



## **Ocena możliwości unieszkodliwiania osadów koksowniczych w procesie kofermentacji**

*Bartłomiej Macherzyński, Maria Włodarczyk-Makula*  
*Politechnika Częstochowska*

### **1. Wstęp**

Osady ściekowe wydzielane ze ścieków w oczyszczalniach komunalnych są zróżnicowane pod względem jakościowo-ilościowym. Jakość osadów zależy od charakterystyki ścieków oraz sposobu i metody ich oczyszczania. Szacowana ilość osadów mieści się w zakresie od 1 do 3% ilości oczyszczanych ścieków [6, 19, 21, 31]. Przeróbka osadów ściekowych realizowana w oczyszczalniach ścieków to ciąg procesów jednostkowych takich jak: zagęszczanie, stabilizacja biologiczna (fermentacja metanowa, stabilizacja tlenowa), odwadnianie i suszenie. Podczas przeróbki osadów ściekowych następuje rozkład związków organicznych, zmniejszenie objętości osadów i tym samym przygotowanie do dalszej przeróbki, wykorzystania lub zagospodarowania [3, 13, 22, 28, 33].

W odniesieniu do osadów wydzielanych ze ścieków przemysłowych literatura nie jest obszerna. Dotyczy zwykle tych osadów, które zawierają składniki łatwobiodegradowalne lub użyteczne. Natomiast osady zawierające składniki trudno rozkładalne lub/i toksyczne, są w większości przypadków składowane.

Do osadów wysokoobciążonych zanieczyszczeniami trudno rozkładalnymi biologicznie można zaliczyć te, które są wydzielane ze ścieków koksowniczych. Ich ilość zależy przede wszystkim od wielkości produkcji, a tym samym od ilości węgla poddawanego obróbce. Z kolei skład osadów koksowniczych zależy od właściwości fizyczno-chemicznych oczyszczanych ścieków odpływających z procesów technologicznych

w koksowni oraz metod ich oczyszczania. Do oczyszczalni zakładowej doprowadzane są odpływy z różnych punktów procesu technologicznego. Są to wody pogazowe, do których zalicza się: odpływy z mokrego gaszenia koksu, ciecze ze skraplania benzolu i otrzymywane w trakcie procesów odzyskiwania i przeróbki ubocznych produktów odgazowania, a także ciecze z procesów chłodzenia i płukania gazu. Mieszanina tych odpływów to ścieki technologiczne, których ilość w przeliczeniu na 1 tonę węgla mieści się od 0,15 do 0,35 m<sup>3</sup>. Ścieki koksownicze są obciążone zanieczyszczeniami organicznymi takimi jak: fenole, substancje smoliste i olejowe, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, chlorowcopochodne organiczne oraz nieorganicznymi – amoniak, cyjanki, rodanki, siarkowodór, tiosiarczany, siarczany i chlorki. Ścieki te często są podczyszczane na terenie zakładu z wykorzystaniem procesów biologicznych, a wydzielane osady również obciążone są w/w zanieczyszczeniami. Dlatego ich zagospodarowanie stanowi problem trudny do rozwiązania [2, 18, 20, 25, 27].

Kofermentacja jest procesem fermentacji dwóch lub więcej substratów, przy czym jeden z nich ma charakter dominujący (>50%). W tym procesie stosowane są przede wszystkim osady komunalne z dodatkiem niektórych odpadów przemysłowych. Wśród nich można wymienić odpady: z przemysłu spożywczego, z produkcji rolniczej, wywary z gotowania mięs, zbitki z zakładów jajczarskich, wytloki z owoców, odpady z rzeźni, przemysłu mleczarskiego oraz organicznej frakcji odpadów komunalnych (OFMW – ang. organic fractions of municipal wastes) [5, 9, 14, 24, 32]. Wspólna fermentacja w oczyszczalniach komunalnych ma duże znaczenie techniczne, gdyż wykorzystuje się już istniejące instalacje do przeróbki różnych mieszanin odpadów, uzyskuje się energię z biogazu, a ponadto uciążliwe odpady przemysłowe są unieszkodliwiane [1, 4, 10, 15]. Jednak wprowadzanie osadów przemysłowych do komunalnych w celu ich wspólnej fermentacji, wymaga utrzymania parametrów technicznych procesu na ustalonym poziomie. Podstawowe parametry fermentacji mezofilowej podano w tabeli 1.

**Tabela 1.** Parametry fermentacji mezofilowej [17, 19, 23, 30]**Table 1.** Parameters of mesophilic fermentation process

Parametr/wskaźnik	Jednostka	Wartość optymalna	Wartość ekstremalna
Temperatura	°C	30–35	20–40
pH	–	6,8–7,4	6,4–8,2
Potencjał utleniająco-redukcyjny	mV	-520 do -530	-490 do -550
Lotne kwasy tłuszczowe	mg CH <sub>3</sub> COOH/L	50–500	>2000
Zasadowość	mg CaCO <sub>3</sub> /L	1500–3000	1000–5000
Czas fermentacji	d	10–15	7–30
Skład gazu:			
Metan,	%	65–70	60–75
Ditlenek węgla	%	30–35	25–40
Obciążenie komory fermentacyjnej ładunkiem zanieczyszczeń	kg s.m.o./m <sup>3</sup> d	0,5–4,8	Możliwe wyższe dla komór jajowych

## 2. Cel badań

Celem badań była ocena możliwości unieszkodliwiania osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych w procesie kofermentacji z osadami komunalnymi.

