

Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska nr 63, 2014: 54–63
(Prz. Nauk. Inż. Kszt. Środ. 63, 2014)

Scientific Review – Engineering and Environmental Sciences No 63, 2014: 54–63
(Sci. Rev. Eng. Env. Sci. 63, 2014)

Monika KAZIMIERCZAK

Katedra Inżynierii Budowlanej, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Department of Building Engineering, Warsaw University of Life Sciences – SGGW

Modelowanie tlenowej stabilizacji osadów ściekowych z wykorzystaniem równań różnych rzędów Modelling of aerobic sludge stabilization using equations of different orders

Słowa kluczowe: tlenowa stabilizacja osadów ściekowych, kinetyka reakcji rozkładu substancji organicznych, osady ściekowe

Key words: aerobic digestion of sewage sludges, kinetic of disappearance of organic matter, sewage sludges

Wprowadzenie

Osady ściekowe powstają w oczyszczalniach ścieków na różnych etapach jako odpad niebezpieczny. Poddawane są unieszkodliwianiu, a następnie ostatecznemu zagospodarowaniu. Tlenowa stabilizacja osadów jest jedną z metod unieszkodliwiania, której zasadniczym elementem jest napowietrzanie osadów. Mikroorganizmy zawarte w osadach, w warunkach tlenowych rozkładają substancje organiczne. Substancje te powodują, że osady ulegają procesowi zagniwania, a co za tym idzie wydzielania odorów (Graczyk, 1984, Sadecka, 2002,

Bień i Wystalska, 2005, Podedworna i Umiejewska, 2008, Bień i Wystalska, 2011). Rozkład substancji organicznych jest zatem kluczowy w procesie unieszkodliwiania osadów. Zgodnie z danymi literaturowymi, za granicę tlenowej stabilizacji przyjmuje się spadek zawartości substancji organicznej do poziomu 38–40% (Podedworna i Umiejewska, 2008). Z ekonomicznego punktu widzenia istotne jest poznanie kinetyki rozkładu substancji organicznych i czasu przetrzymania osadów w komorze tlenowej stabilizacji. Wiąże się to z kosztami inwestycyjnymi na budowę reaktora tlenowej stabilizacji. Dłuższy czas przetrzymania osadów oznacza większą ich objętość w komorze, a zatem wyższe koszty budowy reaktora oraz większą powierzchnię działki, na której on stanie. Istotą tlenowej stabilizacji jest napowietrzanie osadów. Większa objętość osadów i dłuższy czas napowietrzania

oznaczają wyższe koszty energii generowane w tym procesie.

Dane literaturowe wskazują, że rozkład substancji w osadach ściekowych stabilizowanych tlenowo zachodzi zgodnie z reakcją pierwszego rzędu (Podędworna i Umiejewska, 2008), którą można zapisać w następujący sposób:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot C \quad (1)$$

gdzie:

dC – zmiana stężenia badanego wskaźnika [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$],

dt – zmiana czasu trwania procesu [d],

k_1 – stała szybkości reakcji pierwszego rzędu [d^{-1}],

C – stężenie badanego wskaźnika [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$].

Kinetyczna reakcja pierwszego rzędu zakłada, że stała szybkości reakcji rozkładu substancji organicznych w osadach jest wprost proporcjonalna do stężenia pozostałej substancji organicznej w osadzie (Hewitt, Hunter i Lockwood, 1979).

Prowadzone są także rozważania na temat zastosowania równań innych rzędów do opisu kinetyki rozkładu związków organicznych. Uzasadnieniem takich działań mogą być badania nad reakcjami innego rzędu dla przemian BZT_5 w osadach ściekowych, chociaż przyjmuje się, że zachodzą one zgodnie z reakcjami pierwszego rzędu (Hewitt i in., 1979, Siwiec, Kiedryńska, Abramowicz i Rewicka, 2012). Alternatywą może być zastosowanie kinetycznej reakcji drugiego rzędu, która przyjmuje postać:

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C^2 \quad (2)$$

gdzie:

dC – zmiana stężenia badanego wskaźnika [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$],

dt – zmiana czasu trwania procesu [d],

k_2 – stała szybkości reakcji drugiego rzędu [d^{-1}],

C – stężenie badanego wskaźnika [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$].

Reakcja ta zakłada, że stała szybkości reakcji rozkładu substancji organicznych w trakcie procesu tlenowej stabilizacji osadów jest proporcjonalna do kwadratu stężenia pozostałej w osadzie substancji organicznej.

