

MONIKA KAZIMIERCZAK*

**BADANIE TLENEWEGO ROZKŁADU SUBSTANCJI
ORGANICZNYCH W STABILIZOWANYCH
OSADACH ŚCIEKOWYCH**

Streszczenie

Osady ściekowe powstające w procesie oczyszczania ścieków są odpadem niebezpiecznym, zawierającym w swoim składzie substancje organiczne zdolne do zagniwania. Proces tlenowej stabilizacji jest jednym ze sposobów unieszkodliwiania tych osadów. W pracy przeprowadzono badania nad rozkładem substancji organicznej w osadach stabilizowanych tlenowo. Wyznaczono także rządowość reakcji oraz stałą szybkości tej reakcji.

Słowa kluczowe: rozkład substancji organicznej w osadach ściekowych, tlenowa stabilizacja osadów ściekowych

WSTĘP

Osady ściekowe są produktem ubocznym procesu oczyszczania ścieków. Mogą one powstawać jako osady wstępne, wtórne lub po chemicznym strącaniu zanieczyszczeń. Osady wstępne powstają w wyniku procesu sedymentacji zawieszin łatwo opadalnych w osadniku wstępnym, osady wtórne w osadnikach wtórnych po biologicznym oczyszczaniu ścieków oraz osady po chemicznym strącaniu mogą powstawać zarówno z osadami wstępnymi, jak i wtórnymi w zależności od stosowanej technologii [Podedworna i Umiejewska 2008, Bień i Wystalska 2005, Roman 1986]. Osady ściekowe zawierają substancje organiczne zdolne do zagniwania, przez co wydzielają nieprzyjemne odory, zawierają także chorobotwórcze mikroorganizmy oraz jaja pasożytów ludzi i zwierząt. Osady ściekowe stanowią uciążliwy i niebezpieczny z sanitarnego punktu widzenia odpad. Jak każdy odpad muszą zostać poddane unieszkodliwieniu, a następnie końcowemu zagospodarowaniu [Podedworna i Umiejewska 2008, Sadecka 2002, Graczyk 1984].

* Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Zakład Wodociągów i Kanalizacji

Jest kilka metod unieszkodliwiania odpadów. Do jednej z nich należy tlenowa stabilizacja osadów. Jest to proces w wyniku, którego osady poddawane są napowietrzaniu i mieszaniu. Substancje organiczne zawarte w osadach ściekowych stanowią substrat w łańcuchu pokarmowym mikroorganizmów. W pierwszym etapie mikroorganizmy te utleniają łatwo rozkładalną substancję organiczną pochodzącą z osadów. W wyniku tego procesu następuje namnażanie mikroorganizmów, które substancje organiczne wykorzystują na przyrost biomasy. Faza ta trwa dopóki w osadzie znajduje się łatwo rozkładalna substancja organiczna. Drugą fazę rozpoczyna się po wyczerpaniu zewnętrznego źródła substancji organicznej. Wówczas mikroorganizmy zaczynają utleniać wewnątrzkomórkową substancję organiczną. Następuje proces samoutleniania substancji komórkowych. W trzeciej fazie obserwuje się dalsze utlenianie wewnątrzkomórkowe. Za tlenową stabilizację osadu uważa się fazy drugą i trzecią [Kazimierczak 2012, Umiejewska i Podedworna 2008, Heidrich i Witkowski 2005].

METODYKA BADAŃ

Osady ściekowe do badań pochodziły z oczyszczalni ścieków „Mokre Łąki”, działającej na terenie gminy Izabelin. Jest to oczyszczalnia pracująca metodą osadu czynnego, z tlenową stabilizacją osadów wtórnych. Do oczyszczalni dopływają oraz są dowożone wyłącznie ścieki bytowe. Oczyszczalnia ta pracuje obecnie z maksymalną przepustowością 1700 m³/d i jest w trakcie modernizacji mającej na celu zwiększenie przepustowości do 2200 m³/d.

