



Politechnika Wroclawska

KATEDRA TECHNOLOGII OCZYSZCZANIA WODY I ŚCIEKÓW

INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH

Specjalność: Zapatrzenie w Wodę i Usuwanie Ścieków II stopień

OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW

Opracowali:

mgr inż. Krzysztof Ratkiewicz

mgr inż. Aleksandra Rogowska

mgr inż. Dorota Szypulska

mgr inż. Bartosz Zięba

dr inż. Kamil Janiak

dr inż. Stanisław Miodoński

dr inż. Mateusz Muszyński-Huhajło*

WROCLAW 2022

* uwagi i błędy proszę zgłaszać mailowo: mateusz.muszynski-huhajlo@pwr.edu.pl

Spis treści

ĆWICZENIE 1. OCENA SKUTECZNOŚCI RÓŻNYCH METOD DEZINTEGRACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH	3
ĆWICZENIE 2. PORÓWNANIE KINETYKI PROCESU NITRYTACJI I PEŁNEJ NITRYFIKACJIBŁĄD! NIE ZDEFINIOWANO ZAKŁADKI.	
ĆWICZENIE 3. WSPOMAGANIE PROCESU DENITRYFIKACJI ZA POMOCĄ RÓŻNYCH ŹRÓDEŁ ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH.....	BŁĄD! NIE ZDEFINIOWANO ZAKŁADKI.
ĆWICZENIE 4. OCENA SKUTECZNOŚCI PROCESU OSADU CZYNNEGO Z WYKORZYSTANIEM METOD RESPIROMETRYCZNYCH.....	BŁĄD! NIE ZDEFINIOWANO ZAKŁADKI.
ĆWICZENIE 5. DEAMONIFIKACJA JAKO ALTERNATYWNA DROGA USUWANIA AZOTU ZE ŚCIEKÓWBŁĄD!	NIE ZDEFINIOWANO ZAKŁADKI.
ĆWICZENIE 6. WSPOMAGANIE SEDYMENTACJI ZA POMOCĄ ŚRODKÓW CHEMICZNYCHBŁĄD!	NIE ZDEFINIOWANO ZAKŁADKI.
ĆWICZENIE 7. OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH Z WYKORZYSTANIEM METOD CHEMICZNYCH I BIOLOGICZNYCH.....	BŁĄD! NIE ZDEFINIOWANO ZAKŁADKI.

Ćwiczenie 1.

OCENA SKUTECZNOŚCI RÓŻNYCH METOD DEZINTEGRACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest poznanie metod analitycznych stosowanych w ocenie skuteczności dezintegracji osadów ściekowych

Wstęp

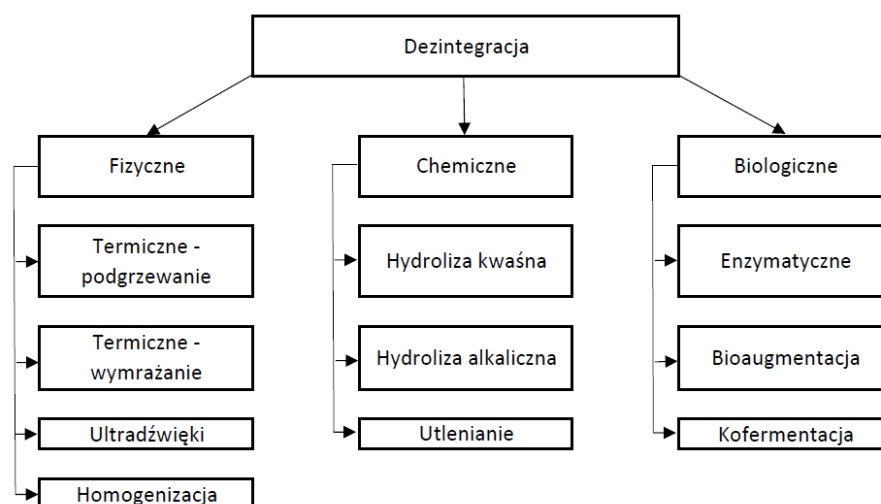
Fermentacja metanowa jest jednym z najpowszechniej stosowanych procesów umożliwiających stabilizację i zmniejszenie uwodnienia osadów ściekowych z wytworzeniem gazu fermentacyjnego zawierającego 50-70% metanu. Gaz fermentacyjny jest odnawialnym źródłem energii, pozwalającym na pokrycie potrzeb energetycznych prowadzenia procesu i częściowe uniezależnienie się oczyszczalni ścieków od zewnętrznych dostawców energii [1,2].