Przeanalizować można również zastosowanie kinetycznych reakcji dowolnego rzędu zgodnie z reakcją:

$$-\frac{dC}{dt} = k_n \cdot C^n \quad (3)$$

gdzie:

dC – zmiana stężenia badanego wskaźnika [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$],

dt – zmiana czasu trwania procesu [d],

k_n – stała szybkości reakcji n -tego rzędu [d^{-1}],

C – stężenie badanego wskaźnika [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$],

n – rząd reakcji.

Przy założeniu, że $n \neq 1$.

Zakres i metodyka badań

Osady ściekowe pobrano w oczyszczalni ścieków „Mokre Łąki” za osadnikiem wtórnym, a przed komorą tlenowej stabilizacji osadów. Jest to oczyszczalnia działająca na terenie gminy Izabelin, pracująca z wykorzystaniem metody osadu czynnego. Pobrane osady zostały następnie przetransportowane do

laboratorium. Proces tlenowej stabilizacji osadów prowadzono w zbiorniku o pojemności 16 dm³, który napowietrzano przy użyciu drobnopęcherzykowych kamieniami akwariowych, wykonanych z piasku kwarcytowego. Tlenowa stabilizacja osadów prowadzona była w miesiącach letnich w temperaturze otoczenia, która wahała się od 22 do 27°C, a średnio wynosiła 24°C. Eksperyment trwał 36 dób. Przez pierwsze 12 dób osad do badań pobierano codziennie (oprócz doby ósmej), w celu dokładnego uchwycenia procesu przemian substancji organicznych w stabilizowanych osadach. Następnie w większych odstępach czasowych. Wykonywano następujące oznaczenia:

- w osadach podczas każdego poboru próby: sucha masa w 105°C oraz zawartość substancji organicznych w suchej masie w 550°C;
- w cieczy nadosadowej przed rozpoczęciem tlenowej stabilizacji oraz w 36. dobie oznaczono BZT₅ przy użyciu zestawu OXI – Top oraz ChZT metodą dwuchromianową.

Dokonano analizy różnych rzędów reakcji dla rozkładu substancji organicznej w osadach, wyznaczono stałe szybkości rozkładu tych substancji dla różnych rzędów reakcji. Do rozwiązania równań (1)–(3) zastosowano metodę całkową (Więckowska-Bryłka, Bryłka, Stępnia i Bortnowska-Bareła, 2007). Rozwiązano różniczkowe równania kinetyczne pierwszego, drugiego i *n*-tego rzędu w granicach od *C* – stężenie w dowolnym czasie [g·dm⁻³] do *C*₀ – stężenie początkowe [g·dm⁻³], a także od *t* – czasu w dowolnym momencie [d] do *t*₀ – czasu początkowego [d].

Otrzymano równanie dla reakcji pierwszego rzędu:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_1 \cdot t \quad (4)$$

Dla reakcji drugiego rzędu:

$$\frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} = k_2 \cdot t \quad (5)$$

Dla reakcji *n*-tego rzędu:

$$-\left(\frac{C^{1-n}}{1-n} - \frac{C_0^{1-n}}{1-n} \right) = k_n \cdot t \quad (6)$$

Przy założeniu, że *n* ≠ 1, co wynika z powyższego równania.

Stworzono wykresy zależności: $\ln \frac{C_0}{C}$,

$\frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$ oraz $-\left(\frac{C^{1-n}}{1-n} - \frac{C_0^{1-n}}{1-n} \right)$ od czasu

stabilizacji. Współczynniki kierunkowe prostych to wartości stałych szybkości reakcji poszczególnych rzędów.

Wyniki badań i ich analiza

Stężenie ChZT w cieczy nadosadowej przed rozpoczęciem procesu stabilizacji wynosiło 145,2 mgO₂·dm⁻³, natomiast po 36 dobach stabilizacji 344,0 mgO₂·dm⁻³. Zaobserwowano wzrost ChZT po procesie stabilizacji w stosunku do osadu surowego o 137%. Podobną tendencję zaobserwowano również w poprzednich badaniach prowadzonych nad stabilizacją osadów. Oznaczono również BZT₅ w cieczy nadosadowej. Przed procesem stabilizacji BZT₅ wynosiło 12,2 mgO₂·dm⁻³, a po 36 dobach trwania procesu 10,9 mgO₂·dm⁻³. Zaobserwowano nieznaczny, 10-procentowy spadek BZT₅, co ma potwierdzenie

również w poprzednich seriach i może wskazywać na wyczerpanie łatwo rozkładalnej substancji organicznej.