Osad do badań, pobrany został po osadniku wtórnym, a przed komorą tlenowej stabilizacji. W warunkach laboratoryjnych osad stabilizowany był w komorze o pojemności 16 dm³, w temperaturze otoczenia. Temperatura osadów ściekowych przez cały okres trwania eksperymentu utrzymywała się na poziomie 16°C. Osady ściekowe napowietrzane były za pomocą drobnopęcherzykowych akwariowych kamieni do napowietrzania, wykonanych z piasku kwarcytowego. Napowietrzanie powodowała także ciągłe mieszanie stabilizowanych osadów. Cały proces stabilizacji prowadzony był przez okres 38 dni. Osady do badań pobierane były dwa razy w tygodniu. Wykonywano badania suchej masy w 105°C oraz zawartości substancji organicznej w suchej masie osadu w 550°C. Ponadto wykonano oznaczenie BZT₅ przy pomocy zestawu OXI-Top oraz ChZT w cieczy nadosadowej metodą dwuchromianową, pochodzącej z osadów surowych oraz po stabilizacji. Układ do stabilizacji osadów pokazano na fotografii 1.



Fot. 1. Układ tlenowej stabilizacji osadów ściekowych
Phot. 1. Scheme of aerobic digestion

Do wyznaczenia stałej szybkości reakcji oraz rzędu reakcji wykorzystano metodę całkową. Polega ona na rozwiązaniu różniczkowych równań kinetycznych pierwszego oraz drugiego rzędu. Zakładając schemat zużycia substratu i tworzenia produktu jak na równaniu (1):



kinetyczną reakcję pierwszego rzędu można zapisać w następujący sposób:

$$r_1 = -\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot C \quad (2)$$

natomiast kinetyczną reakcję drugiego rzędu przedstawiałaby postać:

$$r_1 = -\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C^2 \quad (3)$$

Po rozwiązaniu powyższych równań różniczkowych w granicach od C - stężenie w dowolnym czasie [g/dm^3] do C_0 - stężenia początkowego [g/dm^3] oraz czasu w granicach od t [d] w dowolnym momencie do czasu początkowego $t=0$ [d] otrzymujemy następujące równanie dla reakcji pierwszego rzędu:

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

oraz dla reakcji drugiego rzędu:

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

Wykres zależności $\ln \frac{C_0}{C}$ od czasu stabilizacji dla reakcji pierwszego rzędu

oraz $\frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$ od czasu stabilizacji dla reakcji drugiego rzędu tworzy prostą, współczynnik kierunkowy prostej stanowić będzie szukaną wartość stałej szybkości reakcji odpowiednio k_1 , dla reakcji pierwszego rzędu oraz k_2 dla reakcji drugiego rzędu [Więckowska-Bryłka 2007, Pigoń i Róziewicz 2005].

Zgodnie z danymi literaturowymi tlenowa stabilizacja osadów ściekowych przebiega zgodnie z reakcją pierwszego rzędu [Podedworna i Umiejewska 2008], a stała szybkości reakcji k_b wyznaczana jest na podstawie wykresu zależności $\log \frac{C}{C_0}$ od czasu stabilizacji t [d], gdzie C i C_0 jak we wzorach (4)

i (5). Współczynnik nachylenia prostej wynosi k_b' , natomiast $k_b = 2,303 \cdot k_b'$. Co w konsekwencji daje taki sam wynik, jak dla metody opisanej powyżej. Pomimo powszechnego użycia równań pierwszarzędowych do wyznaczania stałej szybkości reakcji, prowadzone są poszukiwania równań innych rzędów, które dla niektórych osadów mogą lepiej opisywać proces. Podobne rozważania prowadzone są na temat przemian BZT₅. Przyjmuje się, że zachodzą one zgodnie z reakcjami pierwszego rzędu, a jednak dla niektórych przypadków procesy te opisywane są lepiej reakcjami innych rzędów [Hewitt i inni 1979]

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWNIENIE

Charakterystykę osadów w trakcie stabilizacji podano w tabeli 1. Charakterystykę cieczy nadosadowej z osadów surowych oraz po zakończeniu procesu podano w tabeli 2. Na rysunku 1 przedstawiono interpretację graficzną uzyskanych wyników substancji organicznej oraz mineralnej w suchej masie.