## 3. Metodyka badań

### 3.1. Materiał do badań

Badania prowadzono z wykorzystaniem osadów pobranych z oczyszczalni miejskiej oraz z oczyszczalni zakładowej (koksowni). W oczyszczalni miejskiej stabilizacja osadów ściekowych prowadzona jest dwustopniowo: w wydzielonych zamkniętych komorach i otwartych komorach fermentacyjnych. Do I stopnia kierowana jest mieszanina osadów surowych i nadmiernych zagęszczonych. Ustabilizowane osady są odwadniane z zastosowaniem polielektrolitu kationowego, a końcowym etapem przeróbki jest suszenie osadów. Próbkę do badań technologicznych pobierano jako chwilowe. Z oczyszczalni komunalnej pobrano następujące osady:

- surowe odprowadzane z zagęszczacza osadnika wstępnego,
- nadmierne odprowadzane z zagęszczacza osadnika wtórnego,
- przefermentowane (do zaszczerpienia fermentacji) z odpływu z zamkniętych wydzielonych komór fermentacyjnych.

Osady koksownicze pobrano z osadnika wtórnego z zakładowej oczyszczalni. Ścieki koksownicze przed doprowadzeniem do biologicznej części przepływają przez filtr żwirowy, oddzielnik smoły oraz kolumnę desorpcyjną i kierowane są do zbiornika uśredniającego. Biologiczne oczyszczanie ścieków polega na połączeniu procesów nityfikacji, denityfikacji i utlenianiu związków organicznych z wykorzystaniem technologii osadu czynnego.

### 3.2. Badania technologiczne

Badania kofermentacji prowadzono w szklanych reaktorach porcjowych wyposażonych w króćce do pomiaru ciśnienia biogazu. Osady inkubowane były przez 16 dób bez dostępu światła w termostacie w stałej temperaturze utrzymywanej na poziomie  $37 \pm 2^\circ\text{C}$ . Do badań fermentacji przygotowano następujące mieszaniny:

- osady komunalne (mieszanina surowych z nadmiernymi i dodatkiem przefermentowanych jako inokulum) (kontrolne),
- cztery mieszaniny osadów koksowniczych z komunalnymi w proporcjach odpowiednio: I, II, III, IV – 1:20, 1:10, 1:6, 1:4.

### 3.3. Metodyka analityczna

W celu monitorowania przebiegu procesu wykonywano oznaczenia wybranych właściwości fizyczno-chemicznych osadów. W osadach oznaczano: suchą pozostałość (S.P), pozostałość po prażeniu (P.P) oraz uwodnienie (U). W cieczach uzyskanych z odwirowania osadów oznaczano: pH, zasadowość ( $Z_M$ ), chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) oraz lotne kwasy tłuszczowe (LKT). Wszystkie oznaczenia wykonywano przed procesem oraz po 16 dobach. Dodatkowo oznaczano zawartość metanu i ditlenku węgla w biogazie po 4, 8, 12 oraz 16 dobach. Oznaczenia wykonywano zgodnie z metodyką podaną przez Hermanowicza [16].

W czasie procesu kontrolowano ciśnienie atmosferyczne oraz ciśnienie biogazu. Pomiary wykonywano z wykorzystaniem manometru w odstępach 24-godzinnych. Korzystając z równania Boyle'a-Mariotta (1) wyliczano dobową objętość biogazu:

$$p_A \cdot V_A = p_B \cdot V_B \quad (1)$$

gdzie:

$p_A$  – ciśnienie w bioreaktorze, hPa,

$V_A$  – objętość wolnej przestrzeni w bioreaktorze, L,

$p_B$  – ciśnienie atmosferyczne, hPa,

$V_B$  – wyliczona objętość biogazu, L.

Analizę składu biogazu wykonano przy użyciu chromatografu cieplno-przewodnościowego (GC-TCD) (model Agilent GC 6890). W celu analizy dobrano następujący program: piec 50°C, dozownik 100°C, temperatura detektora 250°C, gazem nośnym był azot, przepływ gazu wynosił 20 mL/min. Kalibrację chromatografu dokonano poprzez nastrzyknięcie 100  $\mu$ l mieszaniny standardowej o czystości: CO – 99,9%, CO<sub>2</sub> – 99,99%, O<sub>2</sub> – 99,997%, H<sub>2</sub> – 99,95%, CH<sub>4</sub> – 99,9%. Wykorzystano gazową mieszaninę standardową o następującym składzie: CO – 0,5%, CO<sub>2</sub> – 28,0%, O<sub>2</sub> – 1,0%, H<sub>2</sub> – 0,5%, CH<sub>4</sub> – 70%. W celu oznaczenia zawartości metanu i ditlenku węgla w biogazie każdorazowo nastrzykiwano 100  $\mu$ l badanego gazu.

### 3.4. Analiza statystyczna

Do określenia istotności zmian wybranych wskaźników fizyczno-chemicznych pod względem statystycznym wykorzystano test *t-Studenta* według wzoru 2. Poziom ufności przyjęto na poziomie 0,95. Liczba określająca stopień swobody wyniosła 2 i dla tego parametru wartość teoretyczna rozkładu *t-Studenta*  $t_d$  wynosiła 4,303 [35].

$$t_d = \frac{|\bar{d}| \sqrt{n}}{\frac{n \sum d^2 - (\sum d)^2}{n(n-1)}} \quad (2)$$

gdzie:

$n$  – liczba wyników,

$d$  – różnica pomiędzy uzyskanymi wartościami przed i po eksperymencie

$$d = x_i - y_i,$$

$x_i, y_i$  – wartości wyników odpowiednio przed i po badaniach,

$\bar{d}$  – średnia z  $d$ .

