

TERMICZNO-CIŚNIEŃNIOWA SYNEREZA BIOLOGICZNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Najważniejszym problemem w gospodarce osadowej w oczyszczalniach ścieków jest usunięcie wody. Uzyskuje się to w różny sposób: np. przez zagęszczanie grawitacyjne, zagęszczanie flotacyjne, odwadnianie w warunkach naturalnych lub odwadnianie mechaniczne. Na ogół osady z oczyszczalni biologicznych nie mogą być efektywnie odwadniane bez specjalnego przygotowania, tj. kondycjonowania. Jako środki kondycjonujące, najczęściej stosuje się sole żelaza i glinu, wodorotlenek wapnia oraz wielkocząsteczkowe związki organiczne, tzw. polielektrolity.

Stosowanie środków nieorganicznych obciąża osady substancjami mineralnymi, co z kolei może ujemnie wpływać na ich dalszą przeróbkę lub wykorzystanie. Jednocześnie wprowadza się do ścieków dodatkowe zanieczyszczenia, jak np. jony $\text{SO}_4^{=}$, Cl^- .

Organiczne środki kondycjonujące — polielektrolity, praktycznie nie są w Polsce produkowane i z tego powodu ich stosowanie w kraju jest w najbliższej przyszłości mało realne. Są to zresztą bardzo kosztowne środki kondycjonujące.

Najbardziej „czystą” metodą przygotowania do ich odwadniania jest termiczno-ciśnieniowa synereza. W tym procesie kondycjonowania osadów ściekowych nie stosuje się żadnych chemikaliów. Czynnikiem kondycjonującym jest temperatura i ciśnienie. Termiczno-ciśnieniowej synerезie poddaje się osady typu organicznego, pochodzące z biologicznych oczyszczalni ścieków. Mogą to być osady z osadników wstępnych, wtórnych lub ich mieszaniny. Termicznej synerезie poddawać można zarówno osady surowe jak i przefermentowane.

Osady z oczyszczalni biologicznej składają się z materiału komórkowego, zawierającego żel wewnątrzcząsteczkowy oraz zoogłeały śluz zewnątrzkomórkowy. Są to głównie węglowodany i białka. Mechanizm działania termicznej synerезy polepszenia właściwości filtracyjnych osadów ściekowych polega zdaniem Brooksa [2] na tym, że pod wpływem wysokiej temperatury (ok. 200°C) komórki zostają rozerwane i uwalnia się protoplazma. W dalszej kolejności protoplazma i śluz zoogłeały ulegają rozkładowi termicznemu, dając ciemnobrązową ciecz, składającą się m.in. z rozpusz-

czalnych polipeptydów, azotu amonowego, lotnych kwasów tłuszczowych i węglowodanów. Everett [3] twierdzi, że ciecz nadosadowa zawiera od 20 do 60% substancji organicznych i większości substancji azotowych wbudowanych w komórki bakteryjne.

Uwolnione w trakcie procesu cukry i aminokwasy reagują między sobą dając żółto-brązowe barwniki, tzw. melanoidyny. Reakcja ta polega na łączeniu się wolnych grup karbonylowych cukrów z grupami aminowymi aminokwasów. Właśnie melanoidyny są, wg Frenzela i Sarferta [4], odpowiedzialne za intensywną brązową barwę cieczy nadosadowej. Skład osadu czynnego wg Brooksa [2] jest następujący:

— węglowodany	22,20%
— białka	47,00%
— lipidy	18,70%
— kwasy nukleinowe	7,70%

Oprócz wymienionych wyżej, w roztworze zachodzą jeszcze inne reakcje, jak na przykład:

— tłuszcze i lipidy łatwo hydrolizują, zarówno w środowisku kwaśnym, jak i w alkalicznym do glicerolu i kwasów tłuszczowych lub mydeł. W grupie lipidów złożonych spotyka się najczęściej fosfolipidy glicerynowe, w których pierwszą alkoholową komponentą jest glicerol, zaś druga jest zróżnicowana. Może to być cholina, etanolamina lub seryna. To związki wg Rotsidesa [1] można spotkać w cieczy nadosadowej;

— rozpuszczalne polipeptydy rozkładają się do wolnych aminokwasów, nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych, amoniaku i wody;

— polisacharydy ulegają rozkładowi do wielocukrów o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, a nawet do cukrów prostych;

— kwasy nukleinowe DNA i RNA depolimeryzują tworząc rozpuszczalne związki azotu i fosforu [2, 5].

