

ASPEKTY KINETYKI AUTOTERMICZNEJ TERMOFILNEJ STABILIZACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH – WYKORZYSTANIE RÓWNAŃ RÓŻNYCH RZĘDÓW

Magdalena Filkiewicz¹

¹ Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok, e-mail: magdalena_kupiec@wp.pl

STRESZCZENIE

Z ekonomicznego punktu widzenia, w procesie stabilizacji osadów ściekowych, istotne jest poznanie kinetyki rozkładu substancji organicznych i czasu przetrzymania osadów w komorze stabilizacji. Wiąże się to m.in. z kosztami inwestycyjnymi budowy instalacji, wydatkami związanymi z eksploatacją technologii, czy też arealem zajmowanej przestrzeni. Jedną z metod stabilizacji jest autotermiczna termofilowa stabilizacja osadów ściekowych (ATSO). Szybkość procesu ATSO można zobrazować poprzez badanie poszczególnych parametrów np.: suchej masy organicznej, czy też chemicznego zapotrzebowania na tlen. Założono, że proces ATSO przebiega zgodnie z prawem działania mas, co pozwala na matematyczne ujęcie stopnia przereagowania i szybkości reakcji. W ramach prowadzonej analizy uzyskane na obiekcie rzeczywistym wyniki badań odniesiono do równań szybkości różnych rzędów. Badania przeprowadzono na osadzie ściekowym pochodzącym z oczyszczalni ścieków w Olecku, w której to wprowadzono dwustopniowy proces autotermicznej tlenowej stabilizacji osadów ściekowych. Przeprowadzono analizę kinetyki procesu stabilizacji poprzez podstawienie zbadanych parametrów do równań obrazujących reakcje kolejnych rzędów i zastosowanie aproksymacji liniowej. Tym samym zbadano, które modele równań są najbliższe rzeczywistym wartościom. Co więcej, wykazano skuteczność procesu ATSO (np. poprzez wskazanie stabilizacji osadu). Prace związane z określeniem kinetyki procesu mają na celu m. in. utworzenie modelu opisującego szybkość procesu, w tym uzyskanie odpowiedzi czy ww. równania mogą być podstawą do dalszych prac związanych z określeniem czynników wpływających na proces stabilizacji.

Słowa kluczowe: kinetyka, osad ściekowy, stabilizacja osadów ściekowych

ASPECTS OF KINETICS AUTOTHERMAL THERMOPHILIC AEROBIC DIGESTION OF SEWAGE SLUDGE – THE USE OF EQUATIONS OF VARIOUS ORDERS

ABSTRACT

From an economic point of view, in the process of stabilization of sewage sludge it is important to know the kinetics of decomposition of organic matter and sediment retention time in the stability chamber. This involves, among other things, the investment costs of building installations, expenses related to the operation of technologies or the acreage of the occupied space. One method of stabilization is autothermal thermophilic aerobic digestion (ATAD). The speed of the process of ATAD can be illustrated by examining the individual parameters such as: dry organic matter or chemical demand for oxygen. It was assumed that the ATAD process proceeds in accordance with the law of mass action, which allows for mathematical recognition of completeness of reaction and reaction rate. As a part of its analysis the results obtained on the real object have been referred to the rate equations of various orders. The study was conducted on the sewage sludge derived from a sewage treatment plant in Olecko, where two-step process autothermal aerobic of sewage sludge digestion were introduced. The analysis of the kinetics of stabilization process by substitution of the investigated parameters to the equations illustrating the reactions of consecutive orders, and application of linear approximation. Thus, it has been studied which model of equations are the closest to real values. Moreover, the efficacy of the ATAD process was demonstrated (e.g., by indicating the sludge stabilization). The work to identify the kinetics of the process are aimed at, among others, creating a model describing the speed of the process, including obtaining an answer whether the above equations can be the basis for further work on identifying the factors influencing the stabilization process.

