub równy zeru (k(t)TRANS=0).



Ilość energii EG (Wh) i dawki energii DGD, DGE (Wh/cm<sup>2)</sup>

 Rys. 5.56. Porównanie efektów bezpośrednich i technologicznych dezintegracji dla urządzenia PILOT-S i OL-My-Pilot, przy zastosowaniu takich samych warunków nadźwiękawiania
 Fig. 5.56. The comparison of direct and technological effects of disintegration for PILOT-S and OL-My-Pilot apparatuses using the same conditions of ultrasonic treatment

Na rys. 5.56 porównano efekty dezintegracji osadu przy zachowaniu takich samych warunków emisji ultradźwiękowej w obydwu dezintegratorach. Dla mniejszych dawek energii lepsze efekty dezintegracji (przy mniejszym jednostkowym zużyciu energii na ich uzyskanie) wystąpiły po nadźwiękowieniu osadu w dezintegratorze z emiterami płaskimi. Dla dwukrotnie większych dawek energii nadźwiękawiania w obydwu dezintegratorach uzyskano podobne efekty dezintegracji. Jednakże mniejsze wskaźniki jednostkowego zużycia energii na lizę i acydyfikację wykazywał proces prowadzony w dezintegratorze z sonotrodami.

Wielkości określające warunki i efekty dezintegracji ultradźwiękowej prowadzonej w skali pilotowej w urządzeniu PILOT-S

Se	ria/dezintegrator		PILOT-S												
	Symbol osadu	1 3		14		K 3.6	i (test s	statycz	ny)		=	1	K dv	. 3.6*(1 namic:	est zny)
Parametr	y osadu	Jednostka			sn	n =3 ,6	%; sm	0 = 699	%: Ch	ZTo =	81000	mg/dm	3		
	ChZTnn	mg/dm <sup>3</sup>			-		20	4						236	-
	LKTnn	$mg/dm^3$					74	1						126	-
Doromotru sisses	ηAnn=LKTnn/ ChZTnn	%					36	5						53	
osadowei przed i po	ChZTnd	mg /dm <sup>3</sup>	234	344	256	248	244	276	236	624	336	284	484	432	256
nadźwięka-	ΔChZTnd	mg /dm <sup>3</sup>	30	140	52	44	40	72	32	420	132	80	248	196	20
wianiu	LKTnd	mg /dm <sup>3</sup>	90	120	100	98	120	92	98	120	98	96	192	168	144
	ΔLKTnd	mg /dm <sup>3</sup>	16	46	26	24	36	18	24	46	24	22	66	42	18
	ηAnd=LKTnd/ ChZTnd	%	49	35	39	40	49	33	42	19	29	34	40	39	56
	LKT(t)nn	mg/dm <sup>3</sup>	720						504						
	$\Delta LKT(t)nn$	mg/dm <sup>3</sup>	646							378					
Efekty pozyskania	tf(LKT)nn	d					6					-	6		
LK I z osadu	LKT(t)nd	mg/dm <sup>3</sup>	768	924	816	816	912	1100	936	1060	840	996	684	672	660
nienadzwięko-	$\Delta LKT(t)nd$	mg/dm <sup>3</sup>	48	204	96	96	192	380	216	340	120	276	184	168	156
nadźwiekowionego	tfLKTnd	d	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
in all interesting the second s	ΔLKT(t)	mg/dm <sup>3</sup>	694	850	742	742	838	1026	862	986	766	922	558	546	534

관리에게 같은 것	tND	min	1	2	2	2	3	3	3	5	5	5	5	5	5
Parametry zmienne dezintegracji dla	PG	W	1260	1260	1120	980	1260	1120	980	1260	1120	980	1260	1120	980
stałych: $f = 20$ kHz, AE = 19,6 cm <sup>2</sup> ,	EG	Wh	21	42	37	30	63	56	49	105	94	83	105	94	83
$AD = 176,6 \text{ cm}^2,$ AD/AE = 9,	IGE	W/cm <sup>2</sup>	12,9	12,9	11,4	10,0	12,9	11,4	10,0	12,9	11,4	10,0	12,9	11,4	10
$VD = 51000 \text{ cm}^2$ , $$ VD/AE = 2602, h = 25  cm.	IGD	W/cm <sup>2</sup>	1,4	1,4	1,3	1,1	1,4	1,3	1,1	1,4	1,3	1,1	1,4	1,3	1,1
h1 = 25  cm h/h1 = 1	DGE	Wh/cm <sup>2</sup>	0,21	0,43	0,38	0,33	0,64	0,57	0,50	1,07	0,95	0,83	1,07	0,95	0,83
	DGD	Wh/cm <sup>2</sup>	0,0	0,0	0,04	0,04	0,07	0,06	0,06	0,12	0,11	0,09	0,12	0,11	0,09
	kd1	b.w.	1,0	1,69	1,25	1,22	1,20	1,35	1,16	3,06	1,65	1,39	2,05	1,83	1,08
	kd2	b.w.	1,35	1,62	1,35	1,32	1,62	1,24	1,32	1,62	1,32	1,30	1,52	1,33	1,14
	kt2	b.w.	1,07	1,28	1,13	1,13	1,27	1,53	1,30	1,47	1,17	1,38	1,36	1,33	1,31
	kt4	b.w.	1,03	1,24	1,11	1,11	1,23	1,56	1,30	1,46	1,15	1,39	1,30	1,33	1,37
Wskaźniki	ktLKT	b.w.	0,04	0,05	0,04	0,03	0,05	0,02	0,03	0,05	0,03	0,02	0,12	0,08	0,03
dezintegracii i	ktTRANS	bw	0,00	0,16	0,07	0,06	0,05	0,07	0,04	0,43	0,17	0,09	0,44	0,36	0,04
transformacii	EG(m3)	kWh/m <sup>3</sup>	0,41	0,90	0,72	0,54	1,20	1,04	0,96	1,98	1,76	1,53	1,98	1,76	1,53
	EG(kg)	kWh/kgsm	0,05	0,15	0,10	0,10	0,20	0,20	0,15	0,35	0,30	0,25	0,35	0,30	0,25
	EGL	kWh/ kg/ChZTnd	1423	1000	2395	2475	5250	2595	5105	835	2355	3405	1410	1585	1361
	EGA	kWh/	105	165	168	147	255	182	190	355	411	296	627	570	510

Dezintegrator	Ol-My-Pilot				10.11	-	
Symbol osadu i			s.m. =	3,6%;	s.m.o. =	71,0%	, D,
jego parametry	K 3.6	Jednostka	ChZT	o = 51 (	)00 mg/	dm <sup>3</sup>	
1 3 42 2 3	ChZTnn	mg /dm <sup>3</sup>		-	82	-	
2 <u>5 18 19 19 19</u>	LKTnn	$mg/dm^3$		1	71	211	
	ηAnn=LKTnn/ ChZTnn	%		Ê.	87	Č.	-
Parametry cieczy	ChZTnd	mg /dm <sup>3</sup>	284	184	140	82	82
padźwieka-	ΔChZTnd	$mg/dm^3$	202	102	58	0	0
wianiu	LKTnd	$mg/dm^3$	120	152	125	71	71
	ΔLKTnd	$mg/dm^3$	49	81	54	0	0
	ηAnd=LKTnd/ ChZTnd	%	62	89	87	87	87
A Partie	LKT(t)nn	mg/dm <sup>3</sup>		1.1	348	-11	
Efaltty nominkania	ΔLKT(t)nn	mg/dm <sup>3</sup>			277		
LKT z osadu	tfLKTnn	d		-	6		
nienadźwięko-	LKT(t)nd	mg/dm <sup>3</sup>	552	508	504	468	504
nienadzwięko- wionego i nadźwiękowio- nego	$\Delta LKT(t)_{nd}$	mg/dm <sup>3</sup>	204	160	152	120	152
	tfLKTnd	d	6	8	6	8	8
nego	ΔLKT(t)	mg/dm <sup>3</sup>	481	337	433	397	433
dezintegracji dla stałych: P <sub>G</sub> =600W	TND	min	5	10	5	5	5
f=20kHz, IGE=5W/cm <sup>2</sup> ,	h	cm	10	10	20	30	40
$IGD=0,77W/cm^{2},$ AE= 120 cm <sup>2</sup> ,	EG	Wh	50	100	50	50	50
$AD=780 \text{ cm}^2$ $AD/AE=6,5$	DGE	Wh/cm <sup>2</sup>	0,42	0,83	0,42	0,42	0,42
V <sub>D</sub> =7800 cm <sup>3</sup> VD/AE=65	DGÐ	Wh/cm <sup>2</sup>	0,06	0,13	0,06	0,06	0,06
	kd1	b.w.	3,5	3,5	1,7	1,0	1,0
	kd2	b.w.	2,1	1,8	1,0	1,0	1,0
	kt2	b.w.	1,6	1,5	1,4	1,3	1,4
	ktLKT	%	10,2	24,0	12,5	0,0	0,0
Wskaźniki	ktTRANS	%	42,0	59,9	13,4	0,0	0,0
dezintegracji i	EG(m3)	kWh/m <sup>3</sup>	6,4	12,8	3,2	2,1	1,6
transformacji	EG(kg)	kWh/kgsm	0,18	0,36	0,09	0,06	0,04
	EGL	kWh/ kg∆ChZTnd	825	1650	2874	nb	nb
	EGA	kWh/	347	989	385	420	385

## 6. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

6.1. Wybór najbardziej istotnych czynników wpływających na bezpośrednie efekty dezintegracji ultradźwiękowej

Wskazanie istotnych wielkości charakterystycznych dezintegracji ultradźwiękowej metodą analizy czynnikowej

W wyniku dezintegrującego oddziaływania pola ultradźwiękowego na osad nadmierny uzyskano bezpośrednio po nadźwiękowieniu efekty, których wielkość była zależna od warunków prowadzenia procesu. Bezpośrednie efekty nadźwiękawiania monitorowano jakościowo i ilościowo w postaci zmian właściwości fizykochemicznych osadów nadźwiękowionych. Przedmiotem obserwacji były zjawiska dyspersji kłaczków osadu i sonolizy komórek mikroorganizmów oraz sonoacydyfikacji, które zostały zdefiniowane w rozdziale 5.1.

Celem wyodrębnienia czynników wiodących i ograniczenia liczby analizowanych zmiennych posłużono się metodą analizy czynnikowej. Na podstawie statystycznej analizy wyników badań (tab. 6.1a,b,c) zostały wyodrębnione trzy grupy czynników, mających wpływ na bezpośrednie efekty dezintegracji. Biorąc pod uwagę jakościową analizę wielkości oraz ich stopień istotności, zdefiniowano:

- czynnik 1 jako charakteryzujący jakość cieczy osadowej,
- czynnik 2 jako cechujący urządzenie do dezintegracji,
- czynnik 3 jako reprezentujący początkowe właściwości osadu.

Porównując ten sposób grupowania charakterystyk z przyjętymi na początku wielkościami, w schemacie powiązań pomiędzy charakterystykami procesu dezintegracji wskazanymi przez autorkę w procedurze badań własnych (rys. 5.1) można zauważyć, że są one bardzo zbliżone. Szczególne znaczenie dla efektu dezintegracji ultradźwiękowej mają właściwości początkowe osadu, o czym świadczy wysoka korelacja pomiędzy wielkościami ChZTnn, CSKnn i początkowym udziałem LKTnn w ChZTnn, wyrażonym stopniem acydyfikacji ηAnn (tab. 6.2). Analiza czynnikowa wskazuje także na większy wpływ (wagę statystyczną) czynników związanych z początkowymi właściwościami osadów, rozdzielając cechy osadu (jako układu polidyspersyjnego) od wyodrębnionych cech cieczy osadowej.

Z wielkości charakteryzujących właściwości cieczy osadowej (grupa czynnika 1) znaczący wpływ na efekty procesu dezintegracji ultradźwiękowej wykazywała wartość ChZTnn, substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej i stężenie LKTnn w cieczy osadowej, a także

#### Część (b) - Wagi statystyczne dla osadu Z

Osad Z		20 m v.	
Składowe główne (	istotne > 0,7)		
Stopień dopasowani	a 89,5 %		1. August 1.
Walroźniki	Ładunki czy	nnikowe(Vari	max znormali
W SKAZIIIKI	Czynnik 1	Czynnik 2	Czynnik 3
Co (%)	0,96	-0,04	0,04
CHZTo (mg/dm <sup>3</sup> )	0,98	-0,04	0,03
CHZTnn (mg/dm <sup>3</sup> )	0,75	0,05	-0,63
CSKo (s)	0,95	-0,06	0,04
LKTnn (mg/dm <sup>3</sup> )	-0,08	0,13	-0,87
ηAnn	-0,90	-0,02	0,42
f (kHz)	0,05	0,97	0,13
PG(W)	-0,11	0,97	-0,06
IG (W/cm2)	-0,11	0,97	-0,06
$\Delta ChZTnd (mg/dm^3)$	0,45	0,55	0,65
$\Delta$ LKTnd (mg/dm <sup>3</sup> )	0,48	0,78	-0,28
kd1 (bw)	0,06	0,87	0,29
kd2 (bw)	0,42	0,75	-0,43
ηAnd (%)	-0,27	0,28	-0,84

#### Część (c) - Udział wag statystycznych

Czynnik	Wartość własna	Udział ogółu, wariancja (%)	Skumul. wart. własna	Skumulowan awartość ogółu (%)
1	6,2	41,2	6,2	41,2
2	4,5	30,1	10,7	71,3
3	2,7	18,2	13,4	89,5

dezinegratora) na kierunku zasadniczym rozchodzenia się fali ultradźwiękowej. Grubość warstwy osadu nadźwiękawianego - hE, jak wykazano w jednym z kolejnych rozdziałów, stanowi najbardziej istotną wielkość charakteryzującą proporcje geometryczne obszaru nadźwiękawiania.

Wśród danych opisujących urządzenie analiza czynnikowa wykonana dla całości badań (tab. 6.2a) nie uwidoczniła istotnego znaczenia częstotliwości (waga 0,16), co może być spowodowane odrzuceniem przez autorkę, już w trakcie prowadzenia badań, częstotliwości spoza zakresu 20 - 25 kHz (początkowo niższej -10 kHz, a w skali ułamkowo-technicznej także wyższych od 20 - 25 kHz) i w związku z tym przeniesienie wpływu zmiennej na pozostałe czynniki. Natomiast analiza badań zasadniczych osadu Z (tab. 6.2b, czynnik 2) uwidacznia wyraźny wpływ częstotliwości (waga 0,97). Jak wykazuje zestawienie

180

stopień acydyfikacji nAnn=LKTnn/ChZTnn cieczy osadowej osadu nienadźwiękowionego. Natomiast stężenie suchej masy Co, początkowe ChZT osadu (ChZTo) oraz właściwości filtracyjne osadu (CSKnn) zostały uwidocznione w grupie czynnika 3. Rolę właściwości fizykochemicznych osadu w procesie dezintegracji ultradźwiękowej poddano dyskusji w rozdziale 6.2.

Jako istotne wystąpiły proporcje opisujące geometrię układu nadźwiękawianego (rys. 4.3), (Zielewicz-Madej, 2002, 2003), w której to grupie wyróżnia się usytuowanie emitera w komorze i proporcję pomiędzy polem emitera a polem komory, a także grubość warstwy osadu nadźwiękawianego pomiędzy emiterem a dnem - h1. W dezintegratorach z sonotrodą wysokość h1 jest także odległością emitera od dna komory (rozdział 4, rys. 4.3), natomiast w dezintegratorach z emiterem płaskim zamontowanym w dnie komory dezintegracji, h1 odpowiada wysokości warstwy nad emiterem. Zdecydowano wprowadzić wspólny dla wszystkich dezintegratorów symbol: hE, który oznacza grubość warstwy osadu znajdującego się w polu oddziaływania emitera (nad, pod, naprzeciwko emitera zależnie od budowy Tabela 6.1

Wpływ charakterystyk nadźwiękawiania na wskaźnik sonolizy - analiza czynnikowa Część (a) - Wagi statystyczne dla wszystkich osadów

Wszystkie osady			
Składowe główne (i	stotne $> 0,7$ )		Sector and a sector of the sector of the
Stopień dopasowania	. 62%		
Wekaźniki	Ładunki czynnikowe (V	/arimax znormaliz.)	
W SKaziliki	Czynnik 1	Czynnik 2	Czynnik 3
sm			-0,91
sm.org			0,72
ChZTo			-0,93
ChZTnn	0,85		
nH	0,81		
LKTnn	0,94		
nAnn	0,76		
CSKnn		0,66	
kd1	-0,43	0,43	
f		0,16	0,25
tND	-0,04	0,06	
hE		-0,89	
AD/AE		0,76	
h1		-0,71	
h/h1	0,56		
Udział	0,26	0,18	0,18
Wpływ poszczególny	ch czynników na wartości v	vskaźników sonolizy kd	
	Czynnik 1	Czynnik 2	Czynnik 3
kd1	-0,15	0,20	0,11

wskaźników lizy w tabeli 6.3, najwiecej obserwacji - tj. 279 w stosunku do 472, czvli 59% wszystkich obserwacji - wykonano dla częstotliwości z zakresu 20 - 25 kHz i dla tego też zakresu uzyskano największą liczbę przypadków, w których po nadźwiękowieniu osadu nastapił co najmniej 100% wzrost ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej (wskaźnik kd1 > 2). Liczba spostrzeżeń spełniajacych wartości kryterialne (zaproponowane przez autorkę) w odniesieniu do pozostałych wskaźników (bezpośrednich i technologicznych efektów dezintegracji) preferuje czestotliwości z zakresu 20 - 25 kHz, chociaż liczba wskaźników sonoacydyfikacji kd2 świadczacych o wzroście acydyfikacji po nadźwiękowieniu jest większa w przypadku nadźwiekawiania osadu fala o częstotliwości 30 -40 kHz (dotyczy osadu Z). Zjawisko to również zostanie poddane dyskusji w dalszych rozdziałach (rozdział 6.2 i rozdział 6.3). W analizie wpływu parametrów dezintegracji energia nadźwiękawiania EG oraz zależne od niej (i od wcześniej wymienionych czynników) wskaźniki energetyczne procesu, takie jak: energia włożona w dezintegrację jednostki objętości EG(m3), energia właściwa (EG(kg)), energia lizy (EGL), czy też energia acydyfikacji (EGA), moga być rozpatrywane jako charakterystyki procesu dezintegracji. Te same wielkości mogą być także rozpatrywane jako energetyczne wskaźniki bezpośrednich efektów dezintegracji, dotyczy to zwłaszcza wskaźników EG(kg), EGL oraz EGA.