Nierozpuszczalny materiał komórkowy zmienia radykalnie swą strukturę i łatwo oddaje wodę. Osady, po termicznej synerезie, łatwo sedimentują, a ich opór właściwy filtracji zmniejsza się bardzo znacznie.

Hirst, Mülhall i Hermining [6] definiują termiczną przeróbkę osadów jako sposób nieodwracalnego zniszczenia żelowej struktury osadów, niezależnie od początkowych ich właściwości. W trakcie procesu synerезy zmniejsza się stopień hydratacji i powinowactwo wody do zawieszin, co znacznie polepsza procesy odwadniania. Everstt [7] wysuwa hipotezę, że polepszenie właściwości filtracyjnych osadów, po termicznej synerезie, polega na innym układaniu się obok siebie komórek mikroorganizmów przed i po procesie.

Komórki nie zniszczone (osady surowe) układają się ściśle obok siebie, co wpływa na wysoki opór właściwy filtracji tych osadów. Natomiast po termicznej synerезie zostaje zniszczona spistość strukturalna i komórki, podczas filtracji, układają się bezładnie, co tym samym powoduje zwiększenie się wydajności filtracji. Bardzo istotny jest także fakt, że osady po termicznej przeróbce są bardzo odporne na siły ścinania. Badania wykonane przez Fishera i Swanwicka [8], jak również Oleszczyka [9] wykazały, że osady po termiczno-ciśnieniowym przygotowaniu mogą być nawet intensywnie mieszane bez niebezpieczeństwa pogorszenia właściwości filtracyjnych. Daje to omawianej metodzie kondycjonowania dużą przewagę nad metodami fizyczno-chemicznymi. Osady bowiem po kondycjonowaniu chemicznym na skutek mieszania i pompowania łatwo ztracają nabyte właściwości sedymentacyjne i filtracyjne [10].

Autorzy zajmujący się zagadnieniem termiczno-ciśnieniowej synerезy mają dość różne zdania na temat wpływu temperatury i czasu reakcji na jakość cieczy nadosadowej oraz wartość oporu właściwego filtracji. Wszyscy są jednak zgodni co do tego, że po przekroczeniu pewnej granicy temperatur następuje radykalna zmiana struktury osadów i wzrasta ich zdolność do oddawania wody. Dla surowych osadów biologicznych temperatura ta wynosi ok. 190°C, a dla osadów przefermentowanych ok. 180°C [7, 11, 12]. Fakt obniżenia temperatury krytycznej dla osadów po fermentacji jest zrozumiały, gdyż w procesie tym następuje już znaczne osłabienie ścianek komórkowych mikroorganizmów.

Badania Oleszczyka, przeprowadzone dla kilkudziesięciu różnych osadów biologicznych wykazały, że na skutek działania temperatury (powyżej 190°C) osiąga się zadowalające efekty zmniejszenia oporu właściwego filtracji. Celem tych badań było określenie parametrów prowadzenia termicznej synerезy tak, aby uzyskać maksymalne obniżenie oporu właściwego filtracji, przy minimalnym możliwym do osiągnięcia obniżeniu cieczy nadosadowej. Badania przeprowadzono również dla osadów po oczyszczaniu ścieków na złożach biologicznych. Okazało się, że aby spełnić postawione warunki, należy proces prowadzić w możliwie najniższej temperaturze, przy możliwie najkrótszym czasie reakcji i możliwie najbardziej stężonej suchej masie w nadawie [13]. Potwierdził to po-

średnio w swych badaniach również Rotsides [3].