Keywords: kinetics, sewage sludge, stabilization of sewage sludge

WSTĘP

Osady ściekowe, jak wynika z wieloletnich badań stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzi oraz środowiska naturalnego. Sposób ich gospodarowania określony jest literą prawa, która aktualnie jednoznacznie zakazuje ich składowania. Wynika to między innymi z Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz. U. z 2013 r. poz. 38), które to określa parametry dopuszczające osad ściekowy do składowania. W związku z powyższym, eksploatorzy oczyszczalni ścieków zobowiązani są do szukania rozwiązań, które pozwolą na wykorzystanie osadów ściekowych, tak aby zapobiec ich składowaniu. W technologii każdego procesu, oprócz jego efektywności, istotnym elementem jest jego ekonomika, na którą wpływa między innymi czas prowadzenia procesu. Dlatego też, wśród licznych zagadnień ważna jest kinetyka procesu. Poznanie jej umożliwia wpływ na szybkość procesu, a tym samym pozwala na jego ewentualne skrócenie lub też całkowite zoptymalizowanie. Stanowi to jeden z niezbędnych elementów dzisiejszej gospodarki komunalnej dążącej do optymalizacji efektów oraz kosztów stosowanych procesów.

KINETYKA

Kinetyka zajmuje się badaniem przebiegu reakcji chemicznej w czasie. Jej zadanie to między innymi badanie szybkości reakcji, określenie wpływu rozmaitych czynników na tę szybkość. Zbadanie danej reakcji od strony kinetycznej polega zazwyczaj na ustaleniu zależności szybkości powstawania produktów (i ubytku substratów) od początkowych stężeń substratów, czy też innych czynników wpływających na przebieg procesu, w tym m. in.: temperatury, ciśnienia, rodzaju rozpuszczalnika, rodzaju i stężenia katalizatora. Uzyskane dane pozwalają na określenie postaci równania kinetycznego reakcji chemicznej i wyznaczenie wartości jego współczynników oraz mogą umożliwić poznanie mechanizmu reakcji. Istotnym jest, że badanie kinetyki konieczne jest gdy dana reakcja ma być stosowana przemysłowo, gdyż uzyskane równania po odpowiedniej weryfikacji mogą być wykorzystywane do projektowania i kontrolowania procesów technologicznych. W zależności od sposobu wyznaczenia

postaci równań, można wyróżnić modele empiryczne i teoretyczne.

Odnosząc się do procesów biochemicznych, modele empiryczne stosuje się wówczas, gdy procesy są złożone, a pod względem teoretycznym rozpoznane w niewielkim stopniu. W takich przypadkach prowadzi się badania w doświadczalnej instalacji przemysłowej, a następnie ustala zależność między zmiennymi charakteryzującymi proces. Wyznaczone z modelu stałe nie mogą być wykorzystane do opisywania procesów przebiegających w innej skali lub odmiennych niż badane w warunkach, co ogranicza w dużym stopniu zasięg ich stosowania. Natomiast, do sformułowania modeli teoretycznych wykorzystuje się wiedzę z zakresu metabolizmu komórkowego mikroorganizmów, co umożliwia zdefiniowanie równań stechiometrycznych analizowanego procesu, oraz znajomość fundamentalnych praw chemicznych i fizycznych, takich jak prawo zachowania masy, prawa kinetyki i katalizy, prawa dyfuzji.

Szybkość reakcji chemicznej definiowana jest jako zmiana liczby moli (stężenia) reagujących składników na jednostkę czasu i objętości lub jednostkę powierzchni, lub masy. Przy założeniu stałej objętości, czy powierzchni szybkość reakcji można opisać wzorem:

$$r = \frac{dC}{dt} \quad (1)$$

gdzie: r – szybkość reakcji
 C – stężenie substancji
 t – czas

Natomiast związane z nią prawo działania mas można interpretować również tak, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do kwadratu lub wyższej potęgi stężenia reagującego składnika, co wyraża wzór:

$$r = k \cdot C^n \quad (2)$$

gdzie: r – szybkość reakcji
 k – stała proporcjonalności (stała szybkości reakcji)
 n – rząd reakcji
 C – stężenie składnika [Klimiuk i inni 1995]

AUTOTERMICZNA TERMOFILNA STABILIZACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Narastający problem związany z gospodarką osadów ściekowych na oczyszczalniach ścieków, wskazuje na konieczność rozwijania procesów pozwalających na przetwórstwo osadów ścieko-

wych do produktów, tak jak ma to miejsce np. w procesie autotermicznej termofilnej stabilizacji osadów (ATSO).