## 4. Wyniki badań i dyskusja

### 4.1. Właściwości fizyczno-chemiczne osadów ściekowych

W osadach koksowniczych pobranych z zakładowej oczyszczalni ścieków stężenie suchej masy wynosiło 17,5 g/L, z czego 70% stanowiły substancje organiczne. Wartość ChZT w cieczach nadosadowych wynosiła 1510 mg O<sub>2</sub>/L. Zasadowość była na poziomie 1100 mg CaCO<sub>3</sub>/L, a pH wynosiło 7,2. Wartości analizowanych właściwości fizyczno-chemicznych osadów i cieczy nadosadowych wykonanych przed procesem oraz po 16 dobach fermentacji podano w tabeli 2.

Stężenie suchej masy w osadach kontrolnych przed fermentacją wynosiło 14,2 g/L, natomiast po procesie – 12,0 g/L, a udział substancji organicznych w osadach przefermentowanych wynosił 60%. Wartość ChZT w cieczach nadosadowych zmalała o 47%. Stopień rozkładu substancji organicznych był na poziomie 25,0%.

W osadach badanych I (proporcja 1:20) nastąpił ubytek suchej masy organicznej o 14%, a stopień rozkładu substancji organicznych sięgał 22,5%. Udział substancji organicznych w osadach przefermentowanych podobnie jak w osadach kontrolnych stanowił 60%. Stężenie związków organicznych oznaczonych jako ChZT w cieczach nadosadowych wydzielonych z tej mieszaniny osadów uległo obniżeniu o 44%. Po procesie kofermentacji osadów II (1:10) stopień rozkładu substancji organicznych był na tym samym poziomie jak przy kofermentacji mieszaniny I i wynosił 22,1%. Stężenie suchej masy w osadach przed procesem wynosiło 16,3 g/L i zmalało do 13,6 g/L. Również udział substancji organicznych w osadach przefermentowanych był podobny jak po fermentacji mieszaniny I i stanowił 59%. Rozkład związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT wynosił 44%.

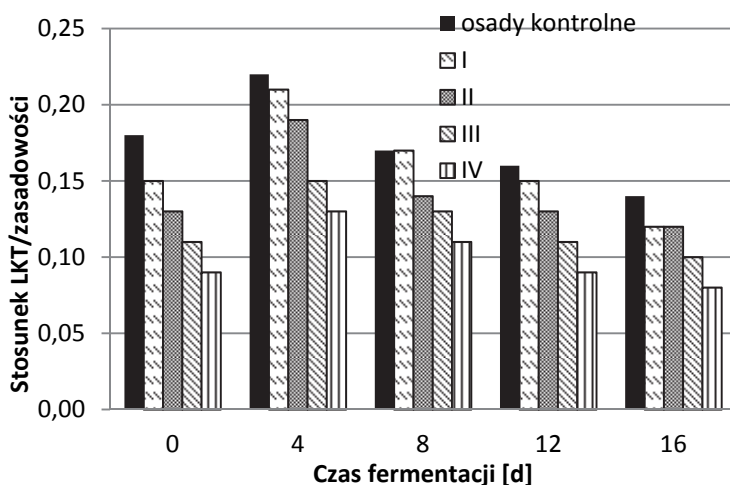
**Tabela 2.** Zmiany właściwości fizyczno-chemicznych osadów ściekowych oraz cieczy nadosadowych w czasie kofermentacji**Table 2.** Changes in physico-chemical properties of sewage sludge and supernatants during co-fermentation process

Wskaźnik		pH	Z <sub>M</sub>	LKT	ChZT	S. P	P.P	S.P.P	U
Jednostka		-	mg Ca-CO <sub>3</sub> /L	mg CH <sub>3</sub> COOH/L	mg O <sub>2</sub> /L	g/L	g/L	g/L	%
Osady kontrolne	Przed procesem	7,1	1925	351	890	14,2	4,6	9,6	98,5
	Po procesie	8,0	2900	416	470	12,0	4,8	7,2	98,8
I	Przed procesem	7,2	2050	300	1000	15,2	5,0	10,2	98,5
	Po procesie	8,0	2850	356	560	13,1	5,2	7,9	98,7
II	Przed procesem	7,3	2045	266	1110	16,3	5,9	10,4	98,3
	Po procesie	7,8	2805	325	620	13,6	5,5	8,1	98,6
III	Przed procesem	7,2	2150	240	1150	16,4	5,1	11,3	98,4
	Po procesie	8,0	2900	280	710	13,8	5,0	8,8	98,6
IV	Przed procesem	7,2	2255	197	1180	16,5	5,2	11,3	98,3
	Po procesie	8,0	2950	236	870	14,0	5,0	9,0	98,6

Z<sub>M</sub> – zasadowość, LKT – lotne kwasy tłuszczowe, ChZT – chemiczne zapotrzebowanie na tlen, S.P – sucha pozostałość, P.P – pozostałość po prażeniu (substancje mineralne), S.P.P – straty prażenia (substancje organiczne), U – uwodnienie.

W mieszaninie osadów III (1:6) stężenie związków organicznych oznaczonych jako ChZT po procesie stabilizacji wynosiło 710 mg O<sub>2</sub>/L. Sucha masa osadów po 16 dobowej stabilizacji beztlenowej zmalała o 15%, udział substancji organicznych w osadach przefermentowanych wynosił 64%. W mieszaninie osadów IV (1:4) procentowy ubytek suchej masy wynosił 15%. Udział substancji organicznych w osadach przefermentowanych wynosił 64%. W cieczach nadosadowych wydzielonych z próbek z 20% dodatkiem osadów koksowniczych wartość ChZT zmalała z 1180 do 870 mg O<sub>2</sub>/L (26%).