Bardzo istotne jest, aby osady przed procesem termicznej synerезy były maksymalnie zagęszczone, gdyż maleje wtedy bardzo wyraźnie zużycie energii cieplnej. Zmniejsza się również przy tym koszty oczyszczania cieczy nadosadowej, gdyż obciążenie tej cieczy nie jest proporcjonalne do stężenia suchej masy w nadawie. Obciążenie cieczy nadosadowej na jednostkę suchej masy jest tym mniejsze, im wyższe jest stężenie suchej masy w osadach surowych. Wydaje się, że wynika to z faktu przesunięcia równowagi reakcji w lewą stronę.

Powyżej została opisana metoda termiczno-ciśnieniowej synerезy osadów bez ich utleniania. Istnieją i są stosowane jeszcze następujące metody tego rodzaju kondycjonowania osadów ściekowych biologicznych:

- wysokociśnieniowe z pełnym utlenianiem związków organicznych
- niskociśnieniowe z częściowym utlenianiem związków organicznych.

Metody te nie są jednak przedmiotem niniejszego artykułu. Termiczno-ciśnieniowe przygotowanie osadów do odwadniania prowadzi do otrzymania wysoko obciążonej cieczy nadosadowej. Ciecz ta nie może być odprowadzana do odbiornika i musi być przed tym oczyszczona.

Metody chemiczne oczyszczania tej cieczy prowadzą do znacznego obniżenia barwy lecz nie zmniejszają w stopniu zadowalającym wskaźników tlenowych [14].

Prowadzone były także próby odparowania cieczy nadosadowej, a następnie spalania pozostałości. Metoda ta okazała się jednak bardzo kosztowna.

Niepowodzenia, związane z chemicznym oczyszczaniem cieczy nadosadowej, a następnie dalszym jej unieszkodliwianiem poprzez odparowanie i spalanie, skłoniły badaczy do poszukiwań odpowiednich metod biologicznych. Lewin [15] stwierdził, że ciecz nadosadowa po termiczno-ciśnieniowej przeróbce jest podatna na oczyszczanie biologiczne, jednakże proces oczyszczania nie jest całkowity — ok. 30% substancji organicznych pozostaje nie rozłożonych [8]. Wg Everetta [14], po oczyszczeniu w odpływie pozostaje ok. 10—15% ChZT, co nadaje ściekom wysoką barwę. Kalbskopf [12] i Schlegel [16] stwierdzili, że korzystne jest wstępne oczyszczanie cieczy nadosadowej po termicznej synerезie w procesie fermentacji metanowej.

Znacznie więcej uwagi poświęcono jednak próbom oczyszczania cieczy po termiczno-ciśnieniowej przeróbce osadów metodami tlenowymi, tj. na złożach biologicznych lub osadem czynnym. W 1944 roku Lumb i Barnes [17] prowadził badania oczyszczania cieczy na złożach zraszanych. W 1967 roku Berridge i Brenolish [14], a następnie w 1971 roku Hirst, Mülhall i Hermining [6] zastosowali złoża z wypełnieniem plastycznym.

WSKAŹNIKI TIENOWE CIECZY NADOSADOWEJ PO TERMICZNO-CIŚNIEŃOWEJ PRZETÓRCE OSADÓW ŚCIEKOWYCH (WG OLESZCZYKA)

Nazwa zakładu	Utleńalność	ChZT	BZT ₅
	w mg O ₂ /dm ³		
Zakłady Piwowarskie „Okocim”	9 700	34 000	13 200
Z.T.Szt. „Pustków”	7 200	11 400	6 300
Z.C.P. „Ostrołęka”	3 800	9 800	5 400
G.O.Ś. w Pruszkowie	5560-5560	8600-28800	5000-8000
Z.Ch. „Sarzyna”	4 800	11 200	5 400

W oczyszczalni ścieków w Pudsey ciecz nadosadową rozcieńczono ściekami tak, aby stanowiła ona ok. 40% całkowitej objętości ścieków. Taką mieszaninę oczyszczano również na złożach biologicznych. Uzyskano zmniejszenie BZT₅ o 520%, a ChZT o 450% [3, 18]. Badania oczyszczania cieczy nadosadowej osadem czynnym prowadził Everett [14] oraz Corrie [19].