Metoda ta, zalecana jest dla oczyszczalni ścieków o przepustowości 20 000 m³/d. ATSO zachodzi przy udziale tlenowych mikroorganizmów, które podczas utleniania substancji organicznych przyczyniają się do uwalniania energii, głównie w postaci ciepła. Ciepło to pozwala na utrzymanie wysokiej temperatury – powyżej 50°C, co przyczynia się do uzyskania odpowiedniej higienizacji osadu. Produktem końcowym procesu są substancje proste takie jak woda oraz dwutlenek węgla.

Systemy ATSO są systemami charakterystycznymi do pracy wsadowej, składającymi się z ciągów reaktorów. Reaktory te stanowią oddzielne etapy procesu i różnią się od siebie wysokością temperatury. W pierwszym reaktorze temperatury są zwykle niższe niż w drugim i obejmują wartości dolnego zakresu charakterystycznego dla temperatur termofilnych – około 45°C. Wyższa temperatura jest w kolejnym stopniu, gdzie zachodzi maksymalna dezynfekcja. Temperatura wzrasta do 50 – 60, czasem nawet 80°C. Porcja przetworzonego osadu komunalnego zrzucana jest tylko jedynie z ostatniego reaktora. Osad nieprzetworzony przenoszony jest do pierwszego zbiornika, częściowo przetworzony do drugiego. Następuje 23 godzinna izolacja reaktorów, w którym to czasie zachodzi rozkład termofilny [FUSCH 2012].

Proces ATSO zachodzi w dwóch etapach. Podczas pierwszej fazy zachodzi hydroliza złożonych związków organicznych (białek, węglowodanów, tłuszczów) oraz liza komórek obumierających mikroorganizmów. Następuje ona dzięki udziałowi enzymów zewnątrzkomórkowych wytwarzanych przez bakterie termofilne. Natomiast w drugim etapie, dochodzi do utleniania przez mikroorganizmy termofilne rozpuszczonych w wodzie produktów hydrolizy do niskoenergetycznych związków [Bartkowska 2013].

METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań był komunalny osad ściekowy pochodzący z oczyszczalni ścieków w Olecku, w której to w ramach gospodarki osadami zastosowano autotermiczną termofilną stabilizację osadów ściekowych.

Badania własne osadów ściekowych przeprowadzono w okresie od grudnia 2013 do lu-

tego 2014 r., podczas których przeprowadzono 3 kompletne serie pomiarowe: osadu surowego i osadów w trakcie procesu stabilizacji (II zbiornik ATSO) – założono, że osad ten jest osadem ustabilizowanym. Z uwagi na przyjęty 10 dniowy czas hydraulicznego zatrzymania osadu, każda z serii obejmowała pobór osadów przez okres 10 dni. Pobrane osady poddano badaniom laboratoryjnym. Wykonano między innymi oznaczenie: suchej masy organicznej (s.m.o) [g/dm³], która stanowi różnicę masy suchej pozostałości i pozostałości po prażeniu:

$$X_3 = X_1 - X_2 \quad (3)$$

gdzie: X_3 – wartość s.m.o. [g/dm³],
 X_1 – wartość s.m. [g/dm³],
 X_2 – wartość s.m.m. [g/dm³].