Macierz korelacii Pearsona

Tabela 6.2

Parametry	ChZTnd (mg/dm <sup>3</sup> )	LKTnd (mg/dm <sup>3</sup> )	$\Delta$ ChZTnd (mg/dm <sup>3</sup> )	$\Delta$ LKTnd (mg/dm <sup>3</sup> )	kdı (bw)	kd <sub>2</sub> (bw)	kd3 (bw)	η <sub>And</sub> (%)
Co(%)	0,47	0,41	0,35	0,42	-0,06	0,36	-0,57	-0,25
CHZTo (mg/dm <sup>3</sup> )	0,50	0,40	0,39	0,43	-0,03	0,36	-0,56	-0,28
CHZTnn (mg/dm <sup>3</sup> )	0,89	0,35	0,77	0,17	0,27	0,04	-0,33	-0,72
CSKo (s)	0,61	0,31	0,54	0,39	0,18	0,33	-0,40	-0,42
LKTnn (mg/dm3)	0,45	0,13	0,38	-0,21	0,10	-0,33	0,00	-0,45
ηAnn	-0,80	-0,40	-0,68	-0,29	-0,17	-0,17	0,45	0,60
f (kHz)	• 0,33	0,77	0,45	0,76	0,75	0,72	0,58	0,32
$P_{G}(W)$	0,27	0,53	0,38	0,48	0,69	0,47	0,74	0,17
$I_{G}(W/cm2)$	0,27	0,53	0,38	0,48	0,69	0,47	0,75	0,17

6.2. Określenie warunków prowadzenia procesu dezintegracji ultradźwiękowej

## 6.2.1. Wpływ częstotliwości nadźwiękawiania na efekty dezintegracji

Czynne oddziaływanie ultradźwięków może powodować diametralnie różne skutki w zależności od tego, w jaki sposób częstotliwość fali akustycznej zostanie dopasowana do właściwości fizycznych ośrodka. W polu akustycznym muszą zostać wytworzone odpowiednie warunki, aby z możliwych efektów przeważał ten, którego oczekujemy. Badacze są na ogół zgodni co do stwierdzenia, że koagulację ultradźwiękową wywołują częstotliwości niskie, zwykle rzędu ~20 kHz, natomiast wiele zjawisk w sonochemii, mikrobiologii czy medycynie obserwowano dopiero przy częstotliwościach powyżej 100 kHz, a nawet powyżej 1000 kHz (rozdział 1).

#### Tabela 6.3

Częstość występowania wskaźników dezintegracji o założonej wartości progowej

Zakres częstotliv	wości (kHz)		10			20÷25			30÷40	
Zakres częstotliw Symbol analizow Liczba pomiarów Liczba pomiarów kd1 > 2,0 kd2 > 1,3 kd3 > 1,3 k(t)1 > 1,1 k(t)2 > 1,1 k(t)TRANS>1,1	vanego osadu	Z	K	G	Z	K	G	Z	K	G
	w dla osadu	33	21	21	103	147	29	32	65	21
	w dla zakresu	-	75			279			118	
	liczba dla osadu	1	0	0	53	102	15	8	31	0
	udział %	3	0	0	51	59	52	25	50	0
kd1 > 2,0 kd2 > 1,3 kd3 > 1,3 k(t)1 > 1,1 k(t)2 > 1,1	liczba dla zakresu		1			170			39	
and the second second	udział %		1			61			35	
	liczba pomiarów	12	1.000	1210	44	21	1487	12	1	20
kd2 > 1,3	liczba dla osadu	7	-lant		27	13	1	11	125	
(poorpered )	udział %	58	1.72	125	61	62	3.20	92		TP.
	liczba pomiarów	12	S. Car	25.00	12	199723	216	12		1
kd3 > 1,3	liczba dla osadu	2	(AUE	12.00	7		13.18	9	192	13.6
$\frac{1}{\text{Liczba pomiaróv}}$ $kd1 > 2,0$ $kd2 > 1,3$ $kd3 > 1,3$ $k(t)1 > 1,1$ $k(t)2 > 1,1$ $k(t)TRANS>1,1$	udział %	17	1	116-15	58		222	75		
	liczba pomiarów	8	734	St	8	44	12	8	44	13
	liczba dla osadu	6	Ten s	100	3	TURS		5	14	
	udział %	75		1026	37	1994	24	62	32	
	liczba pomiarów	207		1.16	25	1000	3.55		192	499
	liczba dla osadu	書名	- deste	the state	8		1	302	į.	100
	udział %	14		1	32	1.25			1	
	liczba pomiarów	12	S.C.P.	34	39	1020	1978	12	1-11	2101
k(t)TRANS>1,1	liczba dla osadu	4	and fill	NE TO	14	-al-	Xer	7	51.31	
	udział %	33	The	Nel-	36	12.00	(Sector)	58	1000	23

Wybór odpowiedniej częstotliwości dla procesu ultradźwiękowej dezintegracji osadów polega na dopasowaniu częstotliwości do struktury ośrodka w taki sposób, aby oddziałujące w polu akustycznym siły, zwykle przy natężeniu pola akustycznego powyżej progu kawitacji, powodowały dyspergowanie cząstek ośrodka, a nie ich koagulację oraz zniszczenie mikroorganizmów, a nie stymulację ich wzrostu.

Dezintegracyjne oddziaływanie pola ultradźwiękowego na osad nadmierny jest oddziaływaniem na organizmy żywe (w takich przypadkach mikrobiolodzy często operują częstotliwościami rzędu 100 - 300 kHz), równocześnie jest także oddziaływaniem na cząstki o znacznych rozmiarach, jakimi są populacje mikroorganizmów i zawiesin mineralnych tworzące strukturę kłaczków osadu czynnego. Ten rodzaj makrostruktury ośrodka nadźwiękawianego może stanowić podstawę dla wyjaśnienia, dlaczego mimo znacznie wyższych natężeń pola akustycznego, wysokie częstotliwości (zakresem odpowiadające czynnemu działania ultradźwięków) nie znalazły zastosowania w dezintegracji osadów ściekowych.

W badaniach własnych stosowano częstotliwości z zakresu opisanego w literaturze przez kilku badaczy podobnych zagadnień (rozdział 1), tj. w zakresie 10 - 45 kHz. Analizę wpływu częstotliwości na efekty dezintegracji osadów przeprowadzono tylko na podstawie badań prowadzonych w skali laboratoryjnej. Zastosowanie kalorymetrycznej metody pomiaru *energii akustycznej EA* (rozdział 4) umożliwiło porównanie efektów dezintegracji dla różnych poziomów tej energii, a zatem także mocy PA i gęstości mocy akustycznej IA (natężenia pola akustycznego), uzyskiwanych dla trzech częstotliwości 10, 23, 30 kHz w stałym czasie nadźwiękawiania (przy tej samej wartości energii wydatkowanej EG, odniesionej do mocy znamionowej generatora PG, a nie do mocy akustycznej).

Wyniki uzyskane w seriach badań prowadzonych tylko dla osadu z oczyszczalni "Z" wskazują na słabe efekty dezintegracji osadów nadźwiękawianych w polu o częstotliwości 10 kHz. Zastosowanie częstotliwości 30 kHz także nie powoduje znacząco wyższych skutków dezintegracji (w porównaniu do efektów zastosowania częstotliwości 23 kHz), mimo iż wyższa częstotliwość wywołuje znaczny wzrost energii akustycznej w polu ultradźwiękowym (EA), a zatem także mocy (PA) i gęstości mocy (IA) pola akustycznego (przy takiej samej mocy generatora PG).

W seriach badań prowadzonych celem oceny podatności na dezintegrację mechaniczną różnych osadów (z oczyszczalni "G", "K" i "Z"), dodatkowym parametrem kontrolowanym było ChZTnd(s) cieczy z udziałem cząstek zdyspergowanych. Podatność osadów analizowanych w tej serii na działanie pola ultradźwiękowego była zróżnicowana, efekty dezintegracji uzyskiwane przy trzech częstotliwościach jeszcze bardziej uwydatniły słabą dezintegrację w polu o częstotliwości 10 kHz oraz niejednoznaczną skuteczność nadźwiękawiania z częstotliwością 30 kHz. Obserwowano nawet przypadki, że w niektórych osadach, jak np. w osadzie z oczyszczalni "K", zastosowanie częstotliwości wynoszącej 30 kHz pogarszało efekty dezintegracji zarówno w odniesieniu do rozdrobnienia cząstek osadu, jak też lizy komórek mikroorganizmów, w porównaniu z efektami uzyskanymi dla częstotliwości rzędu 23 kHz. Wykazano również, że osad K był najbardziej podatny na dezintegracyjne oddziaływanie samego pola ultradźwiękowego (bez stosowania dodatkowego preparowania wstępnego przez mieszanie). W osadzie tym szczególnie wyraźnie wystąpiło bardzo duże zróżnicowanie pomiędzy korzystnymi efektami nadźwiękawiania przy

częstotliwości 23 kHz a mało skutecznym nadźwiękawianiem przy częstotliwościach pozostałych (10 i 30 kHz).

Porównanie efektów dezintegracji uzyskanych w myjce laboratoryjnej o częstotliwości ultradźwiękowej 40 kHz z efektami w myjce identycznej konstrukcji, ale pracującej z czestotliwościa 25 kHz wykazało, iż wyższe wskaźniki lizy komórek mikroorganizmów kd1 (przy takich samych czasach nadźwiękawiania) uzyskano dla częstotliwości 25 kHz, pomimo że gestości mocy bezpośrednio przy emiterze - IGE (natężenie fali emitowanej) oraz w przekroju komory- IGD były wyższe dla dezintegratora o częstotliwości 40 kHz. Lepszy efekt dezintegracji dla częstotliwości 25 kHz uzyskano, pomimo że przy tej samej wysokości warstwy osadu nad emiterem h = hE, komora dezintegracji dla częstotliwości 25 kHz miała większą pojemność VD, a zatem mniej korzystną proporcję VD/AE oraz mniejszą gęstość energii WG i mniejsze zużycie energii na jednostkę masy osadu EG(kg) (mniejszą energię właściwa). Wpływ objętości osadu nadźwiękawianego, a tym samym gęstości energii włożonej oraz proporcji VD/AE, na efekt dezintegracji ultradźwiękowej, przy takich samych wartościach gestości mocy emitowanej - IGE, został uwidoczniony dopiero w seriach badawczych w skali ułamkowo-technicznej, z zastosowaniem dezintegratorów z emiterem płaskim w dnie komory. W warunkach nadźwiękawiania tego samego osadu falą ultradźwiekowa o czestotliwości wynoszącej 20 - 25 kHz i dla takiej samej grubości warstwy osadu - hE stwierdzono odwrotnie proporcjonalną zależność pomiędzy objętością próbki a bezpośrednimi efektami dezintegracji.

Badania wielkości akustycznych pola ultradźwiękowego metodą kalorymetryczną (badania w skali laboratoryjnej, dla osadu Z) wykazały, że wyższym częstotliwościom pola ultradźwiękowego odpowiadają większe wartości gęstości mocy akustycznej pola (IA), większe dawki (DAE, DAD) oraz większe gęstości energii akustycznej (WA). To oczywiste zjawisko akustyczne nie znalazło przełożenia na uzyskanie wyraźnie większego wskaźnika sonolizy komórek mikroorganizmów - kd1 ani na uzyskanie istotnego wzrostu pożądanych produktów dezintegracji – ΔLKTnd, czy ΔLKT(t)nd. Niewątpliwie natomiast zastosowanie częstotliwości 30 lub 40 kHz spowodowało wyraźny, w porównaniu z częstotliwościami 20 - 25 kHz, wzrost energii elektrycznej, zużywanej na sonolizę (ChZTnd) i pozyskiwanie lotnych kwasów tłuszczowych (LKT(t)nd), o czym świadczą wyższe wartości wskaźników EGL (kWh/kgΔChZTnd) oraz EGA (kWh/kgΔLKT(t)nd), w porównaniu do takich samych wskaźników zużycia energii dla stosowania częstotliwości 20 - 25 kHz.

W dyskusji dotyczącej wpływu częstotliwości na efekty dezintegracji ultradźwiękowej nie można jednakże pominąć istotnego wpływu częstotliwości na proces tworzenia się LKT

zarówno bezpośrednio po nadźwiękowieniu, jak też po fermentacji osadu nadźwiękowionego. Jak już zaznaczono w rozdziale 6.1 (tab. 6.3), wprawdzie wartości wskaźników wzrostu ChZT rozpuszczonego (wskaźniki sonolizy-kd1) były wyraźnie większe dla częstotliwości 20 - 25 kHz, ale liczba wskaźników, których wartość świadczyła o wyraźnym wpływie pola ultradźwiękowego na intensyfikację pozyskiwania LKT (wskaźniki sonoacydyfikacji - kd2 i wskaźniki acydyfikacji – k(t)2), była jednak nieco większa dla częstotliwości 30 – 40 kHz. W cieczy osadowej osadu Z, fermentowanego po nadźwiękowieniu z częstotliwością 30 kHz, występował także większy procentowy udział trzech najważniejszych kwasów karboksylowych - Σ3LKT (będących potencjalnym źródłem łatwo przyswajalnego węgla organicznego dla bakterii denitryfikacyjnych i defosfatacyjnych) w mieszaninie kwasów organicznych, pozyskanych po nadźwiękawianiu i fermentacji (definiowanych jako LKT(t)nd). Częstotliwość ultradźwięku wywierała również wpływ na procentowy udział kwasu octowego w całości LKT(t)nd oraz na udział tego kwasu w sumie trzech ww. kwasów-Σ3LKT. Udziały te były największe również dla częstotliwości nadźwiękawiania 30 kHz.

Nadźwiękawianie osadu przed fermentacją powodowało nie tylko wzrost steżenia LKT w osadzie fermentowanym w porównaniu do osadu fermentowanego bez nadźwiękawiania, ale także skróciło o 2 - 5 dób czas, po którym uzyskiwano najwyższe stężenia tego produktu w fazie octanowej. Jak wykazała analiza wyników badań etapu I, im krótszy był czas uzyskiwania maksimum LKT(t)nd, czyli pojawienia się fazy octanogennej fermentacji, a najkrótszy wystąpił po dezintegracji ultradźwiękami o częstotliwości 23 kHz, tym mniejszy był procentowy udział kwasu octowego w całkowitym LKT (OCT/LKT) oraz w sumie trzech analizowanych kwasów organicznych (OCT/ $\Sigma$ 3LKT) (rozdział 5, tab. 5.4). Można zatem sądzić, że to właśnie skrócenie czasu pozyskiwania LKT (będące skutkiem zjawisk sonochemicznych) spowodowało różnice w składzie LKT, od tego jaki uzyskiwano bez nadźwiękawiania, w sposób "naturalny". Może mieć to znaczenie w procesach usuwania związków biogennych, w przypadku których bardziej korzystna jest przewaga kwasu octowego (Oleszkiewicz i Barnard, 1997). Niektórzy badacze procesu fermentacji metanowej jak Evans (cytowane za Sadecką, 2002) sugerują, że wytwarzanie gazu zachodzi prawidłowo, jeżeli stosunek między niskimi kwasami organicznymi: octowym, propionowym i masłowym wynosi 1: 1,6: 0,8. Może to oznaczać, że ze względu na przewagę kwasu propionowego nad octowym, która występuje w wodzie osadowej osadów nadźwiękowionych częstotliwościami z przedziału 20 - 25 kHz, takie częstotliwości będą szczególnie korzystne dla dezintegracji poprzedzającej fermentacje metanowa.

187

### 6.2.2. Wpływ proporcji geometrycznych w obszarze nadźwiękawiania

Bez względu na konstrukcję dezintegratora, jednym z podstawowych elementów decydujących o efektach dezintegracji było położenie emitera wewnątrz komory dezintegracji. W badaniach zasadniczych, w których stosowano dezintegrator WK-2000 z sonotrodą, możliwe było przemieszczanie koncentratora sonotrody względem dna i zwierciadła osadu, co w połączeniu ze zmianami średnicy komór pozwoliło określić najbardziej korzystne położenie emitera fali ultradźwiękowej. Było nim położenie centralne h = h1 (gdzie h1 było równocześnie grubością warstwy nadźwiękawianego osadu w głównym kierunku rozchodzenia się fali - hE), w komorze o średnicy dD = 80 mm, co oznaczało, że źródło emisji (koncentrator o średnicy dE = 2 cm) znajdowało się w równych odległościach 3 cm od dna i ścian komory.

Położenie emitera w dezintegratorach z emiterami płaskimi znajdowało odzwierciedlenie zasadniczo w wysokości warstwy osadu nad emiterem (z wyjątkiem urządzenia OL-My-Bcz/m, w którym emitery były usytuowane równolegle do ściany, a prostopadle do dna komory) i jest znamienne, że najlepsze efekty dezintegracji w większości serii badawczych z zastosowaniem emiterów płaskich uzyskiwano również dla grubości warstwy osadu h = hE wynoszącej 3,0 - 4,0 cm. W przypadku nadźwiękawiania niektórych osadów najlepsze efekty uzyskiwano dla h = hE = 1,0 cm, co należy przypisać także roli właściwości fizykochemicznych osadu i zostanie omówione w jednym z kolejnych rozdziałów. W praktyce eksploatacyjnej uzyskanie tak cienkich warstw osadu jest trudne i ekonomicznie nieuzasadnione, dlatego testowano także nadźwiękawianie grubszej warstwy osadu. Zdecydowanie jednak dla wartości hE > 10,0 cm skuteczność dezintegracji gwałtownie malała. Dlatego w badaniach prowadzonych w skali ułamkowo-technicznej zastosowano już tylko wartości hE z przedziału 1,0 – 10,0 cm, aby w konsekwencji wyselekcionować najbardziej korzystną grubość warstwy wynoszącą hE = 5,0 cm. Wprawdzie wskaźniki efektów dezintegracji sonolizy i acydyfikacji dla tej grubości warstwy osadu nie sa najwieksze, ale występują przy zachowaniu korzystnych proporcji ilości energii włożonej w odniesieniu do uzyskanych efektów.

W dyskusji nad rolą grubości warstwy osadu nadźwiękawianego w urządzeniach z emiterem płaskim nie można pominąć innych wielkości wiążących się ze zmianą grubości warstwy, mianowicie objętości VD, od której zależy gęstość energii WG oraz proporcji między objętością, a powierzchnią emitera. Pogarszanie się efektów dezintegracji ze zwiększaniem objętości osadu nadźwiękawianego (zmniejszaniem się WG) można uznać za oczywiste, natomiast zaobserwowano, że przy takiej samej gęstości energii i dawce energii,

odniesionej do pola przekroju komory, decydujące znaczenie dla skutecznej dezintegracji będzie miała proporcja VD/AE. Im większa była powierzchnia emitera (emiterów) w tej samej objętości komory, tym bardziej skuteczną dezintegrację uzyskiwano w danym urządzeniu w porównaniu do innych urządzeń o takiej samej lub zbliżonej mocy generatora. Można zatem wnioskować, iż bardzo ważne dla uzyskania dezintegracji jest równomierne rozłożenie emitowanej energii i nawet bardzo intensywna emisja o charakterze punktowym będzie miała mniejszą skuteczność niż rozłożona na wiekszej powierzchni. Z warunków propagacji fali w ośrodku ciekłym wynika, że w odległości  $dE^2 / \lambda$  w polu dalekim, energia fali zmniejsza się do 1/2 energii emitera, z kolei w odległości 0,33 dE<sup>2</sup> /  $\lambda$  od emitera natężenie pola jest 3-krotnie większe od natężenia źródła (Destaillats i in., 2001) (rozdział 1, rys 1.3). Fala ultradźwiękowa w osadach, ze względu na niską częstotliwość, osiągnie maksimum gęstości mocy akustycznej w odległości kilku centymetrów od źródła (1,5 - 4,0 cm w zależności od średnicy źródła). Badacze procesu na podstawie pomiarów w polu akustycznym sugerują, że zanikanie fali ultradźwiękowej w ośrodku polidyspersyjnym, o dużym stężeniu zawiesin, występuje już w odległości kilkunastu centymetrów od emitera (Mues, 1998), stad opisane wyżej proporcje geometryczne i zasjeg skutecznego oddziaływania w analizowanych osadach można uznać za właściwe dla tego rodzaju ośrodka, zwłaszcza że większość osadów posiadała stężenie suchej masy wynoszące Co = 4,0 - 5,0%.

Spośród proporcji geometrycznych urządzeń do dezintegracji należy także zaznaczyć rolę proporcji pomiędzy polem komory dezintegracji a polem emitera AD/AE. Nie jest ona tak wyraźna jak poprzednio dyskutowane wielkości, nie mniej jednak większość korzystnych efektów uzyskiwano dla proporcji AD/AE. <10, co znowu pozwala wnioskować, że dla dezintegracji osadów nadmiernych bardziej korzystne jest rozłożenie emisji ultradźwięków w przekroju komory niż jej koncentrowanie w wąskim obszarze.