Charakterystykę osadów ściekowych w trakcie procesu tlenowej stabilizacji podano w tabeli 1.

Analizując procentową zawartość substancji organicznych w suchej masie, zaobserwowano, że występuje tendencja spadkowa podczas całego procesu stabilizacji, chociaż w niektórych dniach obserwowano wzrost zawartości tych substancji w suchej masie osadu. Działo się tak m.in. w dobie drugiej, co może

to być spowodowane znalezieniem się osadu w nowych warunkach i potrzebą przystosowania do nich mikroorganizmów. Podobna tendencja pojawiała się w poprzednich seriach prowadzonych badań. Następnie zaobserwowano wzrost procentowej zawartości substancji organicznych w suchej masie (%_{sm}) w 7., 12., 17. i 26. dobie stabilizacji (w tab. 1 wartości te oznaczono pogrubioną czcionką). Sprawdzono wpływ zmian temperatury stabilizowanego osadu na wspomniane wcześniej skoki. W dobach, w których następował skok temperatury,

TABELA 1. Charakterystyka osadów ściekowych w procesie tlenowej stabilizacji
TABLE 1. Characteristic of sewage sludge while aerobic digestion

Doba 24 hours	Substancje organiczne/Organic matter		Substancje mineralne/Mineral matter	
	% _{sm}	g·dm ⁻³	% _{sm}	g·dm ⁻³
1	65,94	4,25	34,06	2,19
2	66,86	3,95	33,14	1,96
3	66,39	3,75	33,61	1,91
4	64,12	3,54	35,88	1,98
5	65,47	3,47	34,53	1,83
6	62,99	3,43	37,01	2,02
7	64,02	3,52	35,98	1,98
9	60,68	3,24	39,32	2,11
10	60,56	3,03	39,44	1,97
11	60,73	3,33	39,27	2,15
12	62,16	3,35	37,84	2,04
15	60,43	2,94	39,57	1,93
16	59,08	3,03	40,92	2,10
17	60,18	3,16	39,82	2,09
19	59,49	3,17	40,51	2,16
22	59,52	3,59	40,48	2,44
24	57,70	3,13	42,30	2,29
26	58,39	3,38	41,61	2,41
33	56,80	3,54	43,20	2,69
36	56,29	3,63	43,71	2,82

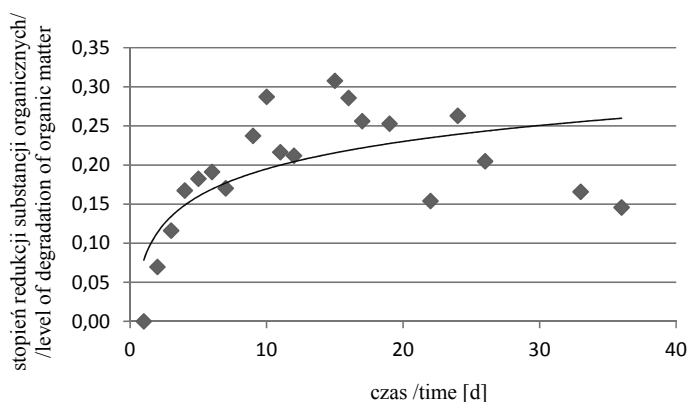
Objaśnienia: sm – sucha masa/Explanations: sm – dry matter.

a także w dniu poprzedzającym i następnym, temperatura utrzymywała się na tym samym poziomie. Wzrost temperatury osadu powyżej 24°C obserwowano w 22. dobie (26°C), 24. dobie (25°C) oraz 33. dobie (27°C). W poprzednich seriach również zdarzały się sporadyczne sytuacje, gdy w trakcie trwania procesu nagle obserwowano skok zawartości badanego wskaźnika. Jednak oznaczenia nie wykonywano z taką samą częstotliwością.

W literaturze dotychczas nie podawano zmian zawartości substancji organicznych w %_{sm}, tylko w g·dm⁻³. Na rysunku 1 przedstawiono stopień redukcji substancji organicznych w poszczególnych dobach. Najwyższy stopień redukcji suchej masy organicznej w g·dm⁻³ obserwowano przez pierwszych 15 dób i wyniósł on 31% (od wartości początkowej 4,25 g·dm⁻³ do 2,94 g·dm⁻³ w 15. dobie, rys. 1 – na czarno zaznaczono maksymalny stopień redukcji).