Przy czym:

sucha masa ogólna (s.m.) [g/dm³] – zasada oznaczenia polega na odparowaniu próbki osadu, wysuszeniu pozostałości do stałej masy i jej zważeniu, do obliczeń poniższe wzory:

$$X_1 = \frac{(a - b) \cdot 1000}{c} \quad (4)$$

gdzie: X_1 – wartość s.m. [g/dm³],
 a – masa tygla z wysuszonym osadem [g.],
 b – masa tygla [g.],
 c – masa osadu użytego do oznaczania (przy założeniu, że $c(g) = c(\text{cm}^3)$ [g.];

sucha masa mineralna (s.m.m.) [g/dm³] – oznaczenie opiera się na spalaniu suchej pozostałości w piecu muflowym w temperaturze 550°C i jej zważeniu:

$$X_2 = \frac{(a - b) \cdot 1000}{c} \quad (5)$$

gdzie: X_2 – wartość s.m.m. [g/dm³],
 a – masa tygla z wysuszonym osadem [g.],
 b – masa tygla z osadem po prażeniu [g.],
 c – masa osadu użytego do oznaczania (przy założeniu, że $c(g) = c(\text{cm}^3)$ [g.] [Hermanowicz W. i inni, 1999].

Następnie dokonano analizy uzyskanych wyników pod kątem kinetycznych reakcji różnych rzędów. Odniesiono się do danych literaturowych opisujących szybkość reakcji poprzez jedno z podstawowych równań szybkości [Podedworna i inni 2008]:

$$-\frac{dC}{dt} = k_n \cdot C^n \quad (6)$$

gdzie: dC – zmiana stężenia badanego wskaźnika [g/dm^3],
 dt – zmiana czasu trwania procesu [d],
 k_n – stała szybkości reakcji n – tego rzędu [d^{-1}],
 C – stężenie badanego wskaźnika [g/dm^3],
 n – rząd reakcji.

W celu rozwiązania ww. równania zastosowano metodę całkową:

$$\int \frac{dC}{f(C)} = t \quad (7)$$

W analizie wykorzystano równania pierwszego, drugiego i trzeciego rzędu. Scałkowane równania szybkości reakcji dla rzędu pierwszego ($n=1$) stanowi:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_1 \cdot t \quad (8)$$

Natomiast dla rzędu drugiego ($n=2$):

$$\frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} = k_2 \cdot t \quad (9)$$

A dla reakcji n -tego rzędu (przy założeniu, że $n \neq 1$):

$$-\left(\frac{C^{1-n}}{1-n} \cdot \frac{C_0^{1-n}}{1-n}\right) = k_n \cdot t \quad (10)$$

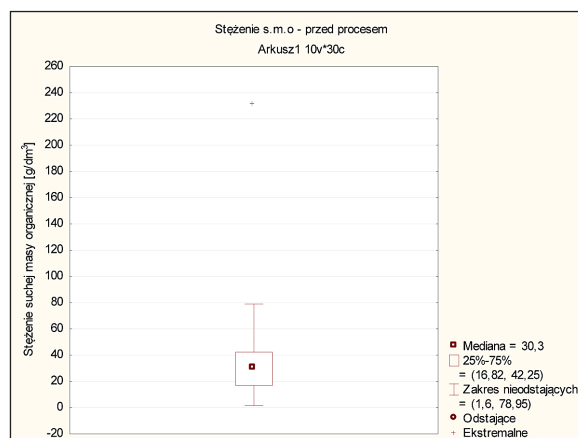
Analizy dokonano poprzez wykreślenie wykresów powyższych zależności [Klimiuk 1995].

WYNIKI I DISKUSJA

Stężenie suchej masy organicznej dla osadów surowych waha się w granicach od 1,6 do 231,71 g/dm^3 , przy czym analiza statystyczna (rys. 1) wykazała, że wartość 231,71 jest wartością ekstremalną, której nie uwzględniono w dalszym badaniu. Tym samym, maksymalna wartość parametrów badanej zbiorowości statystycznej stanowi 78,95 g/dm^3 . Mediana populacji wynosi 30,3 g/dm^3 . Natomiast kwartył pierwszy stanowi 16,82 g/dm^3 , a 75% wyników próby statystycznej mniejsza jest od 42,25 g/dm^3 (kwartył trzeci).