Oczyszczając ciecz nadosadową nierozcieńczoną można uzyskać wg Everetta zmniejszenie wartości ChZT o 850% [14]. Corrie natomiast w mieszaninie ścieków z udziałem 140% cieczy nadosadowej, przy przedłużonym czasie napowietrzania do 40—48 godzin uzyskał 84,40% ubytku ChZT.

Na podstawie tych badań zaproponowano zwracanie cieczy nadosadowej do osadnika wstępnego i dalsze wspólne jej oczyszczanie ze ściekami surowymi. Ze względów hydraulicznych było to łatwe, gdyż objętość cieczy nadosadowej nie przekracza 10% ogólnej ilości ścieków w oczyszczalni i nie ma wpływu na wstępną sedymentację [20, 21, 22]. Jednakże pomimo małej objętości, ciecz nadosadowa, zwracana do oczyszczalni niesie wraz z sobą duży ładunek zanieczyszczeń organicznych i powoduje podwyższenie wskaźnika BZT₅ o 7—150% [22, 23, 24] co, jak stwierdzono, nie wpływa jednak na wartość BZT₅ w ściekach oczyszczonych. Wpływa natomiast na wartość ChZT, który to wskaźnik wzrasta o ok. 10 mg/dm³ [23].

Innym rozwiązaniem oczyszczania cieczy nadosadowej, po termicznej synerdzie jest jej magazynowanie, a następnie podawanie do systemu oczyszczania, przy okresowych niedociążeniach oczyszczalni [25]. Natomiast, w oczyszczalniach przeciążonych powinna być ona bezwzględnie unieszkodliwiana osobno lub należy oczyszczalnie te rozbudować [14].

Zestawienie wskaźników, określających jakość cieczy nadosadowej po termicznej synerdzie osadów, pochodzących z różnych oczyszczalni przedstawiono za Komorowską [26] w tablicy 1.

Tablica 1

CHARAKTERYSTYKA FIZYCZNO-CHEMICZNA CIECZY NADOSADOWEJ PO TERMICZNO-CIŚNIEŃOWEJ PRZETÓRCE OSADÓW ŚCIEKOWYCH (WG RÓŻNYCH AUTORÓW)

Oznaczenia w mg/dm ³	ChZT	BZT ₅	Utleńalność	PO ₄ ⁻³	N _{OR}	N _{NH₄}
Autor						
Gray A. C.	9 000	4 000		100		
Hirst G.	16 000	7 000	1 800		500	
Corrie	18 000	9 000	1 650	68		700
Brooks R. B.	1 800 — — 225 000					
Sherwood	8 470	3 800				
Kalbskopf K. H.	80 000	15 000	20 000			
Sarfert	12 500	10 000	13 000	85	1 650	650
Lumb		4 620	2 610			830

Natomiast wskaźniki tlenowe, charakteryzujące ciecz nadosadową, po termicznej synerdzie wg badań przeprowadzonych przez Oleszczyka, dla różnych osadów z oczyszczalni ścieków przemysłowych w Polsce przedstawiono w tablicy 2.

Z przedstawionych w wymienionych tablicach danych widać wyraźnie, że jakość cieczy jest bardzo różna. Obciążenia cieczy zależą od charakteru osadów, poddawanych termicznej synerdzie, od parametrów prowadzenia procesu oraz częściowo od początkowego stężenia osadów surowych. Jednak wszyscy autorzy zgodnie stwierdzają, że ciecz nadosadowa jest bardzo silnie obciążona i stwarza znaczne trudności przy prowadzeniu prawidłowej pracy oczyszczalni.