W dezintegratorach technicznych, o znacznie większych wartościach proporcji VD/AE oraz AD/AE, skuteczność dezintegracji wzrośnie dzięki wymianie warstw osadu wokół emitera na skutek przepływu. Świadczą o tym badania przeprowadzone przy użyciu dezintegratora ITR-W-a <sup>1</sup>/<sub>2</sub> tech. w warunkach dynamicznych. Skuteczność dezintegracji rośnie także na skutek mieszania, na co wskazywała poprawa efektów dezintegracji po wprowadzeniu mieszania w trakcie nadźwiękawiania osadu w dezintegratorach z emiterami płaskimi.

Ocenę skuteczności dezintegracji wykonano na podstawie wartości granicznych wskaźników dezintegracji (odpowiadających minimum korzystnych efektów) zaproponowanych przez autorkę (tab. 6.3).

#### 6.2.3. Wpływ wielkości energetycznych procesu nadźwiękawiania na jego efekty

W poprzednim podrozdziale uznano za oczywiste, że mniejszej ilości energii dostarczanej do układu nadźwiękawianego (mniejszej dawce i gęstości energii) będzie odpowiadała niższa skuteczność dezintegracji. Z kolei, jeżeli będzie dostarczana coraz większa ilość energii, to proporcjonalnie do wzrostu energii powinna występować coraz lepsza dezintegracja. W przypadku energii ultradźwiękowej zależności takie nie są wcale oczywiste, o czym pisał już Mason (2000), a co również potwierdzają przeprowadzone badania własne.

Wielokrotnie stwierdzono, zarówno w seriach badań rozpoznawczych, jak też zasadniczych, że wzrostowi energii wydatkowanej w procesie nadźwiękawiania (stale jest tu rozpatrywana energia odniesiona do mocy generatora), początkowo towarzyszy intensywny wzrost efektów dezintegracji, by po przekroczeniu pewnych wartości EG i WG (wartości te mogą się nieco zmieniać dla różnych osadów) dalszy wzrost energii EG nie powodował istotnego wzrostu bezpośrednich i technologicznych efektów dezintegracji. Spostrzeżenie to stanowiło podstawę do przyjęcia czasu tND = 2 minuty za czas optymalny w przypadku stosowania dezintegratora WK-2000. W odniesieniu do innych urządzeń, dla których występowało znaczne zróżnicowanie elementów geometrycznych, bardziej korzystne od powiazania efektów dezintegracji z czasem nadźwiekawiania tND było porównywanie efektów dla różnych poziomów energii  $EG = tND \cdot PG$ . Zwłaszcza dla gestości energii, gdyż jest to wielkość odpowiadająca liczbowo energii włożonej w nadźwiękawianie jednostki objętości osadu  $WG = EG(m^3)$  i jest powszechnie stosowana w praktyce celem porównywania efektywności procesu dezintegracji (a zwłaszcza porównywania jakości urządzeń i technologii stosowanych do dezintegracji). W odniesieniu do analizowanych urządzeń i interpretacji uzyskanych wyników badań można uznać, że gestość energii, powyżej której energia włożona nie jest adekwatna do korzyści odnoszonych z dezintegracji, kształtuje się na poziomie 44 kWh/m<sup>3</sup> dla urządzenia WK-2000, z sonotrodą lub na poziomie 20 - 25 kWh/m<sup>3</sup> dla pozostałych urządzeń.

Biorąc pod uwagę skalę laboratoryjną, quasi-punktowe źródło emisji ultradźwiękowej i mało korzystne proporcje VD/AE, bez wymiany warstw osadu wokół emitera, należałoby przyjąć, że energia wynosząca 20 - 25 kWh/m<sup>3</sup> lepiej odzwierciedla charakterystyczne

wielkości dezintegracji ultradźwiękowej osadu nadmiernego (przy najczęściej występującym, wymienionym zakresie stężeń suchej masy). Efekty sonolizy uzyskiwane dla tego poziomu gęstości energii były w 80% przypadków większe niż 100% (tab. 6.4), co oznacza, że wartość wskaźnika wzrostu ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu nadźwiękowionego (wskaźnik sonolizy komórek mikroorganizmów) wynosiła -  $kd1 \ge 2.0$ . Drugim wskaźnikiem, stosowanym do monitorowania zużycia energii dla procesu dezintegracji (nie tylko ultradźwiękowej), w zagadnieniach badawczych i praktyce jest wielkość zużycia energii na jednostkę suchej masy, nazwana powszechnie w literaturze przedmiotu energią właściwą ("specific energy"). Jak sygnalizują doniesienia literaturowe (rozdział 1.2, Mues, 1998), wskaźnik ten w warunkach eksploatacyjnych urządzeń do dezintegracji powinien się kształtować na poziomie mniejszym niż 0,5 kWh/kg s.m. osadu (niektórzy producenci urządzeń do dezintegracji ultradźwiękowej określają dla swoich urządzeń poziom zużycia energii wynoszący 0,30 kWh/kg s.m., przy stężeniach suchej masy w osadzie dezintegrowanym na poziomie 5,0%). Wskaźniki energii właściwej w badaniach własnych dla urządzeń pracujących w skali laboratoryjnej były duże, ponieważ dla tND = 2 min dezintegracji, poziom energii właściwej zmieniał się od 0,8 kWh/kg s.m., dla wysokich stężeń suchej masy osadu (ok. 5,0%) do 1,6 kWh/kg s.m., dla stężenia 2,5% (było to stężenie najbardziej korzystne dla dezintegracji ultradźwiekowej). Podkreślić jednak należy, że jeżeli osad był bardzo podatny na dezintegrację (osad K), to duży wskaźnik sonolizy (kdl > 7) uzyskiwano już przy poziomie energii właściwej EG(kg) = 0.20 - 0.40kWh/kg s.m., natomiast dla pozostałych osadów przy tym poziomie energii właściwej uzyskiwano tylko niewiele ponaddwukrotny wzrost produktów sonolizy.

Tabela 6.4

Zestawienie wskaźników dezintegracji kd<sub>1</sub> osadów nadźwiękawianych przy częstotliwościach w zakresie 20 - 25 kHz, dla gęstości energii  $WG = 20 - 25 \text{ kWh/m}^3$ 

Osad Z		and and		- 10 1		-	eres, is	low of the
WG (Wh/dm <sup>3</sup> ) $\cdot$	16	16	16	25,1	22	E SUPPORT	Castle	15.22
kd1 (bw)	2,13	1,9	1,6	1,6	2,56	2424012	PLESSIN	
Osad G		-						
WG (Wh/dm <sup>3</sup> )	14	19	19	19	19	19	22	25,3
kd <sub>1</sub> (bw)	3,27	2,3	3,42	3,86	4,2	4,8	2,44	3,86
Osad K						112046	In the second	
WG (Wh/dm <sup>3</sup> )	22	22	21,9	21,9	23	(11) 制作	Stew 2	Con Lat
kd1 (bw)	2,4	3,2	15,3	7,9	18,7	- Andrews -	A REAL	103733

service and a service region of the second service in the second se

Porównanie efektów dezintegracji w urządzeniu WK-2000 (z sonotrodą) z uzyskiwanymi w urządzeniach typu OL-My (z emiterem płaskim), dla częstotliwości 20 - 25kHz i takiej samej energii EG, włożonej w nadźwiękawianie tego samego osadu K, wypada nieco bardziej korzystnie dla urządzenia z emiterem płaskim (lepsze proporcje VD/AE i AD/AE). Pod względem zużycia energii właściwej nadźwiękawianie w myjce o częstotliwość 40 kHz okazało się mniej efektywne niż w myjce o częstotliwości 25 kHz.

Cechą charakterystyczną urządzeń o skali ułamkowo-technicznej i pilotowej były stosunkowo małe wskaźniki energii właściwej wynoszące 0,2 - 0,3 kWh/kg s.m. przy wskaźnikach efektów sonolizy (krotności wzrostu ChZT substancji rozpuszczonych) mieszczących się w zakresie 3,0 < kd1 < 4,0. Jak wykazano na podstawie zależności pomiędzy wskaźnikami bezpośrednich efektów dezintegracji kd1 i wskaźnikami technologicznych efektów dezintegracji kt2 (rys. 6.2), bezpośredni efekt dezintegracji wynoszący kd1 = 2,0 - 3,0 jest zupełnie wystarczający dla uzyskania znaczącego wzrostu stężenia  $\Delta$  LKT(t)nd.

Można zatem uznać, że dla uzyskania istotnej intensyfikacji pozyskiwania LKT z osadu nadmiernego wystarczające będą wskaźniki zużycia energii na poziomach:  $EG(m^3) = WG = 20 - 25 \ kWh/m^3 \ oraz \ EG(kg) = 0,2 - 0,6 \ kWh/kg \ s.m. \ osadu.$ 

### 6.2.4. Wpływ właściwości fizykochemicznych osadu na jego podatność na dezintegrację ultradźwiękową i efekty dezintegracji

Podatność badanych osadów nadmiernych na dezintegrację w polu ultradźwiękowym rozpatrywano biorąc pod uwagę kilka, opisanych w rozdziale 4, wybranych wielkości, którymi charakteryzowano właściwości osadu nadmiernego, pochodzącego z różnych oczyszczalni.

Cechy fizykochemiczne osadu wtórnego są zdeterminowane przez jakość oczyszczanych ścieków, wymagany stopień usunięcia zanieczyszczeń i stosowaną technologię oczyszczania, a także sposób wstępnego preparowania osadu w ciągu osadowym przed stabilizacją, a zwłaszcza sposób zagęszczania osadu.

Na podstawie uzyskiwanych wyników badań zaobserwowano, że największy wpływ na właściwości osadu nadmiernego miał brak osadnika wstępnego oraz fakt, że wydzielony osad jest poddawany zagęszczaniu w różnych warunkach technicznych i technologicznych (typy zagęszczaczy, rodzaj i dawka środka flokulującego) do różnego stopnia uwodnienia. W prowadzonych badaniach jakość osadu cechowały określone wartości ChZTo, suchej masy osadu (Co), w tym procentową zawartość związków organicznych (Coo) (wielkości te nie

podlegały zmianom w próbkach osadu, w trakcie wykonywania badań), a także właściwości filtracyjne osadu, jako CSKnn oraz charakterystyki cieczy osadowej: ChZTnn, ChZTnn(s) i LKTnn (wskaźniki te pod wpływem dezintegracji ulegały zmianom do CSKnd, ChZTnd, ChZTnd(s) i LKTnd).

Analizując wpływ czynników, związanych z właściwościami osadu na efekty dezintegracji, wzięto pod uwagę także możliwości technologiczne i techniczne oddziaływania na wymienione właściwości osadu w procesach poprzedzających dezintegrację. Można przyjąć, że w warunkach eksploatacyjnych osad nadmierny po wydzieleniu z ciągu oczyszczania do chwili rozpoczęcia procesów przeróbki będzie miał tylko kilka stałych właściwości, w tym wymienione uprzednio ChZTo, i Co. Pozostałe właściwości osadu mogą zostać bądź kształtowane w procesach mechanicznej przeróbki osadu, takich jak zagęszczanie czy mieszanie (postępowanie takie ma na celu uzyskanie właściwości pożądanych w kolejnych procesach przeróbki osadu, w tym także dezintegracji np. ultradźwiękowej), bądź mogą, w stosunkowo krótkim czasie, ulegać samoistnym zmianom wskutek zachodzących w osadzie procesów biochemicznych.

Do procesów kształtujących właściwości osadu nadmiernego i jego podatność na dezintegrację ultradźwiękową, można zaliczyć dodatkowe, wstępne, mechaniczne lub chemiczne preparowanie, wprowadzone w ciąg przeróbki osadu przed jego nadźwiękawianiem i modyfikujące strukturę cząstek oraz inne fizykochemiczne właściwości osadu, jak np. lepkość (Chu i in., 1997, Sorys i Zielewicz, 2006). Obserwowano, że ze zmianą struktury cząstek, wskutek prowadzenia procesu intensywnego mieszania, związane są zmiany CSKnn, ChZTnn(s), będące m.in. skutkiem dyspergowania fazy stałej osadu. Zmiany pozostałych wskaźników były bezpośrednio związane z samoistnie (i niekontrolowanie) przebiegającymi procesami biochemicznymi (dotyczy to zwłaszcza zmiany wartości ChZTnn i LKTnn cieczy osadowej).

Preparowanie modyfikujące strukturę, wprowadzone w ciąg technologiczny przeróbki osadu, może wykazywać tak znacząco różną skuteczność wspomagania procesu zasadniczego, że jego zastosowanie na konkretnej oczyszczalni nie zawsze będzie znajdowało uzasadnienie, co wykazano w kolejnym rozdziale. Poszczególne analizowane osady cechowała różna podatność na preparowanie kształtujące jego właściwości (mieszanie mieszadłem łopatkowym lub sprężonym powietrzem). Nie w każdym przypadku preparowanie było działaniem korzystnym dla następującej po nim dezintegracji ultradźwiękowej (Zielewicz-Madej i Sorys, 2006).

Wpływ wstępnego mieszania na zmiany właściwości osadu i jego podatności na dezintegrację ultradźwiękową

Zróżnicowana podatność osadów na dezintegrację została wykazana już na etapie wstępnego mechanicznego preparowania osadów za pomocą mieszania (metodę i parametry obróbki opisano w rozdziale 4). Celem wstępnego preparowania (przy założeniu małego zużycia energii na realizację tego procesu) zarówno w warunkach eksperymentu, jak też w warunkach eksploatacyjnych, w oczyszczalniach ścieków jest wstępna modyfikacja właściwości osadu w kierunku poprawy jego podatności na dezintegrację ultradźwiękową, (tym samym zwiększenie efektów dezintegracji przy zmniejszeniu zużycia energii w samym procesie nadźwiękawiania).

Podatność osadów na preparowanie przez mieszanie była bardzo różna: od prawie zupełnej niewrażliwości (jak w przypadku osadu K) do znacznej podatności, wyrażającej się czterokrotnym wzrostem ChZTnn(msz) i ChZTnn(s)(msz) wskutek mieszania mieszadłem łopatkowym (dla osadu G 6.4 osadu Z 5.7\*\*). Osad typu G jest bardzo podatny na dezintegrację przez mieszanie, a zwłaszcza napowietrzanie, dlatego sumaryczny efekt pozyskiwania ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadu wstępnie preparowanego i nadźwiękawianego był jednak wyraźnie większy właśnie dzięki temu, że dezintegracja wystąpiła już w fazie wstępnej przeróbki. Efekt taki występował mimo słabej podatności osadu G na dezintegrację ultradźwiękową. W przeciwieństwie do osadu G, osad K, który okazał się najbardziej podatny na dezintegrację ultradźwiękową, był zupełnie niewrażliwy na wstępne preparowanie. Zarówno mieszanie, jak i napowietrzanie nie powodowało zmian ChZT świadczących o występowaniu dyspersji lub hydrolizy, natomiast wpłynęły na nieznaczne pogorszenie efektów nadźwiękawiania. Niezależnie od wpływu obróbki początkowej zjawiska: hydroliza (sonoliza) i dyspergowanie pod wpływem fal ultradźwiękowych występowały w osadach z oczyszczalni "K" z podobną intensywnością.

W konsekwencji nie dla każdego osadu wstępne mieszanie okazało się procesem wspomagającym dezintegrację ultradźwiękową. Zróżnicowanie podatności osadów na oddziaływanie obróbki wstępnej, a także zmienną rolę, jaką ta obróbka odegrała w kształtowaniu podatności osadu na działanie ultradźwięków, można tłumaczyć zróżnicowaniem struktury początkowej cząstek osadu. Zaobserwowano, że im bardziej niepodatny na działanie pola ultradźwiękowego był osad, przed jego preparowaniem modyfikującym strukturę (mieszanie /napowietrzanie), tym bardziej wprowadzenie tego mieszania, zwłaszcza przez napowietrzanie, działało korzystniej na bezpośrednie efekty dezintegracji ultradźwiękowej. Obserwowane różnicowanie podatności na dezintegrację typu

mechanicznego można tłumaczyć różnicami wielkości cząstek w osadach surowych. Osad **K** (najbardziej podatny na dezintegrację ultradźwiękową) wyróżniał się najwyższym, ok. 20% udziałem drobnych cząstek o uziarnieniu < 100  $\mu$ m, a także najmniejszą wartością średnicy cząstek d<sub>50</sub> = 196  $\mu$ m (tab. 6.5) (Sorys i Zielewicz, 2006, 2007a). Niewątpliwą rolę w podatności osadu na dezintegrację ultradźwiękową miało także stężenie suchej masy - dyskusję wpływu stężenia suchej masy na bezpośrednie efekty dezintegracji przeprowadzono w następnym rozdziale.

### Tabela 6.5

Wybrane wskaźniki rozkładu wielkości cząstek osadów G, K, Z. (Sorys i Zielewicz, 2006)

Rodzaj	s.m.	Wybrane wska	źniki rozkładu w	ielkości cząs
osadu	%	d <sub>10</sub> μm	d <sub>50</sub> μm	d <sub>90</sub> μm
Zagęszczony G	5,43	110	515	1042
Zagęszczony K	4,09	58	196	457
Zagęszczony Z	4,70	87	473	1132

Bezpośrednio ze strukturą i stopniem rozproszenia fazy stałej powiązane są właściwości filtracyjne osadów (Zielewicz-Madej, 1989, Guan i in., 2003) - w prowadzonych badaniach były one kontrolowane tylko za pomocą testu CSK. Przykład zmiany wartości CSK i innych wskaźników dezintegracji pod wpływem obróbki mechanicznej podano w tabeli 6.6.



- Rys. 6.1. Rozkład wielkości cząstek zagęszczonych mechanicznie osadów G, K, Z (Sorys i Zielewicz, 2007a)
- Fig. 6.1. Distribution of particles size of G, K and Z sludge thickened mechanically (Sorys i Zielewicz, 2007a)

Zmiany wartości CSK i współczynników dezintegracji wskutek wstępnej obróbki
mechanicznej

Tabela 6.6

Symbol	Sposób wstępnego	Wybrane wła osadu i c nac	ściwości fiz ieczy osado lźwiękawia	zykochemiczne owej przed niem	Wskaźnik dezintegracji ultradźwiekowej
osadu	nadźwiękawianiem	Sucha masa (%)	CSKnn (s)	knn(msz) lub knn(npw) (bw)	kd1 (bw)
Z 5.7*	Brak obróbki	5,7	52	-	2,2
Z 5.7*-npw	Napowietrzanie	5,7	47	0,93	3,2
Z 5.7*-msz	Mieszanie	5,7	92	2,00	1,1
K 3.1*	Brak obróbki	3,1	20	-	24,0
K 3.1*-npw	Napowietrzanie	3,1	16	1,00	19,8
K 3.1*-msz	Mieszanie	3,1	32	1,52	14,5
G 6.4	Brak obróbki	6,4	60	-	2,0
G 6.4-npw	Napowietrzanie	6,4	52	0,89	2,3
G 6.4-msz	Mieszanie	6,4	280	1,93	1,5

Przyjęto, że knn(msz) oraz knn(npw) są wskaźnikami wstępnej dezintegracji mechanicznej. Porównanie wielkości cząstek (tab. 6.5) z wartościami wskaźników dla procesu wstępnego mieszania (tab. 6.6) wskazuje wyraźnie, że duże kłaczki osadów G i Z lepiej się poddają destrukcyjnemu działaniu energii mieszania niż kłaczki osadu K. Dla tych osadów mieszanie poprawia podatność na dezintegrację. Osad K o małych cząstkach był dużo bardziej podatny na dezintegrację ultradźwiękową i nie zachodziła potrzeba modyfikacji jego struktury dodatkowym preparowaniem, poprzedzającym nadźwiękawianie.