Zmiany wartości ilorazu lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) do zasadowości przedstawiono na rysunku 1. Po procesie stabilizacji zasadowość oznaczana w cieczach nadosadowych we wszystkich próbach mieściła się w zakresie 2805–2950 mg CaCO<sub>3</sub>/L. Stosunek lotnych kwasów tłuszczowych do zasadowości zarówno w osadach kontrolnych, jak i z dodatkiem koksowniczych po procesie kofermentacji nie przekraczał 0,3.



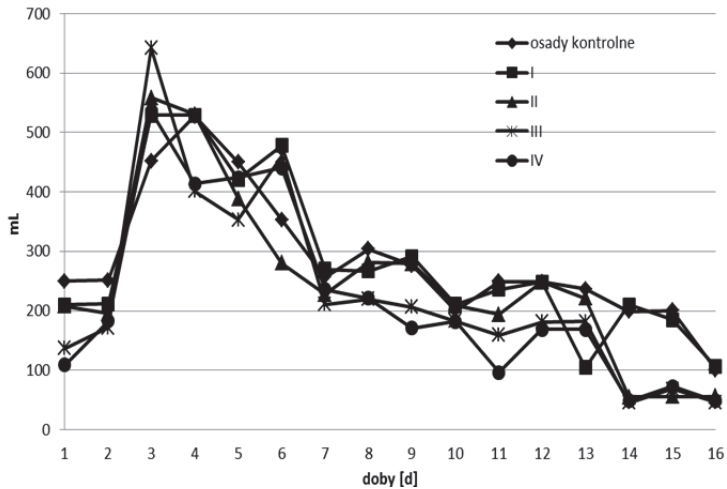
**Rys. 1.** Zmiany wartości ilorazu lotnych kwasów tłuszczowych LKT do zasadowości podczas fermentacji

**Fig. 1.** Changes in the ratio of volatile fatty acids VFA and the alkalinity during fermentation

#### 4.2. Produkcja i skład biogazu podczas fermentacji

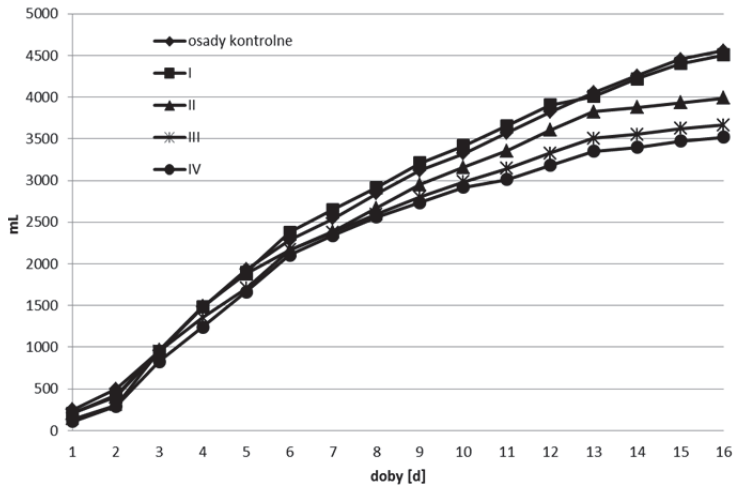
Największą ilość biogazu z jednostkowej objętości osadów kontrolnych uzyskano w czwartej dobie fermentacji (528 mL), a w przypadku mieszanin osadów komunalnych z koksowniczymi – w trzeciej dobie (529–642 mL). W osadach badanych najmniej biogazu powstało podczas kofermentacji mieszanin I oraz IV. Ilości te wynosiły odpowiednio: 529 oraz 536 mL i były porównywalne z ilością biogazu otrzymaną podczas fermentacji osadów kontrolnych. Z jednego litra mieszaniny osadów II, ilość biogazu wynosiła 558 mL, a najwięcej bo 642 mL biogazu wytworzyło się podczas fermentacji mieszaniny III.





**Rys. 2.** Ilość biogazu powstająca w poszczególnych dobach fermentacji  
**Fig. 2.** Amounts of biogas produced during fermentation process

Sumaryczną produkcję biogazu jaka powstała podczas 16 dobowej kofermentacji przedstawiono na rys 3.

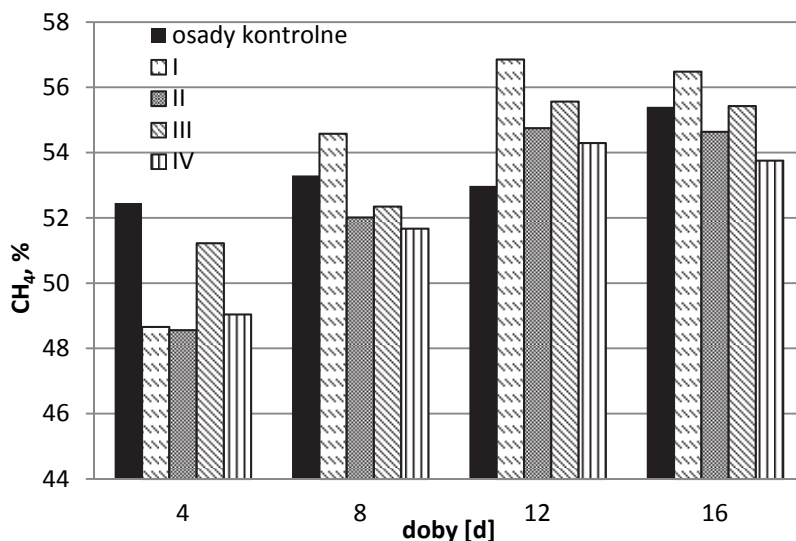


**Rys. 3.** Sumaryczna produkcja biogazu w czasie fermentacji  
**Fig. 3.** The total of amounts of biogas during fermentation process