Produkcja metanu w procesie fermentacji metanowej jest często limitowana przez niską szybkość hydrolizy złożonych związków organicznych zawartych w osadach ściekowych. Mikroorganizmy prowadzą proces rozkładu z wykorzystaniem zewnątrzkomórkowych enzymów do substancji prostych, które mogą być zaabsorbowane przez komórki bakteryjne. Dezintegracja osadów ściekowych poprzez wzrost dostępności biodegradowalnych związków organicznych, powoduje wzrost szybkości hydrolizy i w konsekwencji wzrost produkcji metanu. Technologie opierające się na intensyfikacji produkcji metanu z wykorzystaniem metod fizycznych, chemicznych i biologicznych są ważnym obszarem badań. Głównym celem tych metod jest uwolnienie do fazy ciekłej wewnątrzkomórkowych i/lub zewnątrzkomórkowych substancji organicznych, które bez zastosowania dezintegracji pozostałyby niedostępne dla mikroorganizmów prowadzących proces fermentacji metanowej. Przykładem jest degradacja złożonych białek i węglowodanów do lotnych kwasów tłuszczowych takich jak kwas octowy, propionowy, masłowy.

Dzieje się to poprzez zniszczenie komórek i/lub zewnątrzkomórkowych substancji polimerowych. Uzyskiwany jest wyższy stopień degradacji biomasy, wyższa produkcja metanu i mniejsza objętość osadów do zagospodarowania, co przekłada się na koszt oczyszczania ścieków [1,2].

Metody dezintegracji:

Wśród technologii stosowanych do obróbki wstępnej osadów ściekowych wyróżnia się metody biologiczne, chemiczne i mechaniczne [3]. Podział metod dezintegracji przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Metody dezintegracji osadów ściekowych

Poniżej przedstawiono krótki opis wybranych metod dezintegracji, jednak w załączonej literaturze znajduje się opis innych stosowanych rozwiązań.

Hydroliza alkaliczna powoduje wzrost pH, co prowadzi do utraty naturalnego kształtu białek, zmydlenia tłuszczów i hydrolizy RNA. Warunki alkaliczne rozpuszczają żele organiczne z powodu degradacji chemicznej oraz jonizacji grup hydroksylowych. Dochodzi do zniszczenia ściany komórkowej i uwolnienia substancji wewnątrzkomórkowej. Miarą korzyści w postaci uwolnionych związków organicznych jest wzrost stężenia frakcji rozpuszczonej między innymi chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), białek i węglowodanów. Skuteczność dezintegracji jest zależna od rodzaju zastosowanych reagentów, pH i temperatury. Spośród wielu substancji alkalicznych najczęściej wykorzystywany jest wodorotlenek sodu (NaOH). Wzrost produkcji metanu wynoszący 20% odnotowano po stosowaniu dezintegracji w pH 9.2. Solubilizacja materii organicznej wzrasta wyraźnie przy pH w zakresie 11-12 [2,4]. Chen i inni [17] przeanalizowali wpływ pH w zakresie od 4,0 do 11,0 na hydrolizę osadu nadmiernego. Obróbka alkaliczna spowodowała wzrost produkcji lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), jednak odczyn alkaliczny w zakresie pH 10÷11 spowodował zanik produkcji biogazu. Osad nadmierny poddany hydrolizie alkalicznej może skutkować wyższą produkcją metanu powyżej 15%.