#### Wpływ stężenia suchej masy w osadzie na efekty dezintegracji

Najbardziej znaczący wpływ na dezintegrację ultradźwiękową osadów nadmiernych, wykazany we wszystkich badaniach, wywierało wspomniane już uwodnienie osadu, będące bezpośrednim skutkiem zagęszczania mechanicznego. Wprowadzenie różnej konstrukcji zagęszczaczy mechanicznych w oczyszczalniach ścieków, wraz ze wspomaganiem procesu za pomocą chemicznych środków flokulujących, umożliwia osiąganie znacznych stężeń suchej masy osadu zagęszczonego (jest to parametr, który można modyfikować w osadzie nadmiernym - stosownie do potrzeb technologii jego dalszej przeróbki, np. dla procesu fermentacji metanowej). Odpowiednio prowadzony proces mechanicznego zagęszczania, z dodatkiem flokulantów, może poprawić lub pogorszyć podatność osadu na dezintegracje ultradźwiękową. Jak wykazują wyniki wcześniej prowadzonych badań (Zielewicz-Madej, 2003), pogorszenie efektów dezintegracji ma wyraźny związek ze zbyt wysokim stężeniem

fazy stałej osadu, co może być tłumaczone m.in. bardzo dużym wzrostem wytrzymałości na ścinanie ze wzrostem stężenia suchej masy, który obserwowano w badaniach innych autorów (tab. 6.7, Slatter, 1997).

Tabela 6.7

Wpływ stężenia suchej masy na parametry reologiczne osadu (Slatter, 1997)

Stężenie	τ <sub>0</sub>	K	
[g/dm <sup>3</sup> ]	[Pa]	[Pa s <sup>n</sup> ]	n
31,7	1,04	0,0239	0,827
46,4	3,13	0,240	0,632
66,2	12,0	0,366	0,664

W przeprowadzonych badaniach wielokrotnie obserwowano, że najbardziej korzystne efekty dezintegracji ultradźwiękowej, zarówno bezpośrednie (np.  $\Delta$ ChZTnd, kd1, LKTnd, itp.), jak też w postaci wzrostu stężenia LKT pozyskiwanych w procesie fermentacji osadu nadźwiękowionego (LKT(t)nd), występowały dla stężeń suchej masy Co poniżej 4,5%. Dla osadu K (najbardziej podatnego na dezintegrację ultradźwiękowa) przedział stężeń korzystnych dla uzyskania lizy komórek można nawet odnieść do zakresu 2,6 - 3,5% s.m.

Z kolei sonoacydyfikacja i acydyfikacja rozumiane jako efekty występujące zarówno bezpośrednio po nadźwiękowieniu, jak też wskutek fermentacji osadu nadźwiękowionego najbardziej wydatnie były obserwowane w osadzie Z dla stężeń w zakresie 1,0 - 2,5% s.m.

Wpływ stężenia suchej masy na efekt nadźwiękawiania może być również związany z warunkami występowania zjawiska kawitacji ultradźwiękowej - dla jego wystąpienia potrzebne jest środowisko cieczy "zanieczyszczonej" zarodkami kawitacji i tu rolę tę pełnią cząstki osadu. Jednakże w ośrodku o dużym stężeniu ciał stałych (zawiesin osadu czynnego) wystąpi także tłumienie i pochłanianie fali ultradźwiękowej, osłabiające efekty dezintegracji. Z kolei zbyt małe stężenie zawiesin osadu nie pozwoli na zniszczenie na tyle dużej liczby mikroorganizmów (sonolizę), by w znaczącym stopniu wzrosło stężenie substancji rozpuszczonej w cieczy osadowej (które są oznaczane jako ChZTnd fazy ciekłej). Nie wystąpi też więc znaczący, sonochemiczny rozkład tych substancji do LKTnd, czyli sonoacydyfikacji ani pozyskanie LKT w procesie fermentacji jako LKT(t)nd.

Stężenie suchej masy w osadzie poddawanym dezintegracji ultradźwiękowej powinno zatem oscylować wokół najbardziej pożądanych wartości (dla większości osadów jest to przedział Co = 2,0 - 4,5%), tylko w niewielkim stopniu ulegających zmianom, w powiązaniu ze zmianami pozostałych fizykochemicznych właściwości osadów.

Prowadzenie procesów stabilizacji często wymaga od eksploatatorów oczyszczalni uzyskiwania wyższych, niż uprzednio wymienione i korzystne dla nadźwiękawiania, stężeń suchej masy w osadzie po zageszczaniu mechanicznym. W przypadkach, gdy będą to stężenia wynoszace 5-6%, należy się liczyć z obniżeniem bezpośrednich i technologicznych efektów dezintegracji ultradźwiękowej. Jednak, jak już wspomniano, dla osadów z niektórych oczyszczalni ścieków wprowadzenie dodatkowego preparowania mechanicznego, wyprzedzającego nadźwiękawianie (np. mieszania jak w rozdziale 6.2), pozwala na uzyskanie poprawy podatności osadu na nadźwiękawianie. Przedstawiony problem odnosi się przede wszystkim do ultradźwiekowego wspomagania procesu fermentacji w WKF-ach zamknietych. Nadźwiekawianie osadu nadmiernego lub recyrkulowanego w celu wspomagania produkcji źródła węgla organicznego, dla procesów usuwania związków biogennych, może być całkowicie niezależne od ciągu przeróbki osadu, w skład którego wchodzi proces beztlenowej, biochemicznej stabilizacji osadów. Można zatem, w odrębnych liniach technologicznych, stworzyć najbardziej korzystne warunki zagęszczania dla procesów ultradźwiękowych ukierunkowanych na wspomaganie usuwania związków biogennych bądź na wspomaganie beztlenowej stabilizacji.

Tabela 6.8

Zakres stężenia (%) Symbol badan Liczba prób dl Liczba prób dl kd <sub>1</sub> >2,0 kd <sub>2</sub> >1,3 kd <sub>3</sub> >1,3 k(t) <sub>1</sub> >1,1 k(t) <sub>2</sub> >1,1	analas maari Ca									
(%)	suchej masy Co	0÷	2,5	2,6	÷3,5		3,6÷4,	5	>4	1,6
Symbol badane	go osadu	Z	K	Z	K	Z	K	G	Z	G
Zakres stężenia (%) Symbol badaneg Liczba prób dla Liczba prób dla kd <sub>1</sub> >2,0 kd <sub>2</sub> >1,3 kd <sub>3</sub> >1,3 k(t) <sub>1</sub> >1,1 k(t) <sub>2</sub> >1,1 k(t) <sub>3</sub> >1,1 k(t) <sub>TRANS</sub> >1,1	osadu	43	11	15	108	15	90	21	107	42
	zakresu stężeń	5	4	1	23		126		1:	51
	liczba dla osadu	23	7	7	38	8	63	0	36	11
kd1>2,0 kd2>1,3 kd3>1,3	udział%	60	64	47	35	53	70	0	34	26
κu <sub>1</sub> -2,0	liczba dla zakresu	3	0	4	15		71		4	7
kd <sub>2</sub> >1,3 kd <sub>3</sub> >1,3	udział%	5	55	3	16		56		3	1
kd >1.2	liczba dla osadu	19		9		4		1.7.15	5	150
Ku <sub>2</sub> -1,5	udział%	44	9.56	60		27	110.1	1990	5	1000
Symbol badane Liczba prób dla Liczba prób dla kd1>2,0 kd2>1,3 kd3>1,3 k(t)1>1,1 k(t)2>1,1 k(t)3>1,1 k(t)3>1,1	liczba dla osadu	7		7		8	1 370	2	36	3.3
	udział%	16	200	47		53	120-		33	1000
	liczba dla osadu	18		5		0	1250	5/12	1	1978
	udział%	43	bd	33	bd	0	bd	bd	1	bd
	liczba dla osadu	19	Uu	3	Du	5	UU	Ju	2	bu
	udział%	44		20	-	33			2	
	liczba dla osadu	13	158.87	3	VEN.	5		2193	2	
	udział%	30	1	20		33	2.	6	2	561
k(t)	liczba dla osadu	19	6.76	5	3423	0	Ser	5-15	0	
ACTIRANS 1,1	udział%	44	2012	33	1.57	0	100		0	

Analiza wpływu stężenia suchej masy osadu na bezpośrednie i technologiczne efekty dezintegracji

# Wpływ pozostałych wskaźników charakteryzujących osad (ChZTo, ChZTnn, LKTnn i CSKnn) na efekty dezintegracji ultradźwiękowej

Każdy z osadów w momencie poboru próbek w oczyszczalni posiadał indywidualne właściwości, różniące się od pozostałych osadów wartościami podstawowych wskaźników, które dodatkowo mogły ulegać zmianie w trakcie wykonywania badań. Identyczne początkowe wartości ChZT osadu oznaczane jako ChZTo w badaniach osadów nadmiernych, składających się z organizmów żywych, nie determinują podobnych wartości ChZT substancji rozpuszczonych (ChZTnn), czy ChZT(s) i początkowych stężeń LKTnn. Ponadto, jak już zaznaczono wcześniej, wartość ChZTnn, w wyniku aktywności mikroorganizmów, może ulegać zmianom w krótkim czasie od poboru próbek. To powodowało, że osady z tego samego poboru o takim samym stężeniu suchej masy w następujących po sobie seriach pomiarowych posiadały różne wartości początkowe, charakteryzujące ciecz osadową, co zaznaczono przypisuje osadom odpowiednio inne symbole (tab. 4.2).

Analiza statystyczna danych (analiza czynnikowa) wskazuje na statystycznie istotne znaczenie ChZTnn, LKTnn i początkowego stopnia acydyfikacji ηAnn. Natomiast analiza zyskanych zależności nie pozwoliła na jednoznaczne określenie zakresu wartości wielkości korzystnych dla bezpośrednich i technologicznych efektów dezintegracji, jak to miało miejsce w odniesieniu do stężenia suchej masy. Nie mniej jednak przeprowadzone badania wykazały, że zmiana tylko jednej z wielkości, opisujących właściwości osadu, może spowodować, że uzyskane efekty dezintegracji będą różniły się nawet kilkakrotnie, jak to miało miejsce w przypadku zastosowania wstępnego mechanicznego preparowania osadu przed nadźwiekawianiem w badaniach etapu II.

# 6.3. Hydroliza ultradźwiękowa (sonoliza) a acydyfikacja ultradźwiękowa (sonoacydyfikacja) w procesie dezintegracji

Oczekiwanym efektem bezpośrednim każdej dezintegracji osadu wtórnego (nadmiernego), oczywiście także dezintegracji ultradźwiękowej jest, jak już wielokrotnie podkreślano, zniszczenie komórek i uwolnienie ich zawartości do cieczy osadowej. Efekt ten, monitorowany za pomocą oznaczenia ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej, jest lizą komórek, a równocześnie hydrolizą osadu, co znajduje bezpośrednie przełożenie na intensyfikację biochemicznego rozkładu substancji organicznej. Taki ciąg przemian sonochemicznych i biochemicznych stanowi aktualnie podstawę wprowadzania metod dezintegracji do biochemicznej beztlenowej stabilizacji osadu metodą fermentacji metanowej, a odzysk energii (ze zwiększonej produkcji biogazu) powinien przynajmniej w części rekompensować energię włożoną w dezintegracyjne przygotowanie osadu.

Intensyfikacja fazy hydrolitycznej wskutek dezintegracji stanowiła także podstawę dla postawienia tezy o możliwości pozyskiwania LKT z nadźwiękawianego osadu nadmiernego. Badania wykazały, że istotnie nadźwiękawianie osadu przy zachowaniu odpowiednich warunków i charakterystyk procesu (rozdział 4) prowadzi do skrócenia czasu fermentacji kwaśnej, po którym uzyskiwano maksymalną produkcję LKT oraz 100-400% zwiększenie ilości wytwarzanych LKT. Ilość i jakość wytwarzanych kwasów była powiązana z bezpośrednimi efektami dezintegracji, zwłaszcza z lizą komórek, chociaż nie występuje prosta zależność regresyjna pomiędzy wskaźnikiem dezintegracji kd1 a wzrostem wartości wskaźnika kt2, świadczącym o ultradźwiękowej intensyfikacji pozyskiwania LKT z fermentowanego osadu nadmiernego (rys. 6.3 i 6.4). Nie w każdym bowiem przypadku wysoki wskaźnik lizy warunkował równie wysoki wskaźnik wzrostu LKT w osadzie fermentowanym i odwrotnie, jak to uwidoczniły badania w skali pilotowej: niskim wskaźnikom lizy odpowiadały bardzo dobre efekty technologiczne pozyskiwania LKT z osadu nadźwiękowionego.



Rys. 6.2. Korelacja wskaźnika sonolizy kd1 i wskaźnika wzrostu LKT osadu dezintegrowanego i fermentowanego kt2, dla osadu Z

Fig. 6.2. The correlation between the indicators of sonolysis kd1 and the increase in VFA of disintegrated and fermented Z sludge, ktd

Można zatem sądzić, że wprawdzie dezintegracja, jako skutek pożądany nadźwiękawiania osadów, sprzyja rozkładowi substancji organicznych w procesie fermentacji, ale już samo nadźwiękawianie, nawet bez występowania znacznych bezpośrednich efektów dezintegracji (np. dla lizy komórek tylko na poziomie 40% wzrostu ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej) może powodować korzystne skutki technologiczne.

Udział LKT w ChZT cieczy osadowej dezintegrowanego i fermentowanego osadu nadmiernego z oczyszczalni "Z" (z oczyszczalni pozbawionej osadnika wstępnego), czyli stopień acydyfikacji  $\eta A(t)$ nd, dochodził nawet do 90% (tab. 6.9b), przy czasie pozyskiwania LKT wynoszącym t(fLKT) = 4 doby.

Badania prowadzone na kilku oczyszczalniach w Szwecji wykazały, że w procesie kilkudniowej, 3- do 8-dobowej fermentacji osadów recyrkulowanych (o stężeniu suchej masy wynoszącym ok. 6,0%) w skład rozpuszczonego ChZT wchodziło od 15 – 50% LKT, przy czym wartości najwyższe uzyskiwano, gdy w ciągu ściekowym nie było osadnika wstępnego. W świetle przeprowadzonych badań własnych nadźwiękawianie osadu nadmiernego o podobnym stężeniu może prawie 2-krotnie zintensyfikować proces pozyskiwania LKT (np. od udziału 30% do udziału 57%).

W przebiegu badań bezpośrednich skutków nadźwiękawiania osadu nadmiernego pojawił się efekt, którego występowanie jest silnie związane z sonolizą, mianowicie wzrost stężenia LKT bezpośrednio po nadźwiękowieniu. Koralecją miedzy efektem sonolizy a sonoacydyfikacji dla osadów nadźwiękawianych przedstawiono na rys. 6.3. Bezwzględnemu wzrostowi LKT często towarzyszył także wzrost stopnia acydyfikacji (w wielu badaniach ηAnd>ηAnn), (tab. 6.6), co oznacza, że większe niż przed nadźwiękawianiem stężenie substancji organicznych wyrażone jako ChZT zostało (najprawdopodobniej wskutek sonochemicznego, a nie mechanicznego oddziaływania ultradźwięków) przetworzone do prostych związków organicznych. Jest to efekt, którego występowanie nie było dotychczas omawiane w literaturze przedmiotu, dlatego został przez autorkę opracowania wyodrębniony ze zjawiska sonolizy i nazwany sonoacydyfikacją. Ponieważ oczekiwanym produktem dezintegracji ultradźwiękowej były proste kwasy organiczne, fakt, iż pojawiają się one w zwiększonym stężeniu wskutek samego nadźwiękawiania jeszcze przed fermentacją, stanowi przyczynek do badań zjawisk, będących skutkiem oddziaływania pola ultradźwiękowego.

Technologiczny efekt dezintegracji, który obserwowano nawet przy małych wskaźnikach bezpośrednich efektów dezintegracji, musiał być także skutkiem innych niż

tylko dezintegracja mikroorganizmów, *sonochemicznych* procesów aktywujących fermentację kwaśną osadu. Różnorodność procesów sonochemicznych i ich skutków, nie zawsze poddających się przewidywaniu i jednoznacznej interpretacji, była już wielokrotnie podkreślana przez badaczy efektów zachodzących w polu ultradźwiękowym (rozdział 1). Przeprowadzone badania wykazały m.in., jak bardzo różnorodne i jeszcze nierozpoznane są skutki oddziaływania fal ultradźwiękowych na substancję organiczną, zwłaszcza żywą, jaka znajduje się w osadzie nadmiernym. Bogactwo zjawisk zachodzących pod wpływem czynnego oddziaływania pola ultradźwiękowego powinno wyróżniać pole ultradźwiękowe na tle pozostałych metod dezintegracji mechanicznej.



Rys. 6.3. Korelacja sonolizy i sonoacydyfikacji dla wszystkich analizowanych osadów Fig. 6.3. The correlation between the indicators of sonolysis and sonoacydyfication for all sludge

#### 6.4. Realizacja procesu nadźwiękawiania osadu dla uzyskania skutecznej dezintegracji stałe i zmienne charakterystyki procesu

Analizując wpływ wielkości dominujących w procesie dezintegracji ultradźwiękowej, można było zauważyć, iż zdefiniowanie i jakościowe określenie czynników związanych z konstrukcją urządzeń do nadźwiękawiania osadów umożliwia dostosowanie charakterystyk technicznych dezintegratora do ośrodka, w jakim będzie się realizować czynne oddziaływanie fali ultradźwiękowej. Z przeprowadzonych badań można wnioskować, że

podstawowymi wielkościami, jakie powinna zapewniać konstrukcja dezintegratora osadu nadmiernego, sa:

częstotliwość w zakresie 20 – 25 kHz,

- grubość warstwy nadźwiekawianego osadu w zakresie 3 5 cm w warunkach statycznych (lub zapewnienie możliwości wymiany warstw osadu wokół w obszarze oddziaływania emitera) lub do 10 cm w warunkach dvnamicznych,
- zapewnienie czasu nadźwiękawiania, odpowiadającego hydraulicznemu czasowi zatrzymania w komorze dezintegracji, który powinien zapewnić gestość energii na poziomie 10 - 25 kWh/m<sup>3</sup> (wyższe wartości energii są nieopłacalne, a nawet mogą się okazać technologicznie nieuzasadnione).

Mając do dyspozycji dezintegrator o odpowiedniej charakterystyce technicznej, tym większą uwagę powinno zwrócić się na znaczenie właściwości fizykochemicznych osadu poddawanego dezintegracji ultradźwiekowej. Na podstawie przeprowadzonych badań można wyodrębnić czynniki bardzo istotne, które moga być świadomie (aczkolwiek w ograniczonym zakresie) kształtowane w ciągu technologicznym przeróbki osadów. Należy do nich przede wszystkim stężenie suchej masy. Jak wykazano w poprzednim rozdziale, powinno być ono kształtowane na poziomie 2,5 - 4,5% (w zależności od pochodzenia osadu).

Uzyskiwanie odpowiedniego dla dezintegracji stężenia suchej masy zasadniczo odbywa się na etapie procesu zagęszczania. Niestety, w wielu oczyszczalniach poziom, jaki jest korzystny dla nadźwiękawiania, nie zawsze może być utrzymywany z powodu innych uwarunkowań technologicznych. Posiadając jednak wiedzę o spadku bezpośrednich i technologicznych efektów dezintegracji, bedacych skutkiem odstepstwa od korzystnego stężenia suchej masy, należałoby je uwzględnić przy bilansowaniu zysków i nakładów w procesie dezintegracji.