Najwięcej biogazu z jednostkowej objętości osadów bo 4557 mL uzyskano w procesie fermentacji osadów kontrolnych. Około 1% mniejszą ilość otrzymano podczas kofermentacji osadów badanych I

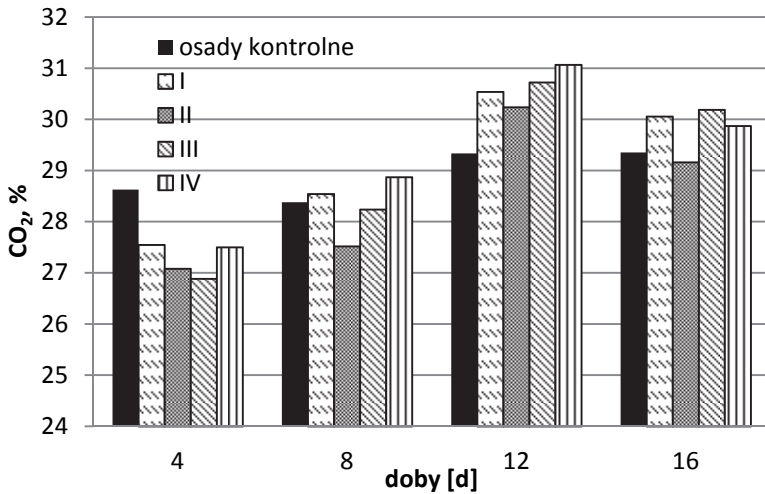
(4508 mL). Natomiast całkowita ilość biogazu z jednostkowej objętości osadów dla mieszanin II, III oraz IV była znacznie mniejsza i wynosiła odpowiednio 3990, 3667 i 3520 mL. Można zatem stwierdzić, że wraz ze wzrostem ilości osadów koksowniczych w mieszaninie poddawanej kofermentacji, sumaryczna produkcja biogazu była coraz mniejsza.

Analiza składu biogazu wykazała, że w osadach kontrolnych procentowa zawartość metanu w biogazie była od 52,4 do 55,4%, a ditlenku węgla od 28,4 do 29,4% (rysunek 4 i 5). W podobnym zakresie była zawartość oznaczanych składników biogazu tj.  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$  dla mieszaniny I i kształtowała się odpowiednio: od 48,7 do 56,9% oraz od 27,5 do 30,5%. W mieszaninach osadów II, III oraz IV procentowa zawartość metanu w biogazie była o kilka punktów mniejsza od wartości maksymalnych i wynosiła odpowiednio 54,7, 55,6 oraz 54,3%.



Rys. 4. Zawartość  $\text{CH}_4$  w biogazie podczas kofermentacji

Fig. 4. The content of  $\text{CH}_4$  in biogas during co-fermentation



**Rys. 5.** Zawartość CO<sub>2</sub> w biogazie podczas kofermentacji

**Fig. 5.** The content of CO<sub>2</sub> in biogas during co-fermentation

#### 4.3. Parametry procesu kofermentacji

Wyznaczone wartości parametrów procesu kofermentacji przedstawiono w tabeli 3.

**Tabela 3.** Parametry procesu kofermentacji

**Table 3.** Parameters of co-fermentation process

Parametr	Osady kontrolne	Mieszanki			
		I	II	III	IV
Ilość biogazu, L/g s.m.o	0,47	0,44	0,38	0,32	0,31
Obciążenie komory fermentacyjnej ładunkiem zanieczyszczeń, g s.m.o./L·d	0,48	0,51	0,56	0,56	0,56
Stopień rozkładu substancji organicznych,%	25,0	22,5	22,1	22,1	20,3

Obciążenie komór ładunkiem zanieczyszczeń organicznych utrzymywało się w zakresie 0,5–0,6 g s.m.o./L·d. Podczas fermentacji osadów ściekowych, ilość powstającego biogazu w przeliczeniu na 1 g s.m.o. była

najwyższa dla osadów kontrolnych (0,47 L/g s.m.o.), natomiast najmniejszą wartość uzyskano podczas kofermentacji mieszaniny IV (0,31 L/g s.m.o.). Pośrednie wartości uzyskiwano w przypadku mieszanin osadów I, II oraz III.

#### 4.4. Obliczenia statystyczne

Wartości statystyczne określające istotność dodatku różnej ilości osadów koksowniczych do osadów komunalnych zaprezentowano w tabeli 4. Dodatek osadów koksowniczych w mieszaninach I, II oraz III nie miał istotnego znaczenia na podstawowe parametry procesu takie jak: sumaryczna produkcja biogazu, stopień rozkładu substancji organicznych, zmiany stężeń związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT, ubytek suchej masy, zawartość metanu w biogazie oraz ilość biogazu jaka powstawała z 1 g suchej masy organicznej wprowadzonej do reaktora. Natomiast w przypadku mieszaniny osadów IV, dodatek osadów przemysłowych miał istotne statystycznie znaczenie na stopień rozkładu związków organicznych oraz ilość biogazu w odniesieniu do ilości suchej masy organicznej zawartej w mieszaninie ( $t_d > 4,303$ ).