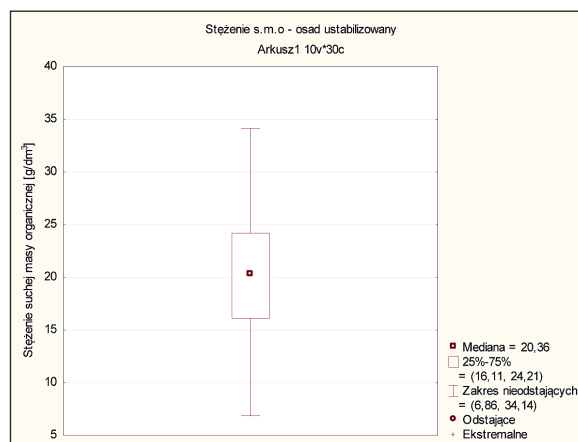
Jak wynika z rys. 2 wartość parametru suchej masy organicznej osadów pobranych ze zbiornika II ATSO waha się w granicach 6,86–34,14 g/dm^3 . Kwartyle (pierwszy, drugi, trzeci) badanej populacji stanowią kolejno – 16,11; 20,36; 24,21 g/dm^3 . Badana populacja nie zawiera wartości odstających ani ekstremalnych.

Analizując rozkłady empiryczne suchej masy organicznej – przed procesem i po procesie (rys. 3), wykazano, że uzyskane wyniki dla osadów po procesie charakteryzują się większą zmiennością badanej cechy, niż osady surowe. Oba rozkłady można określić jako normalne i jednomodalne, przy czym rozkład osadów po procesie charakteryzuje się lewostronną skośnością. Jak wynika z histogramu, najbardziej reprezentatywne dla próby statystycznej określonej jako osady surowe są dwa przedziały, które mieszczą się w zakresie 15–20, 20–25 g/dm^3 . Natomiast w przypadku osadów ustabilizowanych największą liczebnością charakteryzuje się klasa II o zakresie 0–50 g/dm^3 .