Przeanalizowanie czynników opisujących cechy osadu prowadzi do kolejnego spostrzeżenia, że możliwe jest świadome i celowe kształtowanie także innych istotnych cech związanych ze strukturą cząstek osadu, np. przez poddawanie osadu zageszczonego wstępnemu preparowaniu mechanicznemu (np. mieszaniu) przed dezintegracją ultradźwiękową. Jak wykazały przeprowadzone badania, zmiana podatności osadu na dezintegrację ultradźwiękową będąca skutkiem wstępnego mieszania nie zawsze jest korzystna i jest cecha indywidualna zageszczonego osadu nadmiernego, wytwarzanego w oczyszczalniach. Poprawa podatności na czynne oddziaływanie pola ultradźwiękowego występowała zwykle w powiązaniu ze znacznym zwiększeniem zdyspergowania cząstek i wynikającymi stąd zmianami właściwości filtracyjnych osadu (zmiana CSKnn) oraz zmianami właściwości cieczy osadowej (zmiany ChZTnn i LKTnn).

				a) P	orów	nanie	efek	tów c	ila ró	zneg	o ste	tenia	suche	el ma	sy os	adu z	•							
Symbol osadu	Jednostka		Z.1.5		Z	1.5*		2	2.7	-	Z	2.7+	-	Z	5.3	-	ZS	3		Z 4.5p	lo	Z	4.5pol	
f	kHz	10	20	30	10	20	30	10	20	30	10	20	30 1	0 2	0 3	1	0 2	0 30	10	20	30	10	20	30
$A_D(\Phi_{mm})$	cm <sup>2</sup>	S	50 (80)	-	78	\$ (100)		50	(80)	-	78	(100)	-	50	(80)	-	78 (	(00)		50 (80	(0	2	8 (100	-
AD/AE	b.w.		16			25			16			25	-	-	9	-	2	S		16			25	
nAnn=LKTnn/										-						-					-			
ChZTnn	%		57			86	-	-	27			28		3	-	-	4	00		55			38	
n/And=LKTnd/				-		-		-	-			-	-	_	-	-	-			-				
ChZTnd	%	44	69	58	81	72	76	17	61	16	49	46	34 3	4	1 3	9 5	2 7	2 65	51	74	56	23	17	18
ηA(t)nn=LKT(t)nn/							-		-				-	Ċ	1	-	5		0					
ChZT(t)nn	%		88			60	-		50	-		15	_	4	4		9	2		44			40	
ηA(t)nd=LKT(t)nd/								-	-		-	-		-	-	-	-	_	-					
ChZT(t)nd	%	81	17	63	67	74	85	61	54	15	76	19	48 5	0	6 5	1 5	4 5	8 46	50	54	51	47	43	43
kd,	b.w.	1,5	2,3	3,0	1,3	1,4	1,5	2,0	2,9 3	3,1	1,8	6.1	1 5,3	7 1	9 2	1 1	1 1	5 1,8	1,5	1,6	2,9	1,8	2,9	3,0
kd2	b.w.	1.2	2.8	3,1	1,2	1,2	1.3	1,3	2.0 1	00	1.6	5	4 1	8.	5 2	8 1	2 2	2 2.5	1.4	2,2	3,0	1,1	1,3	1,4

Tabela 6.9a b

z sonolizą osadu nadmiernego

Przykłady występowania sonoacidogenezy i zmian stopnia acydyfikacji równocześnie

obszaru nadźwiękawiania dla różnych proporcji geometrycznych efektów Porównanie 9

								_		_
				1	38	5		81	1,2	1,7
2.5*	20	0 (80)	16	52	53	84		92	1,4	1,9
2		5	0.0	b-bis	52			78	1,3	1,9
	30	)			39			78	2,4	3.1
	20	8 (100	25		52			81	2,2	3,9
	10	78			57			81	1,1	2,2
	30	(	-		38			42	2,3	3,0
Z 2.5	20	0 (80	16	30	45	66		57	2,5	3.9
	10	5		-	35			64	1,2	1,4
	30	(			43			35	1,6	2,3
	20	0 (50)	9		31			59	1,9	2,0
	10	2		1	32	-	-	75	1,2	1,3
ednostka	kHz	cm <sup>2</sup>	b.w.	%	%	%			b.w.	b.w.
ſ							Z	%		_
Symbol osadu	f	A <sub>0</sub> (Φmm)	$A_D/A_E$	η Ann=L.KTnn/ ChZTnn	nAnd=LKTnd/ ChZTnd	η <sub>A(t)nn</sub> = LKT(t)nn ChZT(t)nn	hA(t)nd=LKT(t)nd	ChZT(t)nd	kd1	kd <sub>2</sub>

#### 7. PODSUMOWANIE

Dezintegracyjne metody przeróbki osadu dla poprawy jego podatności na biochemiczny rozkład należą obecnie do najbardziej dynamicznie rozwijających się technologii postrzeganych jako atrakcyjna metoda rozwiązania narastających problemów, związanych z przeróbką osadów ściekowych. Dotyczy to zwłaszcza potencjalnych możliwości zmniejszenia ilości osadów wyprowadzanych z oczyszczalni ścieków.

Wśród wielu metod dezintegracji dezintegracja ultradźwiękowa, pomimo iż należy do najbardziej kosztownych, znajduje wielu zwolenników. Technologie ultradźwiękowe oferują najszersze spektrum potencjalnych zastosowań w oczyszczaniu ścieków i przeróbce osadów ściekowych. Szerokie możliwości stosowania ultradźwięków dla wspomagania różnych procesów wynikają z ogromnej różnorodności zjawisk, jakie zachodzą w obszarze oddziaływania czynnego pola ultradźwiękowego. Są to zjawiska częstokroć o przeciwstawnym charakterze, jak np.: koagulacja i dyspergowanie, które są najczęściej podawanym przykładem skrajnie różnych efektów czynnego oddziaływania pola ultradźwiękowego w ośrodkach polidyspersyjnych. Osady ściekowe są tego rodzaju ośrodkiem (polidyspersyjnym i wielofazowym), dlatego też przez poddawanie ich oddziaływaniu czynnego pola ultradźwiękowego można osiągać różnorodne cele technologiczne, w zależności od celowego kształtowania szeroko rozumianych warunków pracy urządzeń do nadźwiękawiania.

Na podstawie przeprowadzonych badań udowodniono postawioną tezę, że czynne oddziaływanie pola ultradźwiękowego może spowodować takie zmiany właściwości w osadzie nadmiernym, które będą wspomagać pozyskiwanie lotnych kwasów tłuszczowych z tego osadu. W skład fazy stałej osadu czynnego nadmiernego wchodzą skupiska żywej i nieożywionej substancji organicznej, tworzące kłaczki osadu czynnego. Przejściu fali ultradźwiękowej przez taki ośrodek w pierwszej kolejności towarzyszy mechaniczne rozbicie kłaczków. W prowadzonych badaniach efekt dyspergowania był monitorowy i oddzielany od efektu sonolizy, na podstawie wykonanych oznaczeń ChZT(s) cieczy osadowej przesączonej przez sączek jakościowy. Efekt dyspergowania będzie ogromnie zależał od wytrzymałości mechanicznej struktury osadu, ale też od stężenia suchej masy w osadzie, co wykazano w przeprowadzonych badaniach. Równocześnie z dyspergowaniem kłaczków pojawia się zjawisko lizy komórek mikroorganizmów, wchodzących w skład fazy stałej osadu, a jego efekt będzie wzrastał w środowisku zawiesiny już mocno zdyspergowanej. Efekt sonolizy monitorowany jest najczęściej (i taką metodyką się posłużono w badaniach) jako wzrost. ChZT substancji rozpuszczonych w cieczy. Obydwu procesom dezintegracyjnym towarzyszyła ogromna ilość różnorodnych zjawisk o charakterze sonochemicznym, które mogą wspomagać, wytłumiać albo maskować efekty dezintegracji.W tym miejscu należy zaznaczyć, iż wiele metod mechanicznych, z uwagi na rodzaj stosowanych urządzeń, jest w stanie zapewnić dużą skuteczność dyspergowania, natomiast nie zapewniają wcale albo zapewniają w niewielkim stopniu lizę komórek mikroorganizmów. Z tego też względu technologie ultradźwiękowe są postrzegane jako bardziej atrakcyjne, bo bardziej skutecznie wspomagają lizę komórek, a zatem także wspomagają hydrolityczną fazę fermentacji.

Jest wiadomo, że do dezintegracji ultradźwiękowej osadu nadmiernego powinny być stosowane fale o stosunkowo niskiej częstotliwości. Na podstawie przeprowadzonych badań zawężono przedział maksymalnej skuteczności dezintegracji do częstotliwości 20 - 25 kHz. Określono także pozostałe istotne wielkości charakteryzujące proces nadźwiękawiania od strony technicznej, a mianowicie zasięg dezintegracyjnego oddziaływania fali w osadzie mierzony od źródła (emitera), nazwany przez autorkę grubością warstwy nadźwiękawianego osadu h<sub>E</sub>. Zasięg ten określono jako 1,0 - 10,0 cm, w zależności od typu urządzenia, dla najczęściej występującej, korzystnej i charakterystycznej dla większości urządzeń wartości grubości warstwy osadu hE = 3,0 cm. Duży wpływ na efekty dezintegracji wywierały także proporcje pola przekroju i objętości komory do pola emitera AD/AE i VD/AE. Aby osiągnąć dezintegrację wynoszącą 200% i więcej (jako  $\Delta$ ChZTnd) lub jako wartość wskaźnika lizy kdl  $\geq$  2,0, należy zastosować pole ultradźwiękowe o gęstości energii WG = 10 - 25(30) kWh/m<sup>3</sup> i energii właściwej EG(kg) = 0,20 - 0,60 kWh/kg s.m. osadu. Ten ostatni parametr charakteryzuje tylko ośrodki, w których fazę rozpraszającą stanowi ciecz, a rozproszoną ciało stałe: w tym przypadku zawiesina osadu czynnego.

W każdym z analizowanych przypadków wzrost energii ponad pewną wartość, zmienną dla różnych urządzeń, nie przyniósł znaczącej poprawy efektów dezintegracji. Efekty, które uzyskiwano, były nieadekwatne do włożonej energii, np. bardzo gwałtownie, ze wzrostem energii EG(kWh), wzrastały wartości wskaźników, takich jak energia lizy  $E_{GL}(kWh/kg\Delta ChZT)$  i energia acydyfikacji  $E_{GA}(kWh/kg\Delta LKt(t)nd)$ .

Bez względu na wartość uzyskanego wskaźnika bezpośrednich efektów dezintegracji obserwowano pozytywne skutki technologiczne nadźwiękawiania w postaci wyraźnego 1-, 2-, 2,5-krotnego wzrostu stężenia LKT w procesie fermentacji osadu nadźwiękowionego oraz skrócenia czasu wystąpienia maksymalnej produkcji LKT, czyli skrócenia czasu wystąpienia fazy octanogennej fermentacji o 2 - 4 dni.

Udział LKT w ChZT osadu nadźwiękowionego i fermentowanego (nazwany wskaźnikiem acydyfikacji ηAnd) zmieniał się w zakresie 50 - 90% i był dla większości przypadków większy od wskaźnika ηAnn uzyskiwanego bez nadźwiękawiania.

W przebiegu badań, oprócz dyspergowania i sonolizy, zaobserwowano bardzo szybki rozkład rozpuszczonej substancji organicznej, oznaczanej jako ChZTnd do prostych kwasów organicznych oznaczanych jako LKTnd. Zjawisko to nie było dotychczas wskazywane jako istotny element ultradźwiękowej lizy komórek. Dla zastosowania pola ultradźwiękowego do wspomagania procesu pozyskiwania LKT z osadu czynnego nadmiernego lub recyrkulowanego staje się bardzo znaczącym zagadnieniem to, że proces ich wytwarzania jest inicjowany, prawdopodobnie sonochemicznie (nie tylko biochemicznie), bezpośrednio po nadźwiękowieniu osadu.

Najbardziej korzystne wartości wzrostu LKT i najbardziej korzystne proporcje kwasów, zwłaszcza wysoki udział kwasu octowego, uzyskano dla częstotliwości 30 kHz, pomimo mniejszych efektów sonolizy. Analiza tych efektów wraz z uprzednio opisanym wzrostem LKT w osadzie nadźwiękowionym, który był niewspółmierny z efektami bezpośrednimi sonolizy, pozwala przypuszczać, że ultradźwiękowa intensyfikacja rozkładu substancji organicznych do LKT jest nie tylko skutkiem dezintegracyjnego, lecz także, w szerszym pojęciu, sonochemicznego oddziaływania pola ultradźwiękowego.

Prowadzone analizy różnych rodzajów osadu nadmiernego wykazały, że podatność osadów na dezintegrację ultradźwiękową może zmieniać się w bardzo szerokim zakresie, od niewielkiej, jaka cechowała osad G, do bardzo dobrej, jaką obserwowano dla osadu K, dla którego wskaźnik sonolizy komórek kd1 osiągał wartości z przedziału kd1 = 3 - 40. Bez względu jednak na podatność osadów na dezintegrację ultradźwiękową, dominującą cechą ich właściwości (której wartość miała duży wpływ na efekty dezintegracji) było stężenie suchej masy osadu. Wykazano, iż dla osiągnięcia istotnego wzrostu ChZTnd i LKTnd w cieczy osadowej do nadźwiękawiania powinny być kierowane osady o stężeniu Co = 2,0 - 4,5%; dla stężeń wyższych notowano gwałtowny spadek wartości wskaźników dezintegracji.

## 8. WNIOSKI

- Osad nadmierny może być traktowany jako surowiec do wytwarzania organicznych kwasów o krótkich łańcuchach, będących źródłem węgla organicznego dla defosfatacji i denitryfikacji biologicznej. Efektywność procesu pozyskiwania rozpuszczonego węgla organicznego, łatwo przyswajalnego przez mikroorganizmy, może znacząco wzrosnąć wskutek poddania osadu oddziaływaniu pola ultradźwiękowego.
- 2. Podatność osadów, pochodzących z różnych ciągów technologicznych oczyszczania ścieków, na dezintegrację ultradźwiękową jest zależna od fizykochemicznych właściwości osadu i jest bardzo zróżnicowana. Wykazano, iż najbardziej istotną wielkością fizykochemicznych właściwości osadu, determinującą podatność każdego osadu na dezintegrację ultradźwiękowa, jest stężenie suchej masy. W procesie dezintegracji ultradźwiękowej i pozyskiwania LKT stężenie osadu nadmiernego powinno się mieścić w przedziale 2,0 4,5%, a następstwem stężeń większych jest zawsze zmniejszenie wartości wskaźników efektów bezpośrednich dezintegracji.
- 3. Możliwa jest zmiana podatności osadu na dezintegrację ultradźwiękową przez wprowadzenie mechanicznego preparowania osadu wyprzedzającego dezintegrację ultradźwiękową. Nie dla każdego osadu modyfikacja jego właściwości będzie wpływać korzystnie na efekty dezintegracji ultradźwiękowej. Efekt modyfikacji zależy od początkowych właściwości osadu i zastosowanego sposobu wstępnego preparowania.
  - 4. Efekty dezintegracji zależą od charakterystyki emisji ultradźwiękowej oraz od danych technicznych dezintegratora, zwłaszcza proporcji geometrycznych pomiędzy polem emitera a polem przekroju i objętością komory nadźwiękawiania, niezależnie od rodzaju badanego osadu i konstrukcji urządzeń. Najbardziej korzystne wartości parametrów procesu nadźwiękawiania osadu nadmiernego odpowiadały takim samym zakresom. Były to: częstotliwość f = 20 25 kHz, gęstość energii (odniesiona do mocy dezintegratora) WG = 10 25 kWh/m<sup>3</sup>, energia właściwa EG(kg) = 0,20 0,60 kWh/kg s.m. oraz grubość warstwy nadźwiękawianego osadu hE 3,0 10,0 cm. Równocześnie proporcje pola komory lub objętości komory do pola emitera (emiterów) powinny być nie większe niż: AD/AE ≤ 20 oraz VD/AE ≤ 10.
  - 5. Stwierdzono, że niezależnie od rodzaju osadu i urządzenia do nadźwiękawiania, zawsze występował poziom energii, odniesionej do mocy zasilania generatora: EG,

powyżej którego wzrost wartości, związany najczęściej z wydłużaniem czasu nadźwiękawiania tND, nie powodował istotnego wzrostu efektów dezintegracji. Wzrastała natomiast gwałtownie energia wydatkowana na uzyskanie jednostki pożądanego produktu dezintegracji, w tym przypadku: ChZTnd, LKTnd oraz LKT(t)nd.

- 6. Bez względu na wartość uzyskanego wskaźnika bezpośrednich efektów dezintegracji, wskaźnika sonolizy: kd1, obserwowano pozytywne skutki technologiczne nadźwiękawiania, w postaci istotnego wzrostu stężenia LKT w procesie fermentacji osadu nadźwiękowionego, wzrostu stopnia acydyfikacji oraz skrócenia czasu wystąpienia maksymalnej produkcji LKT w fazie octanogennej fermentacji.
- 7. Bezpośrednim efektem dezintegracji ultradźwiękowej był nie tylko wzrost stężenia substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej wyrażający się wzrostem wartości ChZT (sonoliza komórek mikroorganizmów), ale także równoczesny wzrost stężenia LKT w tej cieczy i wzrost stopnia acydyfikacji.
- 8. Wzrost stężenia LKT w cieczy osadowej bezpośrednio po nadźwiękowieniu świadczy o sonochemicznej intensyfikacji procesu rozkładu substancji organicznej (uzyskanej wskutek ultradźwiękowej dezintegracji mikroorganizmów) do łatwo przyswajalnego źródła węgla organicznego. Jest to efekt, wyodrębniony z efektu sonolizy mikroorganizmów, który nazwano sonoacydyfikacją.

Another and the second provide and realized and real and

### BIBLIOGRAFIA

- Alves M., Periera M., Amaral A., Pons M., Mota M., Ferriera E.: (2004), Image analysis as a tool to predict washout in sludge bed reactors through the quantification of microbial filamentous structures, 10-thWorld Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 420-425.
- 2 Atobe M., Nonaka T.: (1997), Ultrasonic Effects in Organic Electrode Processes, World Congress on Ultrasonics, Tokio Inst. of Techn., Yokohama, 140-141.
- Baier U., Schmidheiny P.: (1997), Enhanced anaerobic degradation of mechanically disintegrated sludge, Water Scien. and Techn., 36,(11), 137-143.
- Barbusiński K.: (2004), Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona, Zeszyty Nauk. Pol. Śl., 1603, Gliwice.
- Barlindhaug J., Ødegaard H.: (1996), Thermal hydrolysis for the production of carbon source for denitryfication, Water Scienc.and Techn., 34,(1), 371-378.
- Barnard J., Abraham K.: (2005), Key features of successful BNR operation, IWA Conf. Nutrient Management in Wastewater Treatment, LEMtech, Kraków, 1-11.
- Bartkowska J., Dzienis L., Augustyn O.: (2005), Zastosowanie autotermicznej tlenowej stabilizacji do unieszkodliwiania osadów z oczyszczalni ścieków przemysłowych, II Ogólnop. Kongres Inżynierii Środowiska, Pol. Lubelska, Monografie 32, Lublin, 1025-1035.
- 8 Benemann J., Cannizzaro C., Cooney M.: (2004), Biological Production of Hydrogen-Methane Mixtures for Clean Electricity, 10-thWorld Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 654-658.
- Bernacka J., Kurbiel J., Pawłowaska L.: (1995), Usuwanie związków biogennych ze ścieków miejskich, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 27-45.
- Bień J.: (1986), Konwencjonalne i niekonwencjonalne przygotowanie osadów ściekowych do odwadniania, Zesz. Nauk. Pol. Śl., Inżynieria Środowiska 27, Gliwice.
- Bień J., Kowalska E., Zielewicz E.: (1980), The effects of the thickening of various sewage deposits subjected to the influence of ultrasonic field, Physiochemical Methods for Water and Wastewater Treatment, Pergamon Press, 205-210.