**Tabela 4.** Wartości rozkładu t-Studenta ( $t_d=4,303$ )

**Table 4.** The value of Student's t-distribution ( $t_d = 4.303$ )

Parametr	I	II	III	IV
Sumaryczna produkcja biogazu	0,202	1,969	3,384	3,737
Stopień rozkładu substancji organicznych	1,556	1,192	1,697	9,347
Obniżenie ChZT	1,344	1,207	3,980	1,834
Ubytek suchej masy	0,786	2,572	3,603	1,342
Zawartość metanu w biogazie	0,266	0,668	0,188	0,739
Ilość biogazu powstała z 1 g suchej masy organicznej wprowadzonej do reaktora	0,832	2,496	4,160	4,919

## 5. Podsumowanie

Podczas prowadzonych badań, iloraz LKT do zasadowości zarówno w osadach kontrolnych jak i badanych nie przekraczał wartości 0,22. Według literatury i doświadczeń praktycznych, aby proces fermentacji przebiegał bez zakłóceń, stosunek tych wskaźników nie powinien przekraczać 0,3 i jest korzystne, jeśli przyjmuje wartość możliwie najmniejszą. Podczas procesu fermentacji mezofilowej zasadowość powinna wynosić od 3000 do 5000 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ , stężenie LKT w zakresie od 50 do 500 mg  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{L}$ , a wartość pH powinna być od 7,2 do 8,2. Ilość biogazu powstająca z 1 g suchej masy organicznej powinna wynosić od 0,3 do 0,6 L/g s.m.o. [17, 19, 23, 30].

Podczas przeprowadzonych badań technologicznych w przypadku osadów kontrolnych ilość biogazu w przeliczeniu na jednostkę suchej masy organicznej mieściła się w w/w zakresie, gdyż wynosiła 0,47 L/g s.m.o. Również w przypadku osadów badanych ilość biogazu nie była mniejsza od dolnej granicy i kształtowała się w zakresie od 0,31 (mieszanina IV) do 0,44 L/g s.m.o. (mieszanina I). Pozostałe wskaźniki przebiegu procesu fermentacji zarówno w osadach kontrolnych jak i badanych mieściły się w zakresach podawanych w literaturze [17, 19, 23, 30].

Niejednokrotnie wyniki badań opisane w literaturze są rozbieżne co wynika ze zróżnicowanego rodzaju badanych osadów, ich składu i właściwości fizyczno-chemicznych oraz parametrów procesu fermentacji. W badaniach przeprowadzonych przez Zawieję i in. podczas 8-dobowej stabilizacji mieszaniny osadów nadmiernych z przefermentowanymi stopień rozkładu substancji organicznych wynosił 16,9% [34]. Natomiast w badaniach prowadzonych przez Fukas-Płonkę i in. podczas fermentacji osadów nadmiernych uzyskano rozkład związków organicznych na poziomie 15%, a osadów wstępnych – 22% [12]. W badaniach prowadzonych przez Bienia i in. [5] procentowy rozkład substancji organicznych w mieszaninie zagęszczonych osadów nadmiernych i wstępnych wynosił 36%. Zestawienie wartości analizowanych właściwości fizyczno-chemicznych podczas procesu fermentacji beztlenowej podano w tabeli 5.

**Tabela 5.** Zestawienie wartości analizowanych właściwości fizyczno-chemicznych podczas procesu fermentacji beztlenowej

**Table 5.** Values of the analyzed physico-chemical properties during the anaerobic fermentation

Parametry	Jednostka	Próbka kontrolna	Kofermentacja osadów komunalnych z osadami koksowniczymi	Fermentacja osadów komunalnych				
				[7]	[8]	[11]	[12]	
Ubytek suchej masy	%	15	14–17	b.d.	28–32	26–27	12–18	24
Udział substancji organicznych w osadach po procesie fermentacji	%	60	59–64	53	55–62	56–57	63–66	58
Rozkład substancji organicznych	%	25	20–23	44,5	38–43	38–40	15–22	28
Produkcja biogazu	mL	4557	3520–4508	1080	b.d.	6084–6570	1190–2540	5727
Zawartość CH <sub>4</sub> w biogazie	%	52,4–55,4	48,6–56,9	66	64–68	42,4–64,3	b.d.	b.d.
Zawartość CO <sub>2</sub> w biogazie	%	28,4–29,4	26,8–31,1	b.d.	b.d.	32,4–37,6	b.d.	b.d.
Ilość biogazu powstała z 1 g s.m.o.	L/g s.m.o	0,47	0,31–0,44	0,15	0,27–0,30	0,35–0,37	0,07–0,18	0,45
Obniżenie ChZT <del>OWO</del>	%	47	26–44	b.d.	31–49	<b>29–44</b>	b.d.	68

*b.d. brak danych*

Wyniki opisywanych badań zarówno dotyczące osadów kontrolnych jak i mieszanin z osadami przemysłowymi w odniesieniu do stopnia rozkładu substancji organicznych mieściły się od 20,3 do 25,0%. Udział natomiast substancji organicznych był w przedziale od 59 do 64% w mieszaninach (60% – w próbce kontrolnej). Sumaryczna produkcja biogazu również nie odbiegała od danych literaturowych i mieściła się w zakresie od 3520 (mieszanina IV) do 4557 mL (osady kontrolne) [8, 11, 12, 29]. Czyli w mieszaninach z dodatkiem osadów przemysłowych ilość powstałego biogazu była mniejsza niż w osadach kontrolnych czego powodem mogły być substancje trudno rozkładalne obecne w osadach koksowniczych.

We wcześniejszych badaniach Autorów uzyskano podobne wyniki [26]. Sumaryczna produkcja biogazu była od 3653 do 5126 mL, a stopień rozkładu substancji organicznych był od 23,8 do 27,1% dla różnych proporcji zmieszania osadów komunalnych z koksowniczymi. Podczas fermentacji osadów kontrolnych ilość biogazu wynosiła 5727 mL, a procentowy ubytek związków organicznych sięgał 27,6%. W osadach kontrolnych z 1 g s.m.o. osadu wprowadzonego do reaktora otrzymano biogaz w ilości 0,45 dm<sup>3</sup>/g s.m.o., a w przypadku osadów mieszanych ilości te wynosiły odpowiednio 0,40 oraz 0,29 dm<sup>3</sup>/g s.m.o. [26].