LITERATURA

- CH. ROTSIDES: Badania nad termiczno-ciśnieniową syntezą osadów organicznych. Praca doktorska, Wydział Inżynierii Sanitarnej Politechniki Śląskiej. Gliwice 1973.
- R. B. BROOKS: Heat treatment of activated sludge. Water Pollution Control 67 (1968), 592.
- J. G. EVERETT: Thermal conditioning of wastewater sludge. Prace naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej nr 2 (1973), 131.
- H. J. FRENZEL, F. SARFERT: Untersuchungen über die Natur einiger in „Filtraten“ thermisch konditionierter Klärschlämme enthaltenen Stoffe. GWF 114 (1973), 330.
- R. B. BROOKS: Heat treatment of sewage sludge. Water Pollution Control 69 (1970), 221.
- M. L. HERMINING, G. HIRST, K. G. Mülhall: The sludge heat treatment and pressing plant at Pudsey. Design and limited operating experiences. Water Pollution Control 71 (1972), 455.
- J. G. EVERETT: Wewatering of wastewater sludge by heat treatment. J. Water Pollution Control 44 (1972) 93.
- W. J. FISHER, J. D. SWANWICK: High temperature treatment of sewage sludges. Water Pollution Control 70, (1971), 355.
- A. OLESZCZYK: Termiczno-ciśnieniowe kondycjonowanie osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków Z.Ch. „Elana” w Toruniu. B.P. Biprowod Warszawa (1975). Praca nie publikowana.
- E. ZINGLER: Beitrag zur Verfahrenstechnik der Druckfiltration. Österr. Abwasser-Rundschau 16: 1 (1971) nr 1.
- R. B. BROOKS: Heat treatment of sewage. Water Pollution Control 69 (1970), 92.
- K. H. KALBSKOPF: Thermal conditioning tests of the filtrates. Water Pollution Research 6 (1972), 517.

13. A. OLESZCZYK: Parametry prowadzenia procesu termiczno-ciśnieniowego kondycjonowania osadów ściekowych. Materiały na Konferencję Naukowo-Techniczną „Postęp w dziedzinie oczyszczania ścieków” (1975). Katowice.
14. C. G. GOLUCKE: Temperature Effects on Anaerobic Digestion of Raw Sewage Sludge. *Sew. Ind. Wastes* **30** (1958), 1225.
15. V. H. LEWIN: Sewage sludge dewatering. *Water Waste Treatment* 5/6 (1966), 29.
16. C. S. SCHLEGEL: Die anaerobe Behandlung von Filtratwasser thermisch konditionierter Schlämme *GWF Wasser/Abwasser* **116** (1975), 29.
17. C. LUMB: treatment as an aid to sludge dewatering. Ten years full scale operation. *J. and Proc. Institute of Sewage Purification* 1,5, (1951).
18. CH. ROTSIDES: Nowe doświadczenia nad termiczną przerobą osadów ściekowych. *GWTS* **46** (1972), 394.
19. K. D. CORRIE: Use of activated carbon in the treatment of heat treatment plant liquor. *Water Pollution Control* **71** (1972), 629.
20. J. R. MCDONALD, V. M. DEGER, R. M. BELLINS: Wet air oxidation of sludge at Hockford Sewage Works. *Effl. Wat. Treatment J.* **14**, (1974), 13.
21. F. SARFERT: Composition of the filtrate from thermally conditioned sludges. *Water Research* **6** (1972), 521.
22. **Termiczne kondycjonowanie osadów ściekowych.** Prospekt reklamowy firmy Techfina.
23. A. C. GREAY, H. B. GERBER, P. E. PAUL: Activated sludge process with alum addition and heat treatment. *J. Wat. Poll. Controll Fed.* **48** (1976), 163.
24. R. SHERWOOD, J. PHILIPS: Heat treatment proceses improves economis of sludge handling. *Wat. and Wastes Engng.* **11** (1970), 42.
25. J. JOSTI: Wastewater plant will use no chemicals for sludge conditioning. *Wat. and Sew. Wks.* **123** (1976), 66.
26. B. KOMOROWSKA: Badania nad procesem biodegradacji metodą osadu czynnego cieczy nadosadowej, po termiczno-ciśnieniowej przeróbce osadów ściekowych. Praca doktorska. Warszawa (1978).