Podobne wyniki otrzymali inni naukowcy. Okutman Tas (2010) prowadził badania nad tlenową stabilizacją osadów ściekowych w temperaturze 20°C. Po-

dobnie jak w przedstawionych wynikach badań, osad pochodził z oczyszczalni komunalnej działającej na podstawie zastosowanej metody osadu czynnego. W badaniach zaobserwowano najwyższy stopień redukcji suchej masy organicznej wynoszący 31% po 18 dobach trwania procesu. Ros i Zupancic (2002) prowadzili badania nad tlenową stabilizacją osadów ściekowych w różnych wartościach temperatury, m.in. w temperaturze 20°C. Po 17 dobach procesu otrzymano stopień redukcji suchej masy organicznej na poziomie około 25%, stopień redukcji powyżej 30% osiągnięto zaś po niespełna 30 dobach. Cokgor, Okutman Tas, Zengin i Insel (2012) prowadzili badania na osadzie pochodzącym z miejskiej oczyszczalni ścieków działającej według zastosowanej metody osadu czynnego z podwyższonym poziomem usuwania związków biogenych. W badaniach nad tlenową stabilizacją osadów osiągnięto podobne wyniki do omawianych w tej pracy. Po 30 dobach prowadzenia eksperymentu osiągnięto 28-procentowy stopień redukcji substancji organicznych



RYSUNEK 1. Stopień redukcji substancji organicznych w osadach ściekowych stabilizowanych tlenowo

FIGURE 1. Level of degradation of organic matter while aerobic digestion of sewage sludge

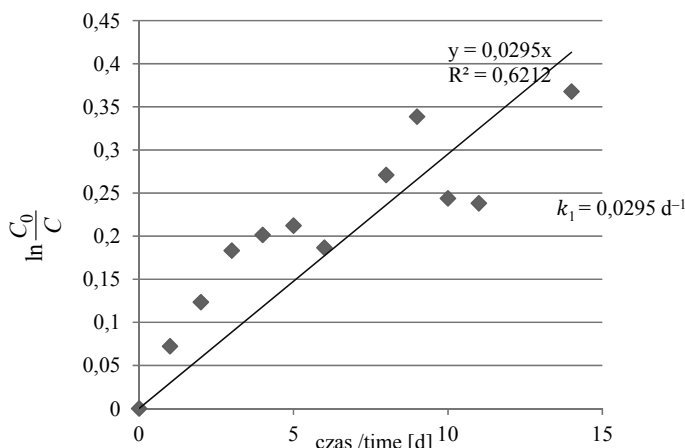
z początkowego 5,24 do 3,80 g·dm⁻³ na końcu procesu. Po 14 dniach obserwowano 10-procentowy stopień redukcji substancji organicznych.

W drugiej części artykułu przedstawiono analizę kinetyki reakcji rozkładu substancji organicznych w osadach ściekowych stabilizowanych tlenowo. Do obliczeń wykorzystano dane z pierwszych 15 dób, ponieważ w tym czasie zaobserwowano najwyższy stopień redukcji substancji organicznych. Stężenia substancji organicznych podstawiono kolejno do równań (4), (5), (6). Przeprowadzono analizę dla reakcji pierwszego, drugiego rzędu oraz dodatkowo dla rzędu reakcji $n = \frac{1}{2}$, $n = 1\frac{1}{2}$, $n = 3$, $n = 4$. Otrzymane wykresy przedstawiono na rysunkach 2–7. Na wykresach przedstawiono także wartości stałych szybkości rozkładu substancji organicznych dla poszczególnych rzędów reakcji.