Jak zaznaczono we wstępie w literaturze brakuje informacji na temat kofermentacji osadów koksowniczych. Dlatego uzyskane wyniki badań można porównać jedynie z uzyskanymi z innych mieszanin. I tak, podczas kofermentacji osadów ściekowych z odpadami tłuszczowymi wykazano, że dodatek tłuszczów negatywnie wpływał na proces, uzyskano bowiem mniejszą ilość powstającego biogazu jak i mniejszy stopień prefermentowania substratu [14]. W badaniach prowadzonych przez Bohdziewicz i in. [7] przeprowadzono kofermentację osadów nadmiernych z bioodpadami komunalnymi dla różnych proporcji zmieszania. Najwięcej biogazu uzyskano przy zmieszaniu bioodpadów z osadami ściekowymi w stosunku 3:2 suchej masy. Ilość ta w przeliczeniu na 1 g suchej masy organicznej wprowadzonej do reaktora wynosiła 0,33 dm<sup>3</sup>/g s.m.o. podczas, gdy dla kontrolnych osadów – 0,15 dm<sup>3</sup>/g s.m.o. Również stopień rozkładu substancji organicznych dla mieszaniny był większy niż dla osadów kontrolnych i wynosił odpowiednio 63 i 45% [7].

## 6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań (opisanych w niniejszej pracy) można sformułować następujące wnioski:

- uzyskane wyniki badań wskazują, że możliwe jest unieszkodliwianie osadów koksowniczych z komunalnymi w procesie kofermentacji
- w przyjętych warunkach doświadczenia, wprowadzenie osadów koksowniczych do komunalnych z zachowaniem proporcji 1:20, 1:10 oraz 1:6 ( odpowiednio mieszaniny: I, II oraz III) nie miało istotnego statystycznie wpływu na stopień rozkładu związków organicznych, ubytek suchej masy, sumaryczną produkcję biogazu, rozkład substancji organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT, ilość biogazu w przeliczeniu na jednostkę suchej masy organicznej oraz zawartość metanu w biogazie.
- dodatek osadów koksowniczych do komunalnych w celu kofermentacji nie powinien powodować znaczących zmian parametrów technicznych procesu, lecz w celu utrzymania prawidłowej pracy komór fermentacyjnych konieczne jest ustalenie właściwych proporcji zmieszania osadów.

*Pracę zrealizowano w ramach BS/MN-402-303/11, BS-PB-402-301/11  
Autor Bartłomiej Macherzyński jest stypendystą programu „DoktoRIS –  
program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”*



## Literatura

1. **Agdag O.N., Sponza D.T.:** *Co-digestion of mixed industrial sludge with municipal solid wastes in anaerobic simulated landfilling bioreactors.* Journal of Hazardous Materials, 140, 1, 75–85 (2007).
2. **Bartkiewicz B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
3. **Bartkowska I., Dzienis L.:** *Koncepcja modernizacji gospodarki osadowej z wykorzystaniem procesu stabilizacji tlenowo-beztlenowej w oczyszczalni ścieków w SM MLEKOVITA w Wysokiem Mazowieckim.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 989–1006 (2011).



4. **Bień J., Grosser A., Neczaj E., Worwąg M., Celary P.:** *Co-digestion of sewage sludge with different organic wastes: a review*. Polish Journal of Environmental Studies, Series of Monographs 2, 24–30 (2010).
5. **Bień J., Worwąg M., Neczaj E., Kacprzak M., Milczarek M., Gałwa-Widera M.:** *Kofermentacja odpadów tłuszczowych i osadów ściekowych*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 1, 11, 73–82 (2008).
6. **Bień J., Wystalska K.:** *Osady Ściekowe. Teoria i praktyka*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa (2011).
7. **Bohdziewicz J., Kuglarz M.:** *Kofermentacja bioodpadów komunalnych i osadów ściekowych*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 38, 36–43 (2009).
8. **Borowski S., Domański J.:** *Kofermentacja pomiotu kurzego z osadami ściekowymi*. Ekologia i Technika, 3, 20, 192–196 (2012).
9. **Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S.:** *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*. Bioresource Technology, 99, 10, 4044–4064 (2008).
10. **Esposito G., Frunzo L., Giordano.:** *Anaerobic co-digestion of organic wastes*. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 11, 4, 325–341 (2012).
11. **Dąbrowska L.:** *Wpływ termofilowej i mezofilowej fermentacji metanowej na skład frakcyjny metali ciężkich w osadach ściekowych*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2012.
12. **Fukas-Płonka Ł., Janik M.:** *Fermentacja osadów nadmiernych*. Eko-Technika, 1, 52–56 (2006).
13. **Gawdzik J., Latosińska J.:** *Ocena mobilności metali ciężkich z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Jędrzejowie*. Ekologia i Technika, 1, 48–53 (2010).
14. **Grosser A., Worwąg M., Neczaj E., Grobelak A.:** *Półciągła kofermentacja osadów ściekowych i odpadów tłuszczowych pochodzenia roślinnego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 3, 15, 2108–2125 (2013).
15. **Gomez X., Cuetos M.J., Cara J., Moran A., Garcia A.I.:** *Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate*. Renewable Energy, 31, 12, 2017–2024 (2006).
16. **Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kozirowski B., Zerbe J.:** *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady, Warszawa 1999.
17. **Imhoff K., Imhoff K.R.:** *Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków. Poradnik*. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 1996.