- 12 Bień J., Kowalska E., Zielewicz E.: (1980), Urządzenie do preparowania osadów ściekowych przed ich odwadnianiem i zagęszczaniem, Świadectwo autorskie o dokonaniu wynalazku Nr 137893, Urząd Patentowy PRL, ZA Nr 105095.
- Bień J., Zielewicz-Madej E.: (1986), The Influence of Ultrasonic Field on the Structure of Sludge Particles in Dewatering Processes, XXV Konf. "Ultrasound", CSVTS, Bratysława, 86-92.
- 14. Bień J., Zielewicz-Madej E.: (1987), Primienienije ultrazwukowych wołn w procesach podgatowki osadkow stocznych wod k ich objezwaziwaniju, Konf. Ultrazwuk w tjechnołogii, CSVTS, Bratysława, 185-193.
- Bień J., Wolny L.: (1991), Efekty mechanicznego odwadniania osadów po ich przygotowaniu w polu ultradźwiękowym, III Kongres POLKAN, Łodź, 269-279.
- 16. Bień J., Stępniak L., Wolny L.: (1995), Ultradźwięki w dezynfekcji wody i preparowaniu osadów ściekowych przed ich odwodnieniem, Seria Monografie 37, Wyd. Pol. Częstochowska.
- Bień J., Jabłońska A.: (2000), Zastosowanie ultradźwięków do przyspieszenia hydrolizy osadów ściekowych w procesie fermentacji metanowej, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 3, (1-2), 163-170.
- 18 Bień J., Szparkowska I.: (2005), Wpływ kondycjonowania osadów nadmiernych na stężenie lotnych kwasów tłuszczowych w procesie stabilizacji beztlenowej, Gaz Woda i Tech. Sanit., 7-8, 39-46.
- Biggs C., Lant P.: (1998), Identifying the mechanism of activate sludge flocculation, Envir. Engin. Research Event, NSW, Australia.
- Blume T., Neis U.: (2004), Improved wastewater disinfection by ultrasonic pretreatment, Ultrasonic Sonochem., 11, 333-336.
- Boechler M., Sigrist H.: (2005), Potential of activate sludge disintegration, IWA Conf. Nutrient Management in Wastewater Treatment, LEMtech, Kraków, 691-704.
- 22 Borthwick K., Coackley W., McDonnell M., Nowotny H., Benes E., Gröschl M.: (2005), Development of a novel compact sonicator for cell disruption, Jour. of Microbiolgical Methods, 60, 207-216.
- 23. Bougrier C., Carrère H., Battimelli A., Delgenès J.: (2004), Effects of various pretreatment on waste activated sludge in order to improve matter solubilisation and anaerobic digestion, 10-thWorld Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 998-1003.

- Bouzas A., Gabaldan C., Marzal P., Penya-Roja J., Saco A.: (2002) Fermentation of municipal primary sludge: Effects of SRT and solids concentration on Volatile Fatty acid Production, Envitonmental Technol., 23, (8), 883-875.
- Britz T., Sigge G., Van Schalkwyk N.: (2004), Use of ozone as a pre-treatment to eliminate pectin gelling from fruit processing wastewaters before anaerobic digestion, 10-thWorld Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 2101-2103.
- Bujoczek G., Coleman P., Oleszkiewicz J., Barnard J., Chan T.: BNR sludge: challenges in treatment and utilisation, IWA Conf. Nutrient Management in Wastewater Treatment, LEMtech, Kraków, 547-559.
- 27. Buraczewski G.: (1994), Biotechnologia osadu czynnego, PWN, Warszawa
- 28. Buraczewski G.: (1989), Fermentacja metanowa, PWN, Warszawa
- Canals A., Cuesta A., Gras L., Hernandez M.: (2002) New ultrasound assisted chemical oxygen demand determination, Ultrasonic Sonochem., 9, 143-149.
- Carballa M., Omil F., Lema J.: (2004), Improvement of anaerobic digestion operation and digested sludge characteristics using a chemical and a thermal pretreatment, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 1004-1009.
- Cartmell E., Clay S., Smith R., Withey S.: (2004) Application of mechanical Pre-Treatments for Improving the Digestibility of Waste Activated sludge, 10-thWorld Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 1107-1112.
- 32. Chisti Y.: (2003), Sonobioreactors: using ultrasound for enhanced microbial productivity, Trends in Biotechnology, 21, (2), 89-93.
- Chiu Y-C., Chang C-N., Huang S-J.: (1997), Enhanced recovery of Volatile Fatty Acids from Anaerobic Waste Activated Sludge Digestion, Intern. Konf. Of Sludge Management "Wastewater Sludge-Waste of Resource", Częstochowa, 2, 148-154.
- Chiu Y-C., Chang C-N., Huang S-J.: (1997), Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion, Water.Sci. Techn., 36, 155-162.
- Chang C-N., Ma Y-S., Lo C-W.: (2002), Application of oxidation-reduction potential as a controlling parameter in waste activated sludge hydrolysis, Chemical Eng. Journal, 90, 273-281.
- Chu A., Mavinic D., Kelly H., Ramey W.: (1994) Volatile fatty acid production in aerobic thermophilic digestion of sludge, Wat. Research, 28, (7), 1513-1522.
- Chu C., Chang B., Liao G., Jean D., Lee D.: (2001), Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge, Wat. Research, 35, (4), 1038-1046.

- 38 Chu C., Lee D., Chang B., You C., Tay J.: (2002), "Weak" ultrasonic pre-treatment on anaerobic digestion of flocculated activated biosolids, Wat. Research, 36, 2681-2688.
- Clark P.: (1997), High power ultrasonic applications in sludge processing, 6-th IAWQ Conference, Seul, summary in Water Quality Intern., 1997, 11/12, 24-25.
- 40. Czerska B., Miksch K., Surmacz-Górska J.: (1994) Usuwanie związków fosforu w procesie biologicznego oczyszczania ścieków, Biotechnologia, 2, (25), 32-39.
- Dahlem O., Demaiffe V., Halloin V., Reisse J.: (1998), Direct Sonication System Suitable for Medium Scale Sonochemical Reaktors, Amer. Inst. of Chem Ing. Journ, 44, (12), 2724-2730.
- 42 Danesh S., Sears K., Barnard J., Oleszkiewicz J.: (1997), Biologiczne usuwanie zwiazków biogennych w cyklicznych systemach SBR, Międzyn. Konf. N.T. Usuwanie związków biogennych ze ścieków, LEM, Kraków, 6-1- 6-21.
- 43. Dähnke S., Keil F.: (1998), Modelling of Sound Fields in Liquids with a Nonhomogenous Distribution of Cavitation Bubles as a Basis for the Design of Sonochemical Reactors, Chem. Eng. Technol., 21, (11), 873-876.
- Destaillats H., Colussi A., Joseph J., Hoffmann M.: (2000), Synergistic effects on sonolysis combined with ozonolysis for the oxidation of azobenzene and methyl orange, Journ. Phys. Chem. As., 104, 8930-8935.
- 45. Destaillats H., Hung H., Hoffmann M.: (2000), Degradation of alkylphenol ethoxylate surfactants in water with ultrasonic irradiation, Environ. Sci. Technol., 34, 311-317.
- 46. Destaillats H., Lesko T., Knowlan M., Wallace H., Hoffmann M.: (2001), Scale- up of sonochemical reactors for water treatment, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 3855-3860.
- Destaillats H., Hoffmann M., Wallace H.: (2003), Sonochemical Degradation of Pollutants, part of Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants, Marcel Dekker Inc., New York- Basel., 201-234.
- 48 Dichtl N., Müller J., Englmann E., Günthert F., Osswald M.: (1997), Desintegration von Klärschlamm-ein aktueller Überblick, Korrespondenz Abwasser, 44, (10), 1726-1739.
- DidenkoY., McNamara III W., Suslick K.: (1999), Hot Spot conditions during cavitation in water, Journ. Am.Chem.Soc., 121, 5817-5818.
- 50 Dohánoys M., Zàbranskà J., Jeniček P., Stepova J., Kutil V., Hoerejs J.: (1999), The intensification of sludge digestion by the disintegration of activated sludge and thermal conditioning of anaerobic biomass, Conf. on Disposal and Utilisation of Sewage Sludge: Treatment Methods and Application Modalities, IWA Publishing, Athen, 113-120.

- Dohman M.: (1998), Die Dampf-Druck-Behandlung, ein Stoffaufschlußverfahren vor einer weitergehenden anaeroben biologische Behandlung biogener Reststoffe, (ISA – Information), Raport RWTH Aahen, 1-5.
- 52 Dytczak M., Londry K., Siegrist H., Oleszkiewicz J.: (2005), Reducing sludge production and denitryfication through ozonation, IWA Conf. Nutrient Management in Wastewater Treatment, LEMtech, Kraków, 895-901.
- Eastman J., Ferguson J.: (1981), Solubilization of Particulate Organic Carbon During the Acid Phase of Anaerobic Digestion. Journ. Wat. Pollut.Contr.Fed., 53, (3), 352-366.
- Eder B., Günthert F.: (2002), Practical experience of sewage sludge disintegration by ultrasound, Tech. Univ. Hamburg-Harburg Reports of Sanitary Engineering, 35, 173-188.
- Elbing G., Dunnebeil A.: (1999), Termischer Zellaufschus mit Anschliesender Faulung
   Laboruntersuchengen, Korrespondenz Abwasser, 46, (4), 538-547.
- 56. Elefsiniotis P., Wareham D.: (2004), Anaerobic digestion of mixed municipal and starch-rich wastewater: VFA production and its application to denitrification, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, National Research Council Canada, Montreal, 33-38.
- 57. Elpiner F.: (1968), Ultradźwięki, działanie fizykochemiczne i biologiczne, PWN, Warszawa.
- 58. Enomoto N., Nakagawa Z.: (1997), Sonochemical powder processing in ceramic engineering, World Congress on Ultrasonics, Tokio Ins. of Techn., Yokohama, 128-129.
- Esminger D.: (1988), Acoustic and electroacoustic methods of dewatering and drying, Drying Technology, 6, (3), 473-499.
- 60. Fernandez Güelfo L., Alvarez Gallego C., Romero Garcia L., Salez Marquez D.: (2004), Enhancement of dry anaerobic digestion of OFMSW under thermophilic condition by means of thermo-chemical alkaline pre-treatment. Effect on the solubilization of organic matter on the acidogenic stage, 10-thWorld Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 1639-1640.
- Ferrer I., Campos E., Palatsi J., Porras S., Flotats X.: (2004), Effect of thermal pretreatment and the temperature range on anaerobic digestion of water hyacinth (Eichornia crassipes), 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 2107-2110.
- 214
- 62 Fountoulakis M., Stamatelatou K., Gavala H., Skiadas I., Kampioti A., Lyberatos G.: (2004), Anaerobic Digestion of secondary Sludge; Effect of Pretreatment and Posttreatment with the presence of Xenobiotics, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 827-832.
- Fukas-Płonka Ł., Zielewicz-Madej E.: (1999), Änderung der physikalischen Klarschlammeingenschaften aufgrund der Methangärung, 6- Polnisch-Deutchen Gemeinschaftstagung "Klarschlammbehandlung und Beseitigung", ATV/PZiTS Görlitz, 8-1-8-4.
- 64. Fukas-Płonka Ł., Zielewicz-Madej E.: (2000), Stabilizacja osadów nadmiernych w procesie fermentacji metanowej, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 3, (1-2), 37-48.
- 65. Friedrich H., Pethoff A., Friedrich E., Hielscher H.: (1999), Improving settling properties and dewaterability of sewages by application of ultrasound technology, Tech. Univ. of Hamburg-Hamburg Reports on Sanitary Engineering, 25, 245-255.
- 66. Gaddam K., Cheung H.: (2001), Effects or pressure, temperature, and pH on the sonochemical destruction of 1, 1,1-trichloroethane in dilute aqueous solution, Ultrasonics Sonochem., 8, 103-109.
- 67. Galle R., Baskerville R.: (1967), Capillary Suction Method for Determination of Filtration Properties of a Solid/Liqud Suspension, Chemistry and Industry, 9, 355-356.
- 68 Ganesh P., Ramasamy E., Gajalakshmi S., Abbasi S.: (2004), Ekstraction of Volatile Fatty Acids (VFAs) from water hyacinth using inexpensive contraptions and the use of the VFAs as feed suplements in conventional biogas digester, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 1220-1224.
- 69. Gevala H., Yenal U., Skiadas I., Westermann P., Ahrig B.: (2003), Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effct of pretreatment at elevated temperature, Wat. Research, 37, (190), 4561-4572.
- Gogate P., Pandit A.: (2000), Engineering Design Method for Cavitational Reactors: I. Sonochemical Reactors, American Institute of Chemical Engineer Journ., 46, (2), 372-379.
- Gogate P., Shirgaonkar I., Sivakumar M., Senthilkumar P., Vichare N., Pandit A.: (2001), Cavitation Reactors II: Efficiency Assessment Using a Model Reaction, Amer. Inst. of Chem. Ing. Journ., 47, (11), 2526-2538.
- 72 Gogate P., Mujumdar S., Pandit A.: (2003), Sonochemical reactors for waste water treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction, Advances in Environ. Res., 7, 283-299.

- 73. Goel R., Tokutomi T., Yasui H.: (2003 a), Anaerobic digestion of excess activated sludge with ozone pre-treatment, Wat. Scienc. Techn., 47, (12), 207-214.
- 74. Goel R., Tokutomi T., Yasui H., Noike T.: (2003 b), Optimal process configuration for anaerobic digestion with ozonation, Wat. Scienc. Techn., 48, (4), 85-89.
- Gonze E., Pilot S., Valette E., Gonthier Y., Bernis A.: (2003), Ultrasonic treatment of an aerobic activate sludge in a BATCH reactor, Chemical Eng and Processing, 42, 965-975.
- 76. Grönroos A., Kyllönnen H., Korpijärvi K., Pirkonen P., Paavola T., Jokela J., Rintala J.: (2005), Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand (SCOD) of sewage sludge for digestion, Ultrasonic Sonochem., 12, 115-120.
- 77. Guan J., Amal R., Waite T.: (2003), Effect of floc size and structure on biosolids capillary suction time, Water Scien. and Technol. 47, (12), 255-260.
- 78. Günthert F., Osswald M.: (1999), Minimierung des Schlammanfalls auf Kläranlagen durch Desintegration- Bestandsaufnahme auf großtechnischen Anlagen, Mitteilungen der Univ. der Bundeswehr München, 69.
- 79. Han S., Shin H.: (2004), Development of an innovative two-stage process, a combination of acidogenic hydrogenesis and methanogenesis, 10-thWorld Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 755-760.
- Hartmann H., Nielsen H., Ahring B.: (2004), Optimization of the biogas process using on-line VFA measurement, 10-thWorld Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 1285-1289.
- Harada H.: (1997), Sonochemical reduction of Carbon dioxide, World Congress on Ultrasonics, Tokio Inst. of Techn., Yokohama, 50-51.
- Harrison S.: (1991), Bacteria cell disruption: a key unit operation in the recovery of intracellular products, Biotechnol. Adv., 9, 217-240.
- Haug R., Le Brun T., Tortorici L.: (1983), Thermal pretreatment of sludge a field demonstration, Journ. Wat. Poll. Contr. Feder., 55, 23-34.
- Heidrich Z., Nieścier A.: (1999), Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych, PZiTS, Wodociągi i Kanalizacje, 4, 132-140.
- 85. Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B.: (1999), Fizycznochemiczne badanie wody i ścieków, Arkady, Warszawa.
- 86. Herwig V., Thiem A., Neis U.: (2000), Particle size analsis for improved deep bed
  - filtration in waste water treatment, 8-thWorld Filtration Congress, Brighton, 2, 827-830.

- 87. Hoffmann M., Hua I., Höchemer R.: (1996), Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, Ultrasonics Sonochem., 3, 163-172.
- 88. Hogan F.: (2003), Ultrasound enhances sludge digestion, Water and Wastewater International, 18, (6), 35.
- Hogan F.: Mormede S., Clark P., Crane.: (2004), Enhanced anaerobic digestion using ultrasound, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, National Research Council Canada, Montreal, 136-141.
- Horst C., Lindermeir A., Hoffmann U.: (2002), Design of ultrasound reactors for technical scale organometallic and electrochemical synthesis, Tech Univ. of Hamburg-Harburg Reports of Sanitary Engineering, 35, 97-112.
- 91. Hua I., Thompson J.: (2000), Inactivation on Escherichia Coli by sonication at discrete ultrasonic frequencies, Water Research, 34, (15), 3888-3893.
- 92 Hughes D., Nyborg W.: (1962), Cell disruption by ultrasound, Science, 138, 108-113.
- 93. Jahnke S.: (1998), Desintegration mit Hohdruckhomogenisatoren. Klärschlammdesintegration, Techn. Univ. Braunschweig, 61, 31-48.
- 94. Janosz-Rajczyk M., Dąbrowska L., Płoszaj J.: (2003), Wpływ kondycjonowania osadów ściekowych na proces fermentacji metanowej, Konf. Nowe spojrzenie na osady ściekowe- odnawialne źródło energii, Pol. Częstochowska, Częstochowa, 1, 271-278.
- Jensen J.: (1996), Application of ultrasounds for the destruction of hazardous waste, 28-th, Mid-Atlant. Indust. Waste Conf., Lancaster, 265-271.
- 96 Jinwon L.: (2003), Effects of Various Pretreatments for Enhanced Anaerobic Digestion with Waste Activated Sludge, Journ. of Bioscience and Bioengineering, 95,(3), 271-275.
- Jodłowski A.: (1999), Generowanie lotnych kwasów tłuszczowych podczas fermentacji kwaśnej osadu wstępnego, IV Kongres Kanalizatorów Polskich, POLKAN'99, 253-260.
- 98. Jodłowski A.: (2000), Fermentacja kwaśna osadu wstępnego w układach biologicznego usuwania fosforu ze ścieków, Mat. Konf. Osady ściekowe - przepisy rozporządzenia, Pol.. Częstochowska, Częstochowa.
- Jolis D., Jones B., Marneri M., Kan H., Jones S., Panter K.: (2004), Thermal hydrolysis Pre-Treatment for High Solids Anaerobic Digestion, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Montreal, 1113-1120.
- 100. Joyce E., Phull S., Lorimer J., Mason T.: (2003), The development and evaluation of ultrasound for the treatment of bacterial suspension. A study of frequency, power and sonication time on cultured Bacillus species, Ultrasonic Sonochem., 10, 315-318.

- 101. Jönson K., Jansen J.: (2005), Hydrolysis of return sludge for production of easily biodegradable carbon- effect of pre-treatment, sludge age and temperature, IWA Conf. Nutrient Management in Wastewater Treatment, LEMtech, Kraków, 173-182.
- 102 Jyoti K., Pandit A.: (2003), Hybrid cavitation methods for water disinfection: simultaneous use of chemicals with cavitation, Biochemical Engineering Journal 14, 1, 9-17.
- Jyoti K., Pandit A.: (2004), Ozone and cavitation for water disinfection, Biochemical Engineering Journal, 18, 9-19.
- 104. Kampas P., Parsons S., Pearce P., Ledoux S., Vale P., Churchley J., Cartmel E.: (2005), Mechanical sludge disintegration: providing an alternative carbon source for nutrient removal, IWA Conf. Nutrient Management in Wastewater Treatment, LEMtech, Kraków, 1035-1040.
- Kasprzyk W.: (2000), Dezintegrator ultradźwiękowy WK 2000, Instytut Fizyki Politechniki Ślaskiej, Gliwice, (KBN 7T07G01016, Pol. Śl., Gliwice, praca niepubl.).
- 106. Kempa E.: (1976), Systematyka osadów ściekowych, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska, Pol. Wrocławska, 35, (12), 23-29.
- 107. Kim J., Park C., Kim T., Lee M., Kim S., Lee J.: (2003), Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge, Jour. of Bioscience and Bioeng. 95, (3), 271-275.
- 108. Kim D., Kim H., Chung T.: (2004), Characterization of biodegradable solids using elemental analysis, 10-thWorld Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 1379.
- 109. Kopp J., Dichtl W., Müller J., Schwedes J.: (1997), Anaerobic Digestion and Dewatering Characteristics of Mechanical Disintegrated Excess Sludge, Intern. Konf. Of Sludge Management "Wastewater Sludge- Waste of Resource", Pol. Częstochowska, Częstochowa, 2, 231-238.
- 110. Koton J.: (1986), Ultradźwięki, Inst. Wyd. Związków Zawodowych., Warszawa, 3-67.
- 111. Kowalska E., Kowalski W., Mazanek C.: (1964), Ultradźwiękowa kawitacja, Wiadomości Chemiczne, 18, 147-157.
- 112 Kowalska E., Bień J., Zielewicz E.: (1978), The influence of Ultrasound on the Thickening of the Sludge from some Municipal and Industrial Wastes, Acustica, 40, 99-101.
- 113. Kowalska E., Bień J., Zielewicz-Madej E.: (1988), Ultrasound in the suspension separation methods, Drying Technology, 6, (3), 447-471.