Dezintegracja ultradźwiękowa jest dobrze znaną metodą do ekstrakcji materiału wewnątrzkomórkowego. Wykorzystuje zjawisko kawitacji wywoływane w roztworze przez ultradźwięki, powodując mechaniczne uszkodzenia ścian komórkowych. Temperatura i ciśnienie wewnątrz rozpadających się pęcherzyków kawitacyjnych sięgają 5000K i kilkuset atmosfer. Te ekstremalne warunki mogą prowadzić do termicznego niszczenia związków zawartych wewnątrz pęcherzyków i generowania reaktywnych rodników hydroksylowych. Dla uzyskania skutecznej dezintegracji konieczny jest dobór odpowiednich parametrów prowadzenia procesu dostosowanych do parametrów fizyko-chemicznych osadu. Najczęściej dla osadów ściekowych stosuje się częstotliwości w zakresie od 16 do 50 kHz. Osad nadmierny poddany dezintegracji ultradźwiękami może skutkować wyższą produkcją biogazu w zakresie 15-35% [2,5].

Homogenizacja jest procesem szybkoobrotowego mieszania prowadzącego do zniszczenia struktury kłaczkowatej osadów. Homogenizatory są specjalnymi urządzeniami w których zachodzi proces mieszania mechanicznym mieszadłem wyposażonym w specjalnie ukształtowane wirniki tnące. Mieszanie powoduje występowanie dużych sił ścinających a także miejscowych zjawisk kawitacji. Osad nadmierny poddany homogenizacji uzyskuje 5-10% wyższy stopień rozkładu masy w procesie fermentacji metanowej [6].

Dezintegracja enzymatyczna jest metodą wykorzystującą naturalne zdolności enzymów do katalizowania reakcji rozkładu związków organicznych. Do osadów ściekowych dodawane są kompleksy enzymów zawierające najczęściej celulazy. Wzrost produkcji gazu fermentacyjnego może wynieść nawet powyżej 30%, jednak wyniki przedstawiane w literaturze różnią się znacząco [6].

Sposób wykonania ćwiczenia

Proces dezintegracji osadów ściekowych jest badany na trzech rodzajach osadów:

1. Wstępny (Grupa I)
2. Nadmierny (Grupa II)
3. Zmieszany (Grupa III)

Każdy z osadów jest poddawany trzem metodom dezintegracji:

1. Ultradźwiękowa
2. Alkaliczna (NaOH)
3. Mechaniczna (homogenizacja)

Dezintegracja ultradźwiękami:

W celu przeprowadzenia eksperymentu należy wlać po 70 ml osadu do czterech moczówek. Zakręcone moczówki umieścić w myjce ultradźwiękowej o częstotliwości 40 kHz na czas 30 minut. Po zakończeniu procesu zawartość wszystkich moczówek wymieszać w zlewce.

Dezintegracja alkaliczna (NaOH):

W celu przeprowadzenia eksperymentu należy wlać 500 ml osadu do zlewki o pojemności 1000 ml. Zlewkę umieścić na stanowisku z mieszadłem mechanicznym. Umieścić w zlewce sondę pH i uruchomić mieszadło. Zanotować początkową wartość pH i dawkować NaOH do uzyskania pH 11,0 ($\pm 0,1$). Zanotować końcowe pH oraz dodaną objętość NaOH. Zlewkę pozostawić na czas 30 min.

Dezintegracja mechaniczna (homogenizacja):

W celu przeprowadzenia eksperymentu należy wlać 500 ml osadu do zlewki o pojemności 1000 ml. Zlewkę umieścić na stanowisku z homogenizatorem i prowadzić proces przez 10 minut z maksymalną możliwą ilością obrotów na minutę (RPM, ang. revolutions per minute). Zanotować wartość RPM.

Wyznaczenie maksymalnego możliwego efektu dezintegracji:

W celu określenia efektywności dezintegracji konieczne jest wyznaczenie maksymalnego możliwego do osiągnięcia w danym osadzie efektu dezintegracji. W tym celu należy 100 ml osadu wlać do kolby stożkowej i dodać 1.0 M NaOH w proporcji 1:1. Uruchomić mieszadło i pozostawić na 24h [7]. Po tym czasie próbkę należy przesączyć i oznaczyć stężenie ChZT rozpuszczonego.