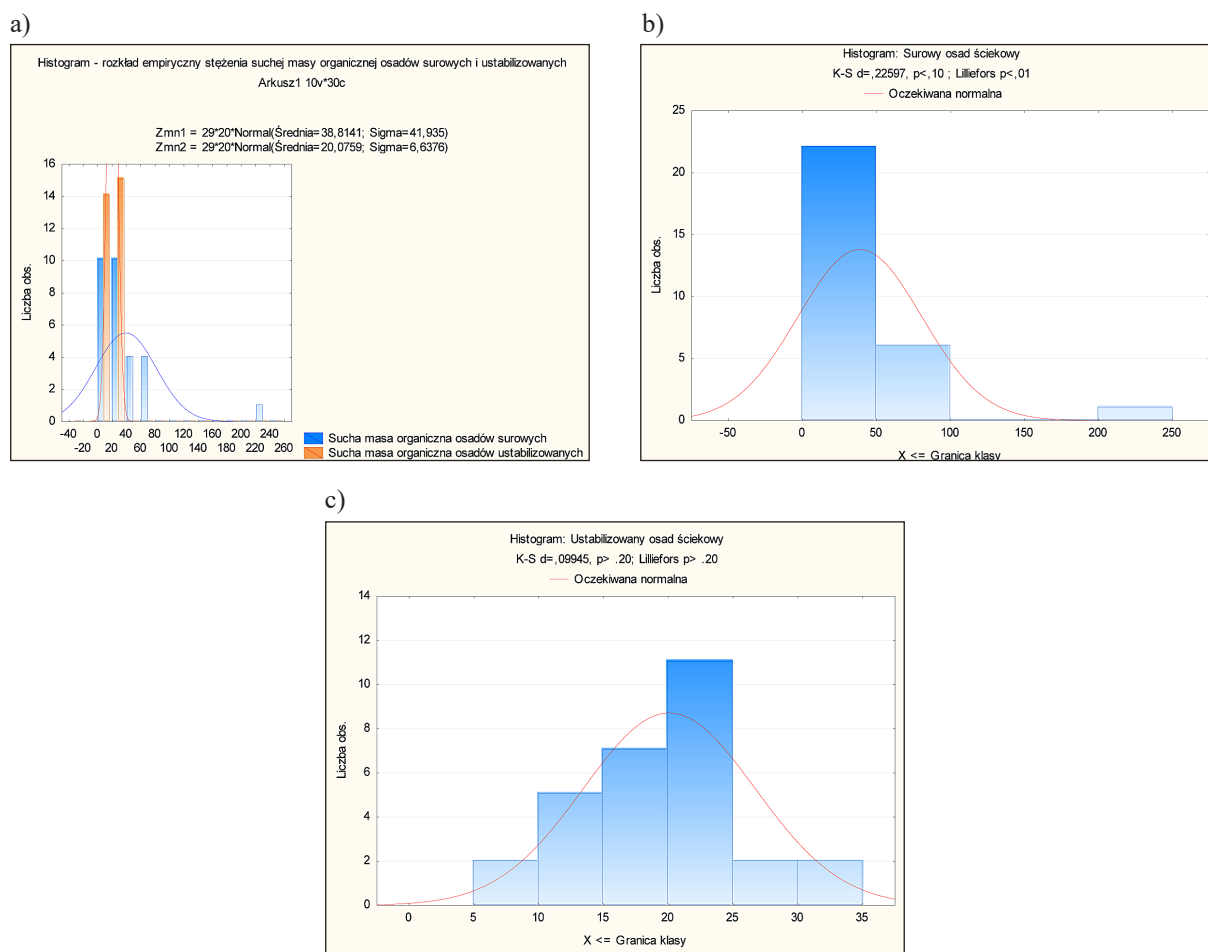
Rys. 1 Stężenie suchej masy organicznej osadów surowych [g/dm^3] – miary położenia.

Fig. 1 Concentration of dry organic matter of the raw sludge [g/dm^3] – measuring the position.



Rys. 2 Stężenie suchej masy organicznej osadów ustabilizowanych [g/dm^3] – miary położenia.

Fig. 2 Concentration of dry organic matter of the stabilized sludge [g/dm^3] – measuring the position.

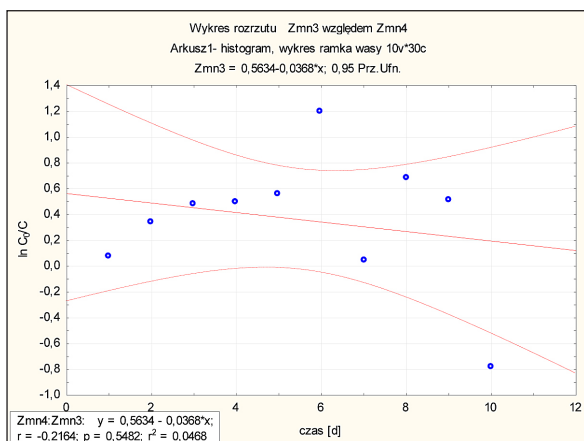


Rys. 3. Stężenie suchej masy organicznej osadów ustabilizowanych [g/dm³] – miary położenia. a) Histogram – dwóch zmiennych (suchej masy organicznej osadów surowych i osadów ustabilizowanych); b) histogram – suchej masy organicznej osadów surowych; c) histogram – suchej masy organicznej osadów ustabilizowanych.
Fig. 3. Concentration of dry organic matter of the stabilized sludge [g/dm³] – measuring the position. a) Histogram – two variables (dry organic matter of the raw sludge and stabilized sludge); b) histogram – dry organic matter of the raw sludge; c) histogram – dry organic matter of the stabilized sludge.