- 114. Kucharski B.: (2004), Zastosowanie ultradźwiękowej dezintegracji osadu czynnego nadmiernego, XII Konf. N. T. Częstochowa-Ustroń, Pol. Częstochowska, 248-257.
- 115. Kucharski B., Rak J.: (2005), Badania efektywności procesu ultradźwiękowe dezintegracji osadu nadmiernego, II Ogólnop. Kongres Inżynierii Środowiska, Lublin, Pol. Lubelska, Monografie, 32, 785-792.
- 116. Kunz P.: (1992), Klärschlamm-Minimierung durch mechanische Desintegration,2. GVC- Kongress, Würzburg, 483-487.
- Kunz P., Wagner S.: (1994), Ergebnisse und Perspektiven aus Untersuchungen zur Klärschlammdesintegration, AWT-Abwassertechnik, 1, 50-57.
- 118. Kurbiel J., Żeglin K.: (1995), Zastosowanie wstępnej fermentacji dla zintensyfikowania biologicznego usuwania związków biogennych, 52 Seminarium Projektantów Ustroń, BPBK, 70-81.
- 119. Lafitte-Trouque, Forster C.: (2002), The use of ultrasound and  $\gamma$  irradiation as pretreatments for the anaerobic digestion of waste activated sludge at mesophilic and thermophilic temperatures, Bioressource Technology, 84, 113-118.
- 120. Lajapathi Rai C., Struenkmann G., Muller J., Gangadhar Rao P.: (2004), Influence of Ultrasonic Disintegration on Sludge Growth Reduction and its Estimation by Respirometry, Environ. Sci. Technol., 38, 5799-5785.
- 121. Laskowski J.: (1969), Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin, Wyd. Śląsk, Katowice.
- 122 Lay J., Tsai C., Huang C., Hang J., Chau C., Fan K., Hsu P.: (2004), Influence of pH and Hydraulic Retention Time on Anaerobices Converting Beer Processing Wastes into Hydrogen, 10-thWorld Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 851-855.
- 123. Lehne G., Müller J., Schwedes J., Battenberg S., Naveke R.: (1998), Beurteilung des Aufschlußerfolges und Vergleich verschiedener Verfahren des Klärschlammaufschlusses, Klärschlammdesintegration, Tech. Univ. Braunschweig, 61, 83-95.
- 124. Lehne G., Müller J.: (2002), The influence of the energy consumption on the sewage sludge disintegration, Ultrasound in Environmental Engineering, Reports on Sanit. Eng., 35, 205-215.
- 125. Li Y., Noike T.: (1992), Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal preatreatment, Wat. Sci. Tech., 26, 857-866.

- 126. Malina G., Bień J.B., Bień J.D., Wolny L.: (2004), Enhancing anaerobic fermentation of sewage sludge for increasing biogas generation, Spec. Issue of J. Environ. Scien. Health, A39, (4), 939-949.
- 127. Malina J., Pohland F.: (1992), Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes, Water Quality Manag. Library, 7, Technomic Publ. Comp., Lancaster, USA.
- Mason T.: (2000), Large scale sonochemical processing: aspiration and actuality, Ultrasonic Sonochem., 7, 145-149.
- 129. Mason T.: (2003), Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future, Ultrasonic Sonochem., 10, 175-179.
- Mason T., Joyce E., Phull S., Lorimer P.: (2003), Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water, Ultrasonic Sonochem., 10, 319-323.
- Mason T., Tiehm A.: (2001), Ultrasound in Environmental Protection, Advances in Sonochemistry, 6, Elsevier, JAI Press, USA.
- 132 McIntosh K., Oleszkiewicz J.: (1997), Volatile fatty acid production in aerobic thermofilic pretreatment of primary sludge, Intern. Konf. of Sludge Management "Wastewater Sludge- Waste of Resource", Częstochowa, Pol. Częstochowska 2, 156-163.
- Miksch K.: (1978), Wpływ homogenizacji osadu czynnego na aktywność dehydrogenaz określoną metodą testu TTC, Gaz Woda Technika Sanitarna, L II, (9), 277-279.
- Miller M., Miller D., Brayman A.: (1996), A review of in bioeffects of inertial ultrasonic cavitation from a mechanistic perspective, Ultrasound in Med & Biol., 22, (9), 1131-1154.
- Misik V., Miyoshi N., Riesz P.: (1995), EPR spin trapping study of the sonolysis of H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O mixtures; probing the temperature of cavitation regions, Journ..Phys. Chem., 99, 5970-5976.
- 136. Morel E., Santamaria K., Perrier M., Guiot S., Tartakovsky B.: (2004), Multi wavelength fluorometry for anaerobic digestion process monitoring, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 438-443.
- Mues A.: (1998), Verfahrenstechnik und Kosten des Ultraschalleinsatzes auf Kläranlagen. Klärschlammdesintegration, Techn. Univ. Braunschweig, 61, 271-280.
- 138. Mukherjee S., Levine A.: (1992), Chemical solubilization of particulate organics as a pretreatment approach, Water Sci. Tech., 26, 2289-2292.

- Muralidhara H., Hampel H., Kroening H.: (1988), Dewatering of Hamburg's dredged material by electroacoustic dewatering, Drying Technology, 6(3), 535-546.
- Müller J.: (1996), Mechanischer Klärschlammaufschluss, Dissertation, TU Braunschweig, Shaker-Verlag, Aachen.
- 141. Müller J., Schwedes J., Battenberg S., Näveke R., Kopp J., Dichtl N., Krull R., Hempel D.: (1996) Verbesserter Abbau von Klärschlammen durch Zellaufschluß, AWT Abwassertechnik 47,(3), 48-52.
- 142. Müller J., Lehne G., Schwedes J., Battenberg S., Näveke R., Kopp J., Dichtl N., Scheminski A., Krull R., Hempel D.: (1998), Disintegration of sewage sludges and influence on anaerobic digestion, Water Sci. Tech., 38, (8-9), 425-433.
- 143. Müller J., Schwedes J.: (1998), Grundlagen und Wirkungen der Klärschlammzerkleinerung. Klärschlammdesintegration, Tech Univ. Braunschweig, 61,1-18.
- Müller J.: (2001), Stand und Technik bei der Klärschlammdesintegration, Tech. Univ. Braunschweig, Braunschweig Raport, 2-28.
- 145. Neis U.: (2000), Dezintegracja osadu ściekowego w kierunku polepszenia biodegradacji beztlenowej, Kierunki zagospodarowania osadów ściekowych, Przegląd Komunalny, 18-19.
- 146. Neis U.: (2002), Intensification of biological and chemical processes by ultrasound, TU Hamburg-Harburg Reports of Sanit. Eng., 35, 79-90.
- 147. Neis U., Nickel K., Tiehm A.: (1997), Intensivierung der Schlammfaulung durch Klärschlammaufschlus mit Ultraschall, Korrespondenz Abwasser, 44, (10), 1850-1855.
- 148. Neis U., Tiehm A.: (1999), Ultrasound in waste water and sludge treatment, TU Hamburg-Harburg Reports on Sanitary Engineering, 25, 39-61.
- 149. Nickel K.: (1999), Improving anaerobic degradation by ultrasonic disintegration of sewage sludge, Ultrasound in Environmental Engineering, TU Hamburg-Hamrburg Reports on Sanit. Eng. 25, 217-232.
- Neis U., Nickel K., Tiehm A.: (2000), Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration, Wat. Science and Technol. 42, 9, 73-80.
- 151. Nickel K.: (2001), Intensivirung der anaeroben Klärschlammstabilisierung durch vorgeschalteten Zellaufschluß mittels Ultraschall. Dissertation, Tech. Univ. Hamburg –
- Harburg.
- 152 Obraz J.: (1983), Ultradźwięki w technice pomiarowej, WNT, Warszawa, 15-91.

- 153. Oleszkiewicz J., Barnard J.: (1997), Fermentacja kwaśna osadu wstępnego dla intensyfikacji biologicznego usuwania fosforu i azotu, Międzyn. Konf.: Usuwanie związków biogennych ze ścieków, LEM, Kraków, 11-1-11-21.
- 154. Oleszkiewicz J., Reiners R., Bartoszewski K.: (1998), Beztlenowa stabilizacja osadów, Międz. Sem. Szkol. Podstawy oraz praktyka przeróbki i zagospodarowania osadów, LEMtech, Kraków, 10.1-10.27.
- Onyeche T. I., Schläfer C., Bormann H., Schröder C., Sievers M.: (2002), Ultrasonic cell disruption of stabilized sludge with subsequent anaerobic digestion, Ultrasonics, 40, 31-35.
- 156. Osswald M., Günthert F.: (1998), Ergebnisse des Eisatzes von Ultraschallgeräten auf Kläranlagen. Klärschlammdesintegration, Tech. Univ. Braunschweig, 61, 253-270.
- Otte-Witte R.: (1998), Verbesserung der Schlammfaulung durch die Eindickung mit der Lysat-Zentrifuge. Klärschlammdesintegration, Tech. Univ. Braunschweig, 61, 245-252.
- 158. Paluch J.: (1956), Możliwość stosowania ultradźwięków w gospodarce wodnej i ściekowej, III Otwarte Seminarium Akustyki, PTA PAN, Olsztyn, 347-354.
- 159. Parravicini V., Nowak O., Svardal K., Kroiss H.: (2004) Application of different disintegration methods to enhance the degradation of organic solids in digested sewage sludge, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada Montreal, 2076-2079.
- Pecenka M., Svojitka J., Koller M., Wanner J.: (2005), Optimalisation of denitrification by means of external substrate dosing, IWA Conf. Nutrient Management in Wastewater Treatment, LEMtech, Kraków, 1041-1045.
- Peddie C., Mavinic D., Jenkins C.: (1990), Use of ORP for monitoring and control of anaerobic sludge digestion, Environ. Eng., 116, (3), 461-471.
- 162 Peng D., Wu Y., Wang Z., Moletta R.: (2004), Anaerobic hydrolysis of municipal primary sludge to produce external carbon source for nutrient removal., 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 2080- 2081.
- Petrier C., Jeunet A., Luche J., Reverdy G.: (1992), Unexpected frequency effects on the rate of oxidative process induced by ultrasound., Jour.Am.Chem. Soc. 114, 3148-3150.
- 164. Pierkiel A., Lanting J.: (2004), The effect of shear power on anaerobic sewage sludge digestion: a pilot study, 10-thWorld Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 851-855.
- Pinekamp J.: (1989), Effects of thermal pretreatment of sewage sludge on anaerobic digestion., Water Sci. Tech., 21, 97-108.

- 166. Portenlanger G.: (1999), Mechanical and radical effects of ultrasound., Ultrasound in waste water and sludge treatment, Tech. Univ. of Hamburg-Harburg Reports on Sanitary Engineering, 25, 139-151.
- 167. Praca zbior. pod redakcją Glembocki'ego: (1972), Ultrazwuk w obogaszczjeni poljeznych iskopajemych, Nauka, Kazachskoj CCP, Ałma-Ata, 64-112.
- 168. Praca zbiorowa pod red. A. Piotrowskiej: (1968), Ultradźwięki w chemii, PWN, Warszawa.
- Praca zbiorowa pod redakcją K. Mikscha: (2000), Biotechnologia ścieków, Wyd. Pol. Śl., Gliwice.
- Praca zbiorowa pod redakcją J. Müllera: (2000), Verfahrenund Anwendungsgebiete der mechanischen Klärschlammdesintegration, Korrespondenz Abwasser, 47, (4), 570-576.
- 171. Praca zbiorowa pod redakcją J. Müllera: (2001), Verfahrensvergleich und Ergebnisse der mechanischen Klärshlammdesintegration, Korrespondenz Abwasser, 48, (3), 393-400.
- 172 Pull S., Newman A., Lorimer J., Pollet B., Mason T.: (1997), The development and evaluation of ultrasound in the biocidal treatment of water, Ultrasonic Sonochem., 4, 157-164.
- 173. Radke D.: (1998), Die Damp-Druck-Behandlungein Stoffanfschlußverfahren vor einer Weitergehenden Aneaeroben Biologischen Behandlung Biogener Restoffe, ISA-Information Universty RWTCH, Aachen.
- 174. Rajan R., Jih-Gaw Lin, Ray B.: (1994), Low-level Chemical Pretreatment for Enhanced Sludge Solubilization, Research Journ. Wat. Poll. Contr. Feder., 61, (11/12), 1678-1683.
- 175. Rapoport N., Smirnov A., Timoshin A., Pratt A., Pitt W.: (1997), Factor affecting the permeability of Pseudomonas aeuroginosa cell walls toward lipofilic compounds: effect of ultrasound and cell age, Arch. Biochem. Biophys., 344, 114-124.
- 176. Raunkjaer K., Hvitved-Jakobsen T., Nielsen P.: (1994), Measurment of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater, Water Res. 28, (92), 251-262.
- 177. Sadecka Z.: (2002), Toksyczność i biodegradacja insektycydów w procesie fermentacji metanowej osadów ściekowych, Rozprawa habilitacyjna, UZ Zielona Góra, 49-59.
- 178. Sakamoto G., Zimmer C.: (1997), UV disinfection for wastewater reclamation: the effect of particle size and suspended solids, PNPCA Annual Conference, Seatle, Washington.
- 179. Saktaywin W., Tsuno H., Nagare H., Soyama T.: (2005), Operation of a new sewage treatment process with technologies of excess sludge reduction and phosphorus

- recovery, IWA Conf. Nutrient Management in Wastewater Treatment, LEMtech, Kraków, 705-715.
- Schlager K.: Progress in ultrasonic bioreactors for cels applications, (1998), Adv. Space Res., 22, (10), 1453-1464.
- Schläfer O., Onyeche T., Bormann H., Schroder C., Sievers M.: (2002): Ultrasound stimulation of micro-organism for enhanced biodegradation, Ultrasonics, 40, 25-29.
- 182 Schläfer O., Siebers H., Klotzbücher H., Onyeche T.: (2000), Improvement of biological activity by low energy ultrasound assisted bioreactors, Ultrasonic Sonochem., 38, 711-716.
- Schmitz U., Berger C., Orth H.: (2000), Protein Analysis as simple method for the quantitative assessment of sewage sludge disintegration, Water Research., 34, (14), 3682-3685.
- 184. Schneider D.: (1998), Technik des Ultraschallaufschlusses von Klärschlammen Klärschlammdesintegration, Techn.Univ. Braunschweig, 61, 49-74.
- Sekreta E. i inni: (1997), The Synthesis of MoS<sub>2</sub> Nanoparticles Via Acoustic Cavitation., World Congress on Ultrasonics, Tokio Inst. of Techn., Yokohama, 130-131.
- 186. Shimizu T., Kudo K., Nasu Y.: (1993), Anaerobic waste-activated sludge digestion-a bioconversion mechanism and kinetic model., Biotechnol. and Bioeng., 41, 1082-1091.
- Siegrist H., Vogt D., Garcia-Heras J., Gujer W.: (2002), Mathematical Model for Mesoand Thermophilic Anaerobic Sevage Sludge Digestion, Environ. Sci. Technol., 1113-1123.
- 188. Sigge G., Britz T., Fourie P., Barnardt C.: (2004), The efficiacy of ozone as a pre- and post - treatment option for UASB treated food processing wastewaters, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 1021-1027.
- Silva (de Silva) V., Nickel K.: (2004), Application of ultrasonic technology for anaerobic digestion, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 2104.
- 190. Skiadas I., Gavala H., Lu J., Ahring B.: (2004), Thermal pre treatment of primary and secondary sludge at 70°C prior to anaerobic digestion, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 1121-1124.
- 191. Slatter P.: (1997), The rheological charcterisation of sludge, Wat. Sci. Tech., 36, (11), 9-18.
- 192. Sorys P., Zielewicz-Madej E.: (2005), Zastosowanie ultradźwięków w dezynfekcji wody i ścieków, Symp. "Hydroprezentacje VIII", PZiTS Katowice, Ustroń, 217-226.

223

- 224
- 193. Sorys P., Zielewicz-Madej E.: (2005), Ultradźwiękowa dezintegracja osadu nadmiernego przed stabilizacją beztlenową, II Ogólnopolski. Kongres Inżynierii Środowiska, Pol. Lubelska, Monografie, 32, Lublin, 981-990.
- 194. Sorys P., Zielewicz E.: (2006) Wpływ wybranych parametrów fizykochemicznych osadu nadmiernego na efekty dezintegracji ultradźwiękowej, BW-487/RIE-4/2006, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Pol. Śląska, Gliwice (materiały niepublikowane).
- 195. Sorys P., Zielewicz E.: (2007), Ultrasonic intensification of aerobic stabilisation of sewage sludge, Civil and Environmental Engineering Reports, Univ. of Zielona Góra, 2, 71-79.
- 196 Sorys P., Zielewicz E.: (2007a), Impact of Selected Physicochemical Properties of Excess Sludge on the Effects of Ultrasonic Disintegration, Polish Journal of Environmental Studies, Hard Olsztyn, 2A, Part III, (16), 568-572.
- 197. Stephenson R.: (2002), Homogeniser delivers digester efficiency, Water 21,(12), 26-28.
- 198. Stephenson R., LaliberteS., Elson P.: (2004), Use of a high-pressure homogenizer to pre-treatment municipal biosolids: introducing the MicroSludge process, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 1010-1015.
- Suschka J.: (1996), Uciążliwość oczyszczalni ścieków i przeciwdziałania., Zesz. Nauk.
  Pol. Łódzkiej, Filia w Bielsku-Białej, 36, (10), 84-92.
- Suslick K., Casadonte D.: (1987), Heterogenous Sonocatalisis with Nickel Powder, Jour. Am. Chem. Soc., 109, 3459-3461.
- Swamy K., Narayana K., Murty J.: (1988), Acoustic drying of coal, Drying Technology, 6, (3), 501-514.
- 202. Śliwiński A.: (2001) Ultradźwięki i ich zastosowania, WNT, Warszawa,15-108; 347-372.
- 203. Stratton H.: (2002), Sound Waves and Electromagnetic Inhibition of Microbial Biofilm Development in Water Carrying Pipes, Griffith University Progress Report for Anti Bio and Gold Coast Water, Australia, 1-9.
- 204. Tiehm A., Nickel K., Neis U.: (1997), The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge, Water Science Tech., 36, 121-128.
- 205. Tiehm A., Nickel K., Zellhorn M., Neis U.: (2001), Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization, Water Research, 35, 2003-2009.
- 206. Unemura S., Kawabata K., Sasaki K.: (1997), Thershold Reduction for Sonodynamic
- Production of Focal Tissue Damage through Second- Harmonic Superimposition, World Congress on Ultrasonics Yokohama, Tokio Inst. of Techn., 132-133.