Oznaczenie suchej masy i suchej masy organicznej:

W celu wykonania oznaczenia należy pustą blaszkę zważyć zapisując jej dokładną masę, oznaczenie i opis próbki. Następnie pipetą naważyć około 3g próbki i zanotować dokładną wagę. Blaszkę należy wysuszyć w 105°C a następnie spalić w temperaturze 550°C. Zarówno po suszeniu jak i po spaleniu blaszki należy zważyć. Suchą masę (1) i suchą masę organiczną (2) należy obliczyć zgodnie z poniższymi wzorami.

$$SM = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \left[\frac{g \text{ sm}}{g \text{ osadu}} \right]$$

$$SMO = \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_0} \left[\frac{g \text{ smo}}{g \text{ osadu}} \right]$$

Lista wykonywanych oznaczeń i potrzebnego sprzętu

W celu oceny skuteczności dezintegracji wykonać należy w osadzie **przed i po dezintegracji** wykonać następujące oznaczenia:

- ChZT rozpuszczone
- utlenialność
- BZT₅
- azot amonowy
- fosforany
- zasadowość
- pH
- sucha masa i sucha masa organiczna

Wykonanie oznaczeń frakcji rozpuszczonej wymaga wirowania próbek a następnie przesączenia przez filtr strzykawkowy (1.2µm).

Potrzebny sprzęt:

- wirówka
- łaźnia wodna
- suszarka (105°C)
- piec (550°C)
- piecyk HT
- mieszadła mechaniczne (3 szt.)
- waga laboratoryjna
- spektrofotometr
- myjka ultradźwiękowa
- homogenizator mechaniczny
- sonda pH z miernikiem

Opracowanie wyników

Na podstawie uzyskanych wyników należy:

1. Ocenić skuteczność każdej z metod dezintegracji na podstawie:

a) **Stopnia dezintegracji** (D_M) wyznaczanego zgodnie ze wzorem (3):

$$D_M = \frac{ChZT_D - ChZT_N}{ChZT_a - ChZT_N} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:

$ChZT_D$ – wartość ChZT w przesączu po procesie dezintegracji

$ChZT_N$ – wartość ChZT w przesączu przed procesem dezintegracji

$ChZT_a$ – wartość ChZT w przesączu osadu zdeintegrowanego chemicznie przy użyciu 1M NaOH w proporcji 1:1 przez 24h [7]

b) zawartości związków **mineralnych i organicznych** (przedstawić na wykresie kolumnowym)

c) udziału azotu **amoniowego** w azocie **całkowitym** (przedstawić na wykresie kolumnowym)

d) uwolnionych **rozpuszczonych** związków organicznych (przedstawić na wykresie kolumnowym)

e) **analizy ekonomicznej** obejmującej:

- **obliczenie szacowanego wzrostu produkcji metanu** na podstawie uwolnionego ChZT rozpuszczonego

- **obliczenie szacowanych zysków** zakładając 28,57 kWh/m³ metanu i 35% skuteczność kogeneracji energii. Należy uwzględnić aktualny koszt energii elektrycznej i koszty eksploatacyjne.

Wyniki analizy ekonomicznej należy zestawić w formie tabeli wyszczególniając **wszystkie uwzględnione koszty eksploatacyjne** (np. zużycie NaOH, zużycie energii elektrycznej na mieszanie, itp.). Należy wskazać **źródła** wykorzystanych danych, oraz przedstawić pełne obliczenia dla **1 metody**.

ChZT metanu można obliczyć stechiometrycznie na podstawie poniższej reakcji (4):



1 mol CH_4 = 64 g ChZT

Objętość metanu można obliczyć ze wzoru (5):

$$V_{CH_4} = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \cdot 0.082057 \cdot 273.15}{1} = 22,41 \frac{L}{mol} \quad (5)$$

gdzie:

n - liczność gazu, 1 mol

R - uniwersalna stała gazowa, $0.082057 \frac{atm \cdot L}{mol \cdot K}$

T - Temperatura, 273.15 K

p - ciśnienie gazu, 1 atm

Zgodnie ze wzorem (6) można założyć produkcję **0.35L metanu z każdego grama ChZT**

$$1 \text{ g COD} = \frac{22,41}{64} = 0,35 \frac{L_{CH_4}}{g} \text{ COD} \quad (6)$$

[8]

Tabela 1. Analiza ekonomiczna

Metoda dezintegracji	Odzysk energii (kWh/m ³ osadu)	Zysk (PLN/m ³ osadu)	Koszt eksploatacji (PLN/ m ³ osadu)	Zysk netto (PLN/m ³ osadu)	Literatura