W trakcie przeprowadzonej analizy kinetyki rozkładu substancji organicznych w osadach ściekowych w procesie ATSO wykorzystano uśrednione dane przedstawiające dziesięciodobowy cykl. Po czym uzyskane stężenia ww. parametru podstawiono do równań opisujących kinetykę reakcji (równanie 8, 9, 10). Otrzymane wykresy przedstawiono poniżej (rysunek 4, 5, 6).

Kreśląc wykresy zastosowano aproksymację liniową. Linię trendu wyznaczono poprzez metodę najmniejszych kwadratów. Ponadto, wyznaczono i przeanalizowano uzyskane wartości kwadratów korelacji iloczynu momentów Pearsona (R^2) dla kolejnych rzędów reakcji. Zgodnie z przeprowadzoną analizą współczynnik determinacji dla równania pierwszego rzędu stanowi 0,0468; dla drugiego 0,034; dla trzeciego 0,1797. Tym samym najwyższy jest dla równania trze-

ciego rzędu, a najniższy dla drugiego. Jednakże, jak wynika z literaturowo podanych przedziałów zgodności, jeżeli R^2 jest mniejsze od 0,5 uznaje się, że w niniejszym badaniu uzyskano dopasowanie niezadowalające. Co więcej, wykazano, że dla autotermicznej termofilnej stabilizacji osadów ściekowych nie ma odniesienia, często wykazywana w literaturze, reakcja pierwszego rzędu stanowiąca równanie opisujące kinetykę rozkładu substancji organicznych. W niniejszym badaniu największym dopasowaniem utworzonego modelu dla stabilizacji osadów ściekowych na instalacji ścieków w Olecku charakteryzuje się równanie trzeciego rzędu. Uwzględniając, że uzyskane wyniki są niezadowalające należałoby kontynuować badania pozwalające na określenie modelu kinetyki procesu. Z analizy wynika również, że w każdym z omawianych przypadków współ-



Rys. 4. Kinetyczne równanie rzędu pierwszego $n=1$ dla osadów ściekowych stabilizowanych w procesie autotermicznej termofilnej stabilizacji osadów ściekowych na oczyszczalni ścieków w Olecku

Fig. 4. The kinetic equation of the first order $n = 1$ for stabilized sewage sludge in the process of autothermal thermophilic aerobic digestion of sewage sludge at the wastewater treatment plant in Olecko.

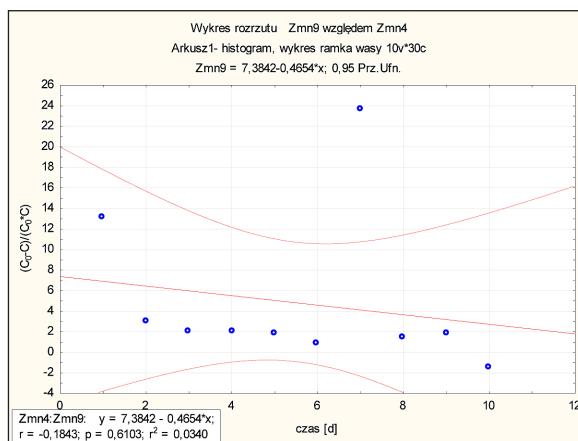
czynnik korelacji ma charakter ujemny co znaczy, że ma ujemną liniową zależność między cechami.

Uzyskane w niniejszej analizie modele składają się z równań zawierających wyraz wolny tzn. równanie pierwszego rzędu uzyskało kształt: $y=0,56-0,036x$, drugiego $y=7,38-0,046x$, trzeciego $y=0,002-0,0003x$. Nie potwierdza to tezy wskazującej, że 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 1979].

W celu porównania uzyskanych funkcji wykonano dla równania pierwszego rzędu model zakładający wartość wyrazu wolnego równą 0. Użytkano, że wartość współczynnika kierunkowego $a = 0,043$, a przy uwzględnieniu błędu 0,029, co wykazuje znaczną rozbieżność od pierwotnie uzyskanych wyników. Jednakże, mimo uzyskanych dysonansów, z uwagi na większą wiarygodność modeli, zaleca się wykonywanie ich bez wymuszania wartości wyrazu wolnego równego zero.