- 207. Ubukata Y.: (2005), Role of particular organic matter and acetic acid for phosphate removal in anaerobic/aerobic activated sludge process, IWA Conf. Nutrient Management in Wastewater Treatment, LEMtech, Kraków, 183-191.
- 208. Vera M., Nickel K., Neis U.: (2004), Disintegration of sewage sludge for better anaerobic biodegradation, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 2127-2128.
- 209. Wang Q., Noguchi C., Hara Y., Sharon C., Kakimoto K., KatoY.: (1997), Studies on anaerobic digestion mechanism; influence of pre-treatment temperature on biodegradation of waste activated sludge. Environment. Technol., 18, 999-1008.
- Wang Q., Kuninobu M., Kakimoto K., Ogawa H., Kato Y.: (1999), Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment, Bioresource Technology, 68, 309-313.
- Wareham D., Mavinic D., Hall K.: (1994), Sludge digestion using ORP regulated aerobic – Anoxic cycles, Water Res. 28, (2), 373-384.
- 212 Ward A., Stensel H., Ferguson J., Ma G., Hummel S.: (1998), Effect of of authotermal treatment on anaerobic digestion in the dual digestion process Wat. Sci. Techn., 38, 435-442.
- Weemaes M., Verstraete W.: (1998), Evaluation of Current Wet Sludge Disintegration Techniques, J. Chem. Technol. Biotechnol., 73, 83-92.
- 214. Wiśniowska E., Janosz-Rajczyk M., Zalewska A.: (2001), Możliwości wytwarzania lotnych kwasów tłuszczowych w procesie kofermentacji, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 4, (2), Częstochowa, 221-230.
- 215. Wolny L.: (2005), Ultradźwiękowe wspomaganie procesu przygotowania osadów ściekowych do odwadniania, Pol. Częstochowska, Monografie, 104, 24-38.
- Wójs K.: (2004), Kawitacja w cieczach o różnych właściwościach reologicznych, Wyd.
  Pol. Wrocławskiej, Wrocław, 12-65.
- 217. Xie R., Xing Y., Ng S.W., Ghani Y., Ooi K., Wah Y.: (2004), Changes in sludge properties as influence by ultrasonic disintegration and their implications in anaerobic sludge digestion, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, National Research Council Canada, Montreal, 1279.
- 218 Yasui H., Komatsu R., Goel R., Li Y., Noike T.: (2004), Full-scale application of anaerobic digestion process with partial ozonation of digested sludge, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 636-641.

- 219. Yoo Y., Takenaka N., Bandow H., Nagata Y., Maeda Y.: (1997), Characteristics of volatile fatty acids degradation in aqueous solution by the action of ultrasound, Wat. Research, 31, (6), 1532-1535.
- 220. Yu H-Q., Mu Y.: (2004), Hydrogen Production from Brewery Wasewater in an Upflow Anaerobic Reactor, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 2285-2287.
- 221. Zábranská J., Dohánoy M., Jeniček P., Kutil J.: (2005), Disintegration of excess activated sludge- evaluation and experience of full-scale applications, IWA Conf. Nutrient Management in Wastewater Treatment, LEMtech, Kraków, 725-734.
- 222. Zielewicz E., Kowalska E., Bień J.: (1981), Change of the velocity of ultrasonic wave propagation in conditioned sludge, XX Intern. Conf. of Acous. Ultrasound, CSVTS, Praga, 210-212.
- 223. Zielewicz E.: (1984) Badania nad zależnością między zmianami charakterystyki kondycjonowanych osadów ściekowych a efektami ich odwadniania, Rozprawa doktorska, Wydz. Inżynierii Sanitarnej Pol. Śl. Gliwice.
- 224. Zielewicz-Madej E., Bień J.: (1987), Położitjelnoje i otricatielnyje aspiekty wozdiejstwja ultrazwukowo polja na strukturu osadkow stocznych wod, Konf. Ultrazwuk w Tjechnołogii, CSVTS, Bratysława, 194-202.
- 225. Zielewicz-Madej E.: (1989), En estimate of the susceptibility of sludge to dewatering, VII Int. Conf. Chemistry for Protection of Environment, Pol. Lubelska, Monografie, 32, Lublin, 162.
- 226. Zielewicz-Madej E.: (1993), Ultradźwięki w odwadnianiu osadów ściekowych Akustyka Molekularna i Kwantowa, IPPT PAN/ Polskie Towarzystwo Akustyczne, Gliwice, 14, 256-269.
- 227. Zielewicz-Madej E.: (1994), Ultradźwiękowe wspomaganie usuwania jonów siarczanowych z wód kopalnianych, Akustyka Molekularna i Kwantowa, IPPT PAN/ PTA, Gliwice, 15, 233-239.
- 228. Zielewicz-Madej E.: (1996-98), Wpływ pola ultradźwiękowego na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych i przemiany fosforu w procesie hydrolizy osadów, Raporty prac BK/RIE-4, Wydz. Inżynierii Środowiska i Energetyki Pol. Śląska, Gliwice.
- 229. Zielewicz-Madej E.: (1997a), The Influence of Ultrasonic field on Fatty Acid Production and Phosphorus Discharge in Hydrolysis of Sewage Sludge, XLIV Otwarte

Sem. Akustyki "OSA", Polish Acoustical Society PAN, Gdańsk- Jastrzębia Góra, 691-694.

- Zielewicz-Madej E.: (1997b), Wpływ pola ultradźwiękowego na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych, V Ogólnopolskie Sem. Nauk.-Techn. Biotechnologia Środowiskowa, Pol. Śląska, Ustroń, I, 201-203.
- Zielewicz-Madej E.: (2000), Application of Ultrasonic Field for the Intensification of Biochemical Degradation of Organic Compounds in Sludge, Molecular and Quantum Acoustic, Polish Acous. Society PAN Gliwice, 21, 319-326.
- 232 Zielewicz-Madej E., Fukas-Płonka Ł.: (2001), Wpływ dezintegracji ultradźwiękowej osadu na efekty fermentacji metanowej, XII Konf Nauk. Tech. Osady ściekoweproblem aktualny, Pol. Częstochowska, Częstochowa-Ustroń, 149-154.
- 233. Zielewicz-Madej E.: (2001), Zastosowanie dezintegracji ultradźwiękowej do intensyfikowania produkcji lotnych kwasów tłuszczowych z osadu wtórnego, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 4, (2), Częstochowa, 231-237.
- 234. Zielewicz-Madej E.: (2002), Wpływ parametrów dezintegracji osadu na przebieg i efekty generowania lotnych kwasów tłuszczowych w fermentorze o pełnym wymieszaniu, Sprawozdanie Proj. KBN 7T07G01016, Pol. Śl., Gliwice.
- 235. Zielewicz-Madej E., Fukas-Płonka Ł.: (2002), Dezintegracja ultradźwiękowa jako metoda intensyfikacji procesu fermentacji metanowej, Woda, Ścieki i Odpady w Środowisku, Zielona Góra, 225-232.
- 236. Zielewicz-Madej E.: (2003), The influence of parameters of ultrasonic disintegration on the intensification of anaerobic biodegradation of organic compounds from sewage sludge, Inżynieria i Ochrona Środowiska, Częstochowa, 6, (3-4), 455-468.
- 237. Zielewicz-Madej E., Fukas-Płonka Ł.: (2003), Wpływ wstępnego preparowania osadu na efekty odzysku biogazu w procesie fermentacji metanowej, IX Konf. N.T. Gospodarka Odpadami Komunalnymi, Pol. Koszalińska, Świnoujście, 239-250.
- 238. Zielewicz-Madej E., Kasprzyk W., Wilk M.: (2003), Piezorezsistive meter of cavitational pressure for the disintegration of sewage sludge by ultrasound, 32-nd Winter School on Molecular and Quantum Acoustics, Polish Acous. Society PAN Gliwice, Szczyrk, 86-89.
- 239. Zielewicz-Madej E., Kasprzyk W.: (2003), Wpływ parametrów pola ultradźwiękowego na efekt dezintegracji osadów ściekowych, 50. Międz. Otwarte Seminarium Akustyki-OSA, Polish Acous. Society PAN, Szczyrk,132-137.

- 240. Zielewicz-Madej E.: (2003, 2004), Ultradźwiękowe wspomaganie produkcji rozpuszczalnego węgla organicznego z osadów wtórnych dla procesów usuwania związków biogennych ze ścieków, Raporty z prac BW - 476/ RIE-4/ 2003 i 2004 Wydz. Inżynierii Środowiska i Energetyki, Gliwice.
- 241. Zielewicz-Madej E., Waseńczuk A.: (2004), The Efficiency of Disintegration of Sewage Sludge Treated by Ultrasound of Strong Power, 33-th Winter School on Wave and Quantum Acoustics, Szczyrk, 39.
- 242. Zielewicz-Madej E.: (2005), Ultradźwiękowa intensyfikacja procesu fermentacji metanowej, II Ogólnop. Kongres Inżynierii Środowiska, Pol. Lubelska, Monografie, 32, Lublin, 971-980.
- Zielewicz-Madej E.: (2005), Ultrasonic intensification of methane fermentation process, Molecular and Quantum Acoustic, Polish Acous. Society PAN Gliwice, 26, 299-307.
- 244. Zielewicz-Madej E., Drewniany J., Sorys P., Majewski P.: (2006), Aspekty ekonomiczne zastosowania dezintegracji ultradźwiękowej osadów ściekowych, Symp. "Hydroprezentacje IX", PZiTS Katowice, Ustroń, 237-248.
- 245. Zielewicz-Madej E., Sorys P.: (2006), Occurrence of ultrasonic cavitation in sewage sludge, 35-th Winter School on Wave and Quantum Acoustics, Eur. Physical Journ. Journal de Phisique IV, Proceedings, EDP Sciences, 137, 227-230.
- 246. Zittomer D., Lynch D., Kemp J., Kade F.: (2004), Occurence and prevention of high VFAs in temperature phased digestion, 10-th World Congress on Anaerobic Digestion, Nat. Res. Council Canada, Montreal, 2097-2100.

Alternative description of the Control of the Control

# DEZINTEGRACJA ULTRADŹWIĘKOWA OSADU NADMIERNEGO W POZYSKIWANIU LOTNYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

## Streszczenie

Kawitacja wzbudzona przejściem fali akustycznej przez osad nadmierny powoduje wtórnie szereg efektów mechanicznych i sonochemicznych, których skutkiem jest zniszczenie struktur osadu, zniszczenie błon komórkowych mikroorganizmów i uwolnienie materiału komórkowego do cieczy osadowej. W prezentowanej rozprawie dezintegrację ultradźwiękową zastosowano do intensyfikowania biochemicznego rozkładu substancji organicznej celem uzyskania wyższej produkcji LKT z osadu nadmiernego. W badaniach poszukiwano odpowiednich warunków prowadzenia procesu nadźwiękawiania dla intensyfikacji pozyskiwania LKT, bazując na porównywaniu bezpośrednich i technologicznych efektów dezintegracji dla zmiennych wielkości emisji ultradźwiękowej, geometrycznych proporcji obszaru dezintegracji oraz właściwości fizykochemicznych nadźwiękowionych osadów. Porównano efekty dezintegracji osadu nadmiernego, uzyskane w urządzeniach z emiterem o budowie koncentratora zanurzeniowego, z efektami dezintegracji w urządzeniach z emiterem płaskim zarówno w skali laboratoryjnej, jak też ułamkowo-technicznej i pilotowej. Na podstawie uzyskanych wyników badań wykazano, dla jakich gęstości i dawek energii oraz wartości energii właściwej można uzyskać zadowalającą skuteczność dezintegracji. Określono wartości korzystnych proporcji geometrycznych pomiędzy wielkością emitera i komory dezintegracji. Podstawę monitorowania efektów dezintegracji stanowiły badania zmian wartości ChZT i stężenia LKT cieczy osadowej po nadźwiękawianiu, a także po fermentacji, świadczących o hydrolizie i acydyfikacji zachodzącej pod wpływem pola ultradźwiękowego. Zaobserwowano, że bezpośrednio po nadźwiekawianiu następuje uwalnianie LKT do cieczy osadowej. Ten sonochemiczny efekt nazwano sonoacydyfikacja i przeanalizowano warunki jego występowania. Przeprowadzono także analizę relacji pomiędzy efektem sonolizy, sonoacydyfikacji a technologicznym efektem wzrostu LKT w cieczy osadu po nadźwiękowieniu i fermentacji do fazy octanogennej. Udowodniono postawioną tezę o wyraźnym, korzystnym wpływie pola ultradźwiękowego na produkcję LKT z osadu nadmiernego oraz określono warunki potrzebne do osiagnięcia najlepszych efektów tej produkcji. Podstawę analizy najbardziej korzystnych warunków procesu dezintegracji ultradźwiękowej stanowiły pomiary wzrostu stężenia analizowanych produktów nadźwiękawiania AChZTnd i ALKT(t). Analizowano również

ilości energii niezbędnej do pozyskania tych produktów, czyli odpowiednio energii sonolizy: EGL (Wh/kg ΔChZTnd) dla wzrostu substancji rozpuszczonych w cieczy osadowej osadu bezpośrednio po nadźwiękawianiu oraz energii acydyfikacji: EGA (Wh/kgΔLKT(t)) dla LKT pozyskiwanego z osadu nadźwiękowionego i fermentowanego, Zaobserwowano, że istnieje maksimum energii włożonej w proces nadźwiękawiania, powyżej którego bezpośrednie efekty dezintegracji nie ulegają istotnym zmianom.

# ULTRASONIC DISINTEGRATION OF EXCESS SLUDGE TO PRODUCE VOLATILE FATTY ACIDS

#### Abstract

Cavitation induced by an acoustic wave passing through sludge causes a number of secondary mechanical and sonochemical effects which result in the destruction of sludge structures and microorganism cell membranes and the release of cell matter into sludge liquid. This study presents ultrasonic disintegration carried out to intensify the biochemical decomposition of organic matter in order to increase the production of VFA (Volatile Fatty Acids) from excess sludge. The investigations tried to find suitable conditions for ultrasonic treatment to intensify VFA production based on the comparison with the direct and technological effects of disintegration for variable parameters of ultrasonic emission, geometrical parameters of disintegration area and physico-chemical properties of sludge ultrasonic treatment. The study compares the effects of excess sludge disintegration obtained in a laboratory facility coupled with an emitter (constructed as a submersible concentrator) and the disintegration effects obtained in the equipment coupled with flat emitters both on a laboratory, semi-technical and pilot scale. The tests revealed the densities and doses of energy and specific energy that are necessary to obtain the satisfactory efficiency of disintegration. The favourable geometrical ratios between the parameters of the emitter and disintegration tank were also determined. The monitoring of the disintegration effects was based on the changes in COD (Chemical Oxygen Demand) value and VFA of sludge liquid after ultrasonic treatment as well as fermentation which indicated that the ultrasonic field caused hydrolysis and acidification. It has been found that the ultrasonic treatment was directly followed by the release of VFA to sludge liquid. That sonochemical effect was called sonoacidification and the conditions of its occurrence were analysed. The relations between the effects of sonolyis, sonoacidification and the technological effect of VFA increase in the sludge liquid after ultrasonic treatment and fermentation to the acetate formation phase were also analysed. It has been proved that the ultrasonic field has a favourable effect on VFA production and the conditions for its best results were determined. The search for the most favourable conditions of ultrasonic disintegration was based on the quantitative measurements of the increase in required products of the ultrasonic treatment as  $\triangle$  CODnd and  $\triangle$  VFAnd. The energy needed to produce them was analised too, respectively energy of sonolysis - EGL (Wh/kg  $\Delta$ CODnd) of the substances dissolved in the sludge liquid directly after the

ultrasonic treatment and energy of acidification - EGA (Wh/kg $\Delta$ VFA(t)), from the sonicated and fermented sludge. It has also been observed that there is a maximum of energy supplied during the ultrasonic treatment above which the direct disintegration effects do not change significantly.

The effect of control to reconcilization and the table property of the second control of

#### A strend "representation of the second second

#### A R LOUGH

- as the location of the second s
- A Library barrent of the second se
- A DESCRIPTION OF THE OWNER OWNER OF THE OWNER OWNER OF THE OWNER OWNE
- A DESCRIPTION OF A DESC
- and the second se

### 1112 1 1 1 1

Contractor I wanted in the American Street, St

100.000

a second s

# the second second

Tank and a second secon

A second s

# 1000

A CONTRACTOR OF TAXABLE PARTY AND A CONTRACTOR OF TAXABLE PARTY.

1000

And and the second of the second seco

# 1000

· POLYDD · · · · · · · ·

# Post I

A Communities of the second second

# -

Interviewertation operation station

A provide the second converse provide (0, 12) 237-12.

The second second second

Schlighten orthography

and 81 - 001 - 1

We according to a play of the second of the

-

to the state of the second state of the second

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, tel./faks (0-32) 237-13-81 www.wydawnictwopolitechniki.pl

> Sprzedaż i Marketing tel. (0-32) 237-18-48 wydawnictwo mark@polsl.pl

Nakł. 100 + 50

Ark. wyd. 15 Ark. druk. 14,625

Papier offset. 70x100, 80g

Wydrukowano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1 zam. 25/08

#### Ksiażki Wydawnictwa można nabyć w księgarniach

#### GLIWICE

- Punkt Sprzedaży Wydawnictwa na Wydziale Górnictwa i Geologii ul. Akademicka 2 (237-17-87)
- "FORMAT" Akademicka 5 na Wydziale Budownictwa
- "LAMBDA" ul. Akademicka 2 (237-21-40)
- "MERCURIUS" ul. Prymasa S.Wyszyńskiego 14 b (032) 230-47-22

- Dom Książki (Księgarnia 84) ul. Wiejska 45 c
- EKOPRESS Ksiegarnia Wysyłkowa ul. Brukowa 28 (085) 746-04-95

#### GDAŃSK

EKO-BIS – ul. Dyrekcyjna 6 (058) 305-28-53

## KATOWICE

- Punkt Sprzedaży na Wydziale Transportu ul. Krasińskiego 8
- Hurtownia "JERZY" ul. Słoneczna 24 (032) 258-99-58

#### KRAKÓW

- ◆ Techniczna ul. Podwale 4 (012) 422-48-09
- Punkt Sprzedaży WND AGH, Al. Mickiewicza 30 (012) 634-46-40

#### LUBLIN

Składnica Medyczna LSM – ul. Obywatelska 9 (081) 745-52-03

#### ŁÓDŹ

- "POLITECHNIKA 100" ul. Żeromskiego 116 PŁ. .
- Hurtownia "BIBLIOFIL" ul. Jędrowizna 9a (042) 679-26-77

#### POZNAŃ

Ksiegarnia "POLITECHNIK" – ul. Piotrowo 3 (061) 665-23-24

#### **RYBNIK**

- "ORBITA" ul. Rynek 12
- ♦ "NEMEZIS" ul. Hallera 26

#### SZCZECIN

Księgarnia Techniczna – Al. Piastów 53/1 (Plac Kościuszki) (091) 43-44-544

#### TYCHY

• "I JA TOURS" - ul. Piłsudskiego 10 (217-00-91 w.130)

#### USTROŃ

"KRISTECH" - ul. Porzeczkowa 12 (600-55-99-83)

#### WARSZAWA

- Studencka Pl. Politechniki 1 (022) 628-77-58
- Techniczna ul. Kaliskiego 15 (022) 666-98-02

#### ZABRZE

Punkt Sprzedaży na Wydziale Organizacji i Zarządzania – ul. Roosevelta 26

- "ŻAK" ul. Kaszubska (budynek Biblioteki)

# BIAŁYSTOK

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechniki Śląskiej Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 49 50