Spadek zawartości suchej masy organicznej osadu obserwowano przez pierwsze 17 dni, po tym czasie nastąpił wzrost substancji organicznej, który miał swoją kulminację w dniu 31 a następnie ponownie spadek do zawartości rzędu 58,51% s.m. Jednakże, już po 17 dniach trwania procesu redukcja substancji organicznej w suchej masie wyniosła 41,1% (z 5,28 g/dm³ do

3,11 g/dm³). Biorąc pod uwagę, że za granicę tlenowej stabilizacji przyjmuje się redukcję zawartości substancji organicznej na poziomie 38-40 % (Podedworna i Umiejewska 2008), osad ściekowy można uznać za ustabilizowany po 17 dniach trwania procesu. W cieczy nadosadowej zaobserwowano wzrost ChZT po stabilizacji w stosunku do początku procesu o 36%, natomiast BZT₅ zmniejszyło się o 55%. Może być to związane ze zmniejszeniem zawartości substancji łatwo rozkładalnych w cieczy nadosadowej.

Otrzymane wyniki badań korelują z wynikami literaturowymi. Okutman [2010] prowadził badania nad tlenową stabilizacją osadu pobranego z komunalnej oczyszczalni ścieków działającej metodą osadu czynnego w temperaturze 20°C. Podobnie największy procent redukcji substancji organicznej w suchej masie uzyskał po 18 dniach trwania procesu. Ubytek substancji organicznej w suchej masie po tym czasie wynosił 31% i nie zmienił się w znaczący sposób przez dalszy czas trwania eksperymentu. Podobne wyniki uzyskano także w badaniach prowadzonych przez Bernarda i Graya [2000]. Prowadzono tlenową stabilizację osadów pochodzących z komunalnej oczyszczalni ścieków działającej metodą osadu czynnego z biologicznym usuwaniem fosforu. Temperatura procesu wahała się w granicach 16,5-20°C. Cały proces prowadzono przez 35 dni. Jednakże już po 14 dniach prowadzenia eksperymentu zaobserwowano ubytek substancji organicznej na poziomie 22-47%.

Tab. 1. Charakterystyka osadów w trakcie tlenowej stabilizacji w 16 °C

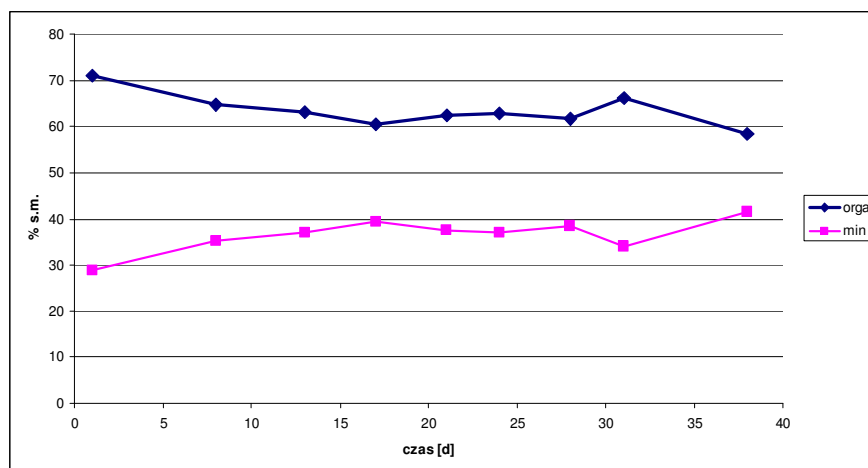
Tab. 1. Characteristic of sewage sludge while aerobic digestion at 16 °C

Dzień (Day)	Sucha masa (Dry mass) %	Uwodnienie (Water content) %	Substancje mineralne (Mineral kontent)		Substancje organiczne (Organic master)	
			% s.m.	g/dm ³	% s.m.	g/dm ³
1	0,75	99,25	28,91	2,15	71,09	5,28
8	0,58	99,42	35,16	2,00	64,84	3,69
13	0,48	99,52	36,98	1,84	63,02	3,16
17	0,53	99,47	39,36	2,02	60,64	3,11
21	0,56	99,44	37,57	2,06	62,43	3,43
24	0,55	99,45	37,13	2,0	62,87	3,39
28	0,52	99,47	38,40	1,98	61,60	3,17
31	0,50	99,50	33,91	1,65	66,09	3,22
38	0,47	99,53	41,49	1,90	58,51	2,68

Tab. 2. Charakterystyka cieczy nadosadowej

Tab. 2. Characteristic of supernatant

Parametr (Parameter)	Jednostka (Unit)	Ciecz nadosadowa (Supernatant)	
		