18. **Janosz-Rajczyk M.:** *Biologiczne metody usuwania azotu z wybranych wód odpadowych.* Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.
19. **Janosz-Rajczyk M., Jasiński R., Kipigroch K., Nowak R., Popenda A., Sperczyńska E., Wiśniowska E., Włodarczyk-Makula M.:** *Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków.* Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2008.
20. **Janosz-Rajczyk M., Wiśniowska E., Płoszaj J., Wróż S.:** *Simultaneous removal of PAHs and phenols from coking wastewater under anaerobic conditions.* *Desalination and Water Treatment*, 52, 4006–4013 (2014).
21. **Jędrzszak A.:** *Biologiczne przetwarzanie odpadów.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
22. **Kalderis D., Aivalioti M., Gidaracos E.:** *Options for sustainable sewage sludge management in small wastewater treatment plants on islands: The case of Crete.* *Desalination*, 260, 1, 211–217 (2010).
23. **Kardos L., Juhasz A., Palko GY., Olah J., Barkacs K., Zaray GY.:** *Comparing of mesophilic and thermophilic anaerobic fermented sewage sludge based on chemical and biochemical tests.* *Applied Ecology and Environmental Research*, 9, 3, 293–302 (2011).
24. **Khalid A., Arshad M., Anjum M., Mahmood T., Dawson L.:** *The anaerobic digestion of solid organic waste.* *Waste Management*, 31, 8, 1737–1744 (2011).
25. **Macherzyński B., Włodarczyk-Makula M.:** *Ekstrakcja WWA z osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych.* *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 4, 14, 333–343 (2011).
26. **Macherzyński B., Włodarczyk-Makula M., Turek A., Nowacka A.:** *Ocena możliwości ko-fermentacji osadów koksowniczych i komunalnych.* *Zeszyty Naukowe. Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski*, 150, 30, 79–91 (2013).
27. **Machowska H.:** *Przemysł koksowniczy w aspekcie ochrony środowiska.* *Proceedings of ECOpole*, 1, 5, 269–274 (2011).
28. **Nges I, Liu J.:** *Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered-sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions.* *Renewable Energy*, 35, 10, 2200–2206 (2010).
29. **Pawłowska M., Jerzy Siepak J.:** *Współfermentacja odpadów komunalnych i osadów ściekowych na składowisku odpadów.* *Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska* 60, 3, 191–198 (2009).
30. **Podedworna J., Umiejewska K.:** *Technologia osadów ściekowych.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.

31. **Sadecka Z., Myszograj S., Suchowska-Kisielewicz M.:** *Aspekty prawne przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych.* Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego, Inżynieria Środowiska, 24, 144, 5–17 (2011).
32. **Siebielska I.:** *Concentration changes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the process of anaerobic digestion.* Polish Journal of Environmental Studies, Series of Monographs 2, 204–209 (2010).
33. **Siuris A.:** *Properties of sewage sludge resulted from urban wastewater treatment in the Republic of Moldova.* Scientific Papers, LIV, 103–108 (2011).
34. **Zawieja I., Wolski P.:** *Wpływ chemiczno-termicznej modyfikacji osadów nadmiernych na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych w procesie fermentacji metanowej.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 3, 15, 2054–2070 (2013).
35. **Zgirski A., Gondko R.:** *Obliczenia biochemiczne.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.

## **Evaluation of the Possibility of Disposal of Coke Sludge in the Co-Fermentation Process**

### **Abstract**

The paper presents results of research on changes in physical-chemical properties during the process of co-fermentation of coke sludge and municipal sludge. The process was carried out at 37°C for 16 days. For testing of fermentation, the mixture of raw sludge and excessive sludge was prepared with the addition of fermented sludge (control) and four mixtures of sludge coke and municipal sewage sludge in the proportions: I, II, III, IV – 1:20, 1:10, 1:6, 1:4, respectively.

The content of dry matter in the control sludge during fermentation decreased by 15% and the degree of decomposition of the organic substances was 24.7%. The share of organic matter in the fermented sludge was 60%.

The total biogas production in the control sludge was 4557 mL. The analysed sludge I (ratio 1: 20) showed a loss of organic dry matter by 14%, and the degree of decomposition of organic matter reached 22.5%. The share of organic matter in fermented sludge alike for the control sludge accounted for 60%. During the co-fermentation of the analysed sludge (I) the total biogas production was 4508 mL. After the co-fermentation of sludge II (1:10) the degree of decomposition of organic substances was the same as during the co-fermentation sludge I and accounted for 22.4%. The dry matter content in the

sludge decreased by 16%. Also, the content of organic matter in the fermented sludge was similar as after the fermentation of mixture I and accounted for 59%. The total biogas production was 3990 mL. The reduction of organic compound in sludge III (1:6) and IV was 22.3% and 20.6%. The dry matter of sludge after the 16-day incubation decreased by 16% in the case of a mixture III and by 15% – mixture IV. The share of organic matter in the fermented sludge was 64%.

The results show that it is possible to dispose the coke sludge and the municipal sludge in the co-fermentation process. In the adopted experimental conditions, the introduction of coke sludge to the municipal sludge with the ratio of 1:20, 1:10 and 1: 6 (mixture I, II and III, respectively) had no statistically significant effect on the degree of decomposition of organic compounds, the loss of dry matter, the total biogas production, the reduction of organic substances expressed by COD index, the amount of biogas per unit of dry organic matter and the methane content in biogas. The coke sludge content for co-fermentation should not cause significant changes in technical parameters of the process, so in order to maintain the correct operation of the fermentation chambers it is necessary to determine the appropriate mixing ratio of sludge.

**Słowa kluczowe:**

kofermentacja, komunalne osady ściekowe, osady ściekowe koksownicze, ciecze nadosadowe

**Keywords:**

co-fermentation, municipal sewage sludge, coke sewage sludge, supernatants