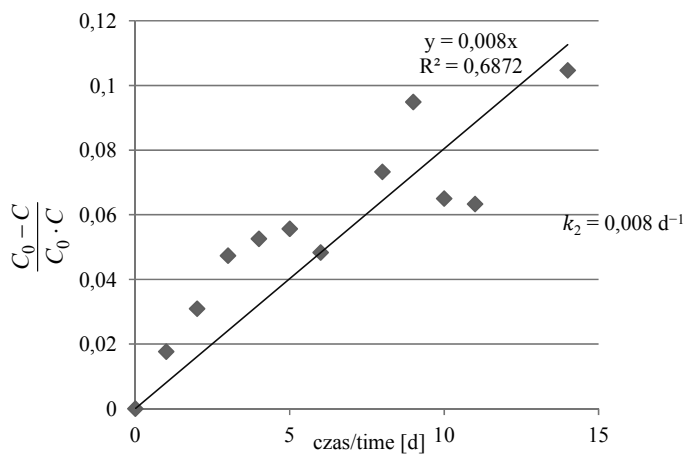
W przedstawionych wykresach zastosowano aproksymację liniową przy założeniu miejsca zerowego funkcji w początku układu współrzędnych. Do

wyznaczenia liniowej linii trendu wykorzystano dopasowanie punktów metodą najmniejszych kwadratów. Przeanalizowano wartości kwadratu korelacji iloczynu momentów Pearsona (R^2) dla kolejnych rzędów reakcji. Sprawdzone, dla którego przypadku R^2 przyjmuje największą wartość (najbliższą wartości 1), wskazującą jak bliskie rzeczywistym wartościom są wartości szacowane dla linii trendu. Zakładając ogólnie przyjętą w literaturze kinetykę rozkładu substancji organicznych jako reakcję pierwszego rzędu, stwierdzono, że dla prezentowanej serii badań reakcja pierwszego rzędu nie najlepiej opisuje rozkład tych substancji. Największe R^2 stwierdzono dla reakcji czwartego rzędu. Współczynnik ten odbiega jednak znacznie od wartości 1, dlatego należałoby poszukać innych modeli do opisu kinetyki omawianych substancji.

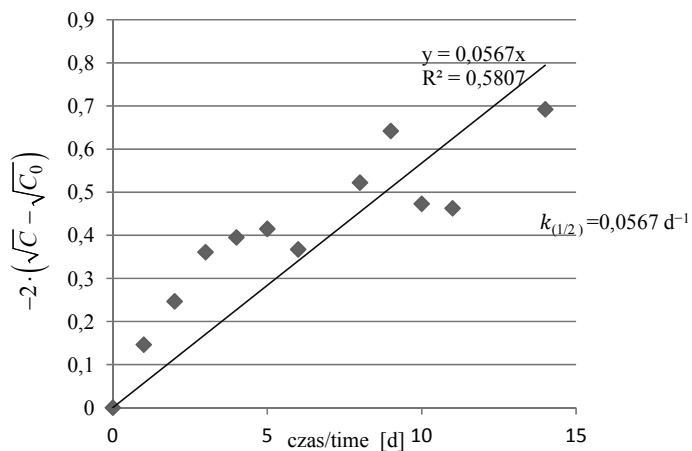
Na przedstawionych wykresach, zaobserwowano, że przez pierwsze doby punkty pomiarowe układają się liniowo. Analogicznie przeanalizowano kwadrat korelacji iloczynu momentów Pearsona



RYSUNEK 2. Kinetyczne równanie pierwszego rzędu dla osadów ściekowych stabilizowanych tlenowo
 FIGURE 2. First order kinetic reaction for aerobic digestion of sludges

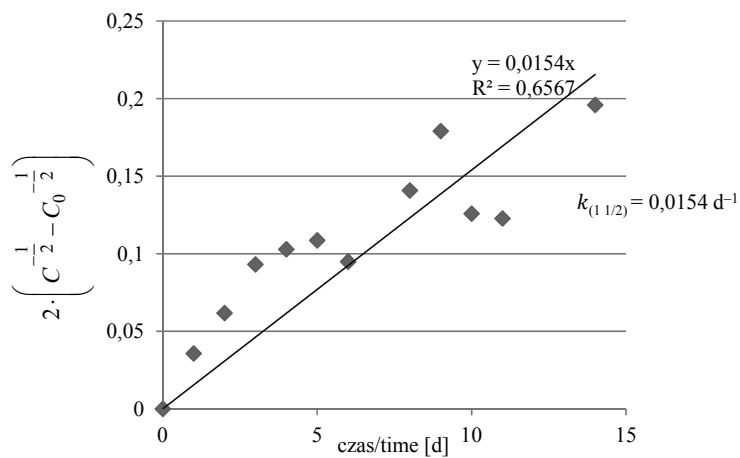


RYSUNEK 3. Kinetyczne równanie drugiego rzędu dla osadów ściekowych stabilizowanych tlenowo
 FIGURE 3. Second order kinetic reaction for aerobic digestion of sludges