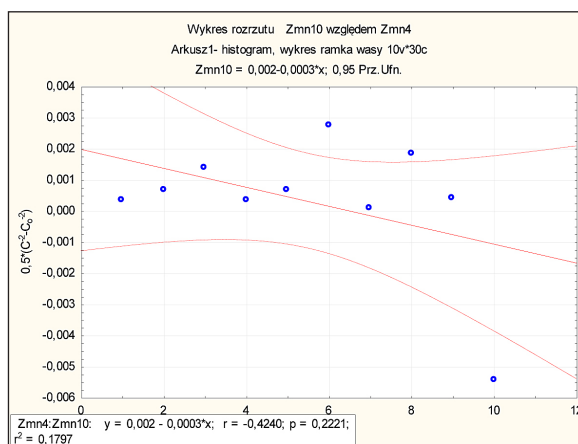
WNIOSKI

Zdefiniowanie równania kinetycznego dla danej reakcji wymaga danych eksperymentalnych dotyczących głównie zależności między stężeniem reagentów, a szybkością reakcji. Wy-



Rys. 5. Kinetyczne równanie rzędu drugiego $n=2$ dla osadów ściekowych stabilizowanych w procesie autotermicznej termofilnej stabilizacji osadów ściekowych na oczyszczalni ścieków w Olecku

Fig. 5. Kinetic equation of the second order $n = 2$ for stabilized sewage sludge in the process of autothermal thermophilic aerobic digestion of sewage sludge at the wastewater treatment plant in Olecko



Rys. 6. Kinetyczne równanie rzędu trzeciego $n=3$ dla osadów ściekowych stabilizowanych w procesie autotermicznej termofilnej stabilizacji osadów ściekowych na oczyszczalni ścieków w Olecku

Fig. 6. Kinetic equation of the third order $n = 3$ for stabilized sewage sludge in the process of autothermal thermophilic aerobic digestion of sewage sludge at the wastewater treatment plant in Olecko

kazano, że dla procesu ATSO prowadzonego na oczyszczalni ścieków w Olecku najlepiej opisującym szybkość procesu rozkładu substancji organicznej wśród zbadanych równań jest równanie trzeciego rzędu. Jednakże nie wykazuje ono zadowalającego dopasowania modelu. Tym samym, opracowane modele kinetyczne nie pozwalają na wskazanie trudności w uzyskaniu zadowalającego efektu stabilizacji osadu ściekowego, a także nie ułatwiają znalezienie optymalnych warun-

ków procesu. Dlatego też należy prowadzić dalsze badania pozwalające na wykreślenie modelu opisującego proces. W ocenie badającego, należy przeprowadzić dodatkowe badania pozwalające zweryfikować stopień redukcji substancji organicznych w czasie. Należy również rozważyć, czy założenie czasu procesu na okres 10 dni, co jest równoważne hydraulicznemu czasowi zatrzymania osadów, stanowi faktyczny czas przebiegu procesu stabilizacji osadów, dla którego to należy wyznaczyć model.

LITERATURA

1. Bartkowska I. 2013. Możliwości wykorzystania wybranych parametrów technologicznych w ocenie kinetyki procesu autotermicznej termofilowej stabilizacji osadów ściekowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok.
2. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kozirowski B., Zerbe J. 1999. Fizyko-chemiczne badania wody i ścieków, Arkady, Warszawa.
3. Katalog firmy FUCHS, 2012.
4. Klimiuk E., Lossow K., Bulińska M. 1995. Kinetyka reakcji i modelowanie reaktorów biochemicznych w procesach oczyszczania ścieków, Wydawnictwo ART.
5. Podedworna J., Umiejewska K. 2008. Technologie osadów ściekowych, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa.
6. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczenia odpadów do składowania odpadów danego typu (Dz. U. 2013 poz. 38).