2. Przeprowadzić dyskusję uzyskanych wyników odnosząc się do publikacji naukowych

3. Wskazać wady i zalety każdej ze zbadanych metod bazując na obserwacjach w trakcie eksperymentów, wynikach i doniesieniach literaturowych

Literatura

- [1] Q. Wang, L. Ye, G. Jiang, P.D. Jensen, D.J. Batstone, Z. Yuan, Free nitrous acid (FNA)-based pretreatment enhances methane production from waste activated sludge, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 11897–11904. <https://doi.org/10.1021/es402933b>.
- [2] U. Uthirakrishnan, V. Godvin Sharmila, J. Merrylin, S. Adish Kumar, J.S. Dharmadhas, S. Varjani, J. Rajesh Banu, Current advances and future outlook on pretreatment techniques to enhance biosolids disintegration and anaerobic digestion: A critical review, *Chemosphere.* 288 (2022) 132553. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132553>.

- [3] Stępień, Michał, et al. "Dezintegracja substratów biologicznych przed procesem fermentacji. Przegląd stosowanych technologii." *Rynek Energii* (2018).
- [4] C. Li, H. Li, Y. Zhang, Alkaline treatment of high-solids sludge and its application to anaerobic digestion, *Water Sci. Technol.* 71 (2015) 67–74. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.469>.
- [5] T. Lippert, J. Bandelin, D. Vogl, Z. Alipour Tesieh, T. Wild, J.E. Drewes, K. Koch, Full-Scale Assessment of Ultrasonic Sewage Sludge Pretreatment Using a Novel Double-Tube Reactor, *ACS ES&T Eng.* (2020). <https://doi.org/10.1021/acsestengg.0c00138>.
- [6] Nowicka E., Machnicka, A., Grubel, K. (2014), Wykorzystanie suchego lodu do dezintegracji osadu czynnego nadmiernego w celu intensyfikacji procesu fermentacji metanowej
- [7] Khanal S. K. (2008) *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*
- [8] Dorota I. Szypulska, Stanisław A. Miodoński, Kamil L. Janiak, Mateusz A. Muszyński-Huhajło, Anna M. Jurga, Filamentous foam disintegration with free nitrous acid: effect on anaerobic digestion. *Waste Management (Elmsford)*. 2022, vol. 139, s. 199-207.

Pytania kontrolne

1. Czy rodzaj osadu ma wpływ na skuteczność metod dezintegracji? Dlaczego?
2. Czy pomiar uwolnionych związków organicznych jest wystarczający do oceny efektywności procesu dezintegracji i oczekiwanego wzrostu produkcji metanu? Czy są inne metody? Jakie mają zalety/wady?
3. Jakie są wady i zalety metod biologicznych w porównaniu z metodami fizycznymi oraz chemicznymi?
4. Czy parametry osadów po dezintegracji mogą wpływać na stabilności procesu fermentacji metanowej? W jaki sposób?

**FORMULARZ WYNIKÓW ANALIZ
OCENA SKUTECZNOŚCI RÓŻNYCH METOD DEZINTEGRACJI OSADÓW
ŚCIEKOWYCH**

Dezintegracja – parametry procesu

Metoda	Rodzaj osadu	Objętość osadu (L)	Czas ekspozycji (h)	Najważniejsze parametry
Ultradźwięki				Częstotliwość (kHz)
Alkaliczna				pH objętość NaOH (ml) stężenie NaOH (%)
Mechaniczna				RPM

Oznaczenie utlenialności

Nazwa próby	Rozcieńczenie	Nr próby	Przebieg miareczkowania	Stężenie gO ₂ /m ³
<i>woda destylowana</i>		0-.....=.....	
<i>Osad surowy</i>				
<i>Osad po dez. (metoda 1)</i>				
<i>Osad po dez. (metoda 2)</i>				
<i>Osad po dez. (metoda 3)</i>				

Oznaczenie zasadowości ogólnej i pH

Nazwa próby	Odczyn pH	Zasadowość M		
		Przebieg miareczkowania	Wartość	
			val/m ³	g CaCO ₃ /m ³
<i>Osad surowy</i>	-.....=.....		
<i>Osad po dez. (metoda 1)</i>	-.....=.....		
<i>Osad po dez. (metoda 2)</i>	-.....=.....		
<i>Osad po dez. (metoda 3)</i>	-.....=.....		