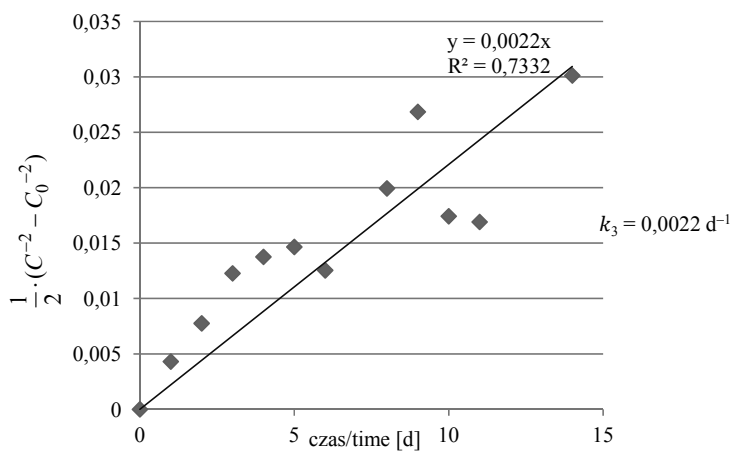
RYSUNEK 4. Kinetyczne równanie półkowego rzędu dla osadów ściekowych stabilizowanych tlenowo

FIGURE 4. $n = \frac{1}{2}$ order kinetic reaction for aerobic digestion of sludges



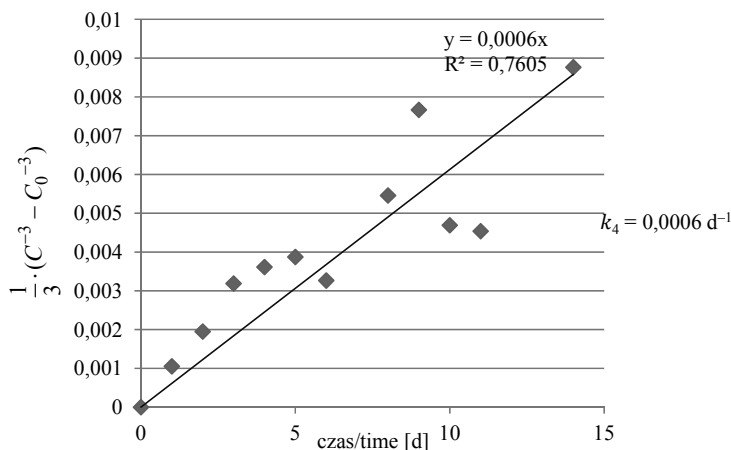
RYSUNEK 5. Kinetyczne równanie rzędu $n = 1\frac{1}{2}$ dla osadów ściekowych stabilizowanych tlenowo

FIGURE 5. $n = 1\frac{1}{2}$ order kinetic reaction for aerobic digestion of sludges



RYSUNEK 6. Kinetyczne równanie rzędu $n = 3$ dla osadów ściekowych stabilizowanych tlenowo

FIGURE 6. $n = 3$ order kinetic reaction for aerobic digestion of sludges



RYSUNEK 7. Kinetyczne równanie rzędu $n = 4$ dla osadów ściekowych stabilizowanych tlenowo
 FIGURE 7. $n = 4$ order kinetic reaction for aerobic digestion of sludges

dla kolejnych rzędów reakcji przez pierwszych 6 dób. W tabeli 2 przedstawiono wartości R^2 i stałej szybkości rozkładu substancji organicznych k dla poszczególnych rzędów reakcji, gdzie n oznaczono rząd reakcji. Stwierdzono, że analizowane dane najlepiej opisuje reakcja czwartego rzędu, podobnie jak dla 15 dób. R^2 przyjmuje znacznie większą wartość, co pozwala wnioskować, że ta prosta dobrze opisuje analizowane

dane. Należy zaznaczyć, że rozpatrzono rząd reakcji tylko do $n = 4$. W dalszych badaniach należałoby sprawdzić, czy R^2 osiąga maksimum dla innego rzędu reakcji, nierozważanego w przedstawionej pracy.

Podsumowanie i wnioski

W zaprezentowanych badaniach czas potrzebny na uzyskanie najwyższego stopnia redukcji substancji organicznych wynosił 15 dób. Inni naukowcy zaobserwowali zbliżony czas niezbędny do rozkładu substancji organicznych w osadach ściekowych stabilizowanych tlenowo w zbliżonej temperaturze procesu.

Dokonano także analizy kinetyki reakcji rozkładu substancji organicznych. Uznano, że dla danych punktów pomiarowych rozkład analizowanych substancji najlepiej opisuje reakcja czwartego rzędu, a nie pierwszego jak podaje literatura. Ponadto należy poszukać innych modeli, które lepiej opisałyby punkty

TABELA 2. Wartości R^2 oraz k dla n -rzędu reakcji przez pierwsze 6 dób prowadzenia eksperymentu
 TABLE 2. R^2 and k values for n -order of reaction for the first 6 days of experiment

Rząd reakcji – n Order of reaction – n	R^2	k_n [d^{-1}]
0,5	0,8873	0,0978
1	0,8978	0,0497
1,5	0,9075	0,0253
2	0,9165	0,0129
3	0,9323	0,0034
4	0,9454	0,0009

pomiarowe. Zaobserwowano, że tylko w początkowej fazie rozkładu substancji organicznych analizowane modele kinetyczne dobrze opisują punkty pomiarowe, przy czym najlepiej opisuje je reakcja czwartego rzędu.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że należałoby przeprowadzić wiele serii badań rozkładu substancji organicznych, analizując różne stężenia początkowe tej substancji i różne modele kinetyczne.

Literatura

- Bień, J. i Wystalska, K. (2005). Gospodarka osadami ściekowymi w krajowym programie oczyszczania ścieków komunalnych. *Materiały konferencyjne Zintegrowane, Inteligentne systemy wykorzystania energii odnawialnej*. Warszawa: Instytut Inżynierii Środowiska.
- Bień, J. i Wystalska, K. (2011). *Osady ściekowe Teoria i praktyka*. Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
- Cokgor, E.U., Okutman Tas, D., Zengin, G.E. i Insel, G. (2012). Effect of stabilization on biomass activity. *Journal of Biotechnology*, 157(4), 547-553.
- Graczyk, M. (1984). Kryteria stabilizacji stężonych ścieków i osadów ściekowych. *Ochrona Środowiska*, 2, 25-33.
- Hewitt, J., Hunter, J.V. i Lockwood, D. (1979). A multiorde approach to BOD kinetics. *Water Research*, 13, 325-329.
- Okutman tas, D. (2010). Respirometric assessment of aerobic sludge stabilization. *Biore-source Technology*, 101, 2592-2599.
- Podedworna, J. i Umiejewska, K. (2008). *Technologie osadów ściekowych*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza PW.
- Ros, M. i Zupancic, D. (2002). Thermophilic aerobic digestion of waste activated sludge. *Acta Chim Slov*, 49, 931-943.
- Sadecka, Z. (2002). Energooszczędne modyfikacje metod przeróbki osadów ściekowych. *Ochrona Środowiska*, 86(3), 27-30.
- Siwiec, T., Kiedryńska, L., Abramowicz, K. i Rewicka, A. (2012). Analysis of chosen models describing the changes in BOD5 in sewages. *Environmental Protection Engineering*, 2, 61-76.
- Więckowska-Bryłka, E., Bryłka, J., Stępiak, S. i Bortnowska-Bareła, B. (2007). *Eksperymentalna chemia fizyczna*. Warszawa: Wydawnictwo SGGW.

Streszczenie

Modelowanie tlenowej stabilizacji osadów ściekowych z wykorzystaniem równań różnych rzędów. Analiza stężenia substancji organicznych w osadach ściekowych stabilizowanych tlenowo w czasie wykazała, że reakcja pierwszego rzędu nie opisuje prawidłowo daną serię pomiarową. Przeanalizowano inne rzędy reakcji, żeby lepiej opisać wyniki. Reakcja czwartego rzędu uzyskała najlepsze przybliżenie, jednak stwierdzono, że należy szukać bardziej zaawansowanych modeli opisu rozkładu tych substancji.

Summary

Modelling of aerobic sludge stabilization using equations of different orders. Analysis of the concentration of organic matter in sewage sludges during the aerobic digestion indicates that the reaction of the first order does not properly describe a series of measurements. In this paper other orders of reaction were analyzed to describe the results better. The reaction of the fourth order received best approximation, however, it is necessary to find more advanced models for the description disappearance of these substances.

Author's address:

Monika Kazimierczak
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
w Warszawie, Katedra Inżynierii Budowlanej
ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa
e-mail: kazimierczak.monikam@gmail.com
Poland