Oznaczenie azotu amonowego

Nazwa próby	Rozcieńczenie	Nr próby	Odczyt wzorca	Stężenie, g N/m ³
<i>Osad surowy</i>				
<i>Osad po dez. (metoda 1)</i>				
<i>Osad po dez. (metoda 2)</i>				
<i>Osad po dez. (metoda 3)</i>				

* uwagi i błędy proszę zgłaszać mailowo: mateusz.muszynski-huhajlo@pwr.edu.pl

Oznaczenie fosforanów

Nazwa próby	Rozcieńczenie	Nr próby	Odczyt	Stężenie g PO ₄ /m ³	Stężenie g P/m ³ (*0,326)
<i>Osad surowy</i>					
<i>Osad po dez. (metoda 1)</i>					
<i>Osad po dez. (metoda 2)</i>					
<i>Osad po dez. (metoda 3)</i>					

Oznaczenie suchej masy i suchej masy organicznej

Nazwa próby	Mokra masa, g	Waga po 105°C	Waga po 550°C
<i>Osad surowy</i>			
<i>Osad po dez. (metoda 1)</i>			
<i>Osad po dez. (metoda 2)</i>			
<i>Osad po dez. (metoda 3)</i>			

Wyniki:

Stężenia g/kg	Sucha masa	Sucha masa mineralna	Sucha masa organiczna
<i>Osad surowy</i>			
<i>Osad po dez. (metoda 1)</i>			
<i>Osad po dez. (metoda 2)</i>			
<i>Osad po dez. (metoda 3)</i>			

Oznaczenie tlenu rozpuszczonego

Nazwa Próby	Rozcieńczenie	Rodzaj oznaczenia	Przebieg miareczkowania	Stężenie g O ₂ /m ³
<i>Woda do rozcieńczeń</i>	0	„Na bieżąco 1”-.....=.....	
		„Na bieżąco 2”-.....=.....	
		„Na bieżąco 3”-.....=.....	
		„Po inkubacji 1”-.....=.....	
		„Po inkubacji 2”-.....=.....	
<i>Osad surowy</i>		„Na bieżąco”-.....=.....	
		„Po inkubacji”-.....=.....	
		„Na bieżąco”-.....=.....	
<i>Osad po dez. (metoda 1)</i>		„Po inkubacji”-.....=.....	
		„Na bieżąco”-.....=.....	
		„Po inkubacji”-.....=.....	
<i>Osad po dez. (metoda 2)</i>		„Na bieżąco”-.....=.....	
		„Po inkubacji”-.....=.....	
		„Na bieżąco”-.....=.....	
		„Po inkubacji”-.....=.....	

Osad po dez. (metoda 3)		„Na bieżąco”-.....=.....	
		„Po inkubacji”-.....=.....	
		„Na bieżąco”-.....=.....	
		„Po inkubacji”-.....=.....	
		„Na bieżąco”-.....=.....	
		„Po inkubacji”-.....=.....	

WYNIKI:

	Rozcieńczenie	BZT ₅ , g O ₂ /m ³
Osad surowy		
Osad po dez. (metoda 1)		
Osad po dez. (metoda 2)		
Osad po dez. (metoda 3)		

Oznaczenie ChZT

Nazwa próby	Rozcieńczenie	Odczyt	Stężenie, g O ₂ /m ³
Osad surowy			
Osad po dez. (metoda 1)			
Osad po dez. (metoda 2)			
Osad po dez. (metoda 3)			

Stopień dezintegracji (D_M)

Nazwa próby	ChZT _N , g/m ³	ChZT _D , g/m ³	ChZT _a , g/m ³	D _M , %
Osad surowy				
Osad po dez. (metoda 1)				
Osad po dez. (metoda 2)				
Osad po dez. (metoda 3)				

Oznaczenia podawane przez prowadzącego:

	Osad surowy
Azot ogólny, N _{og} , gN/m ³	
Fosfor ogólny P _{og} , gP/m ³	
ChZT całkowite, ChZT _c , gO ₂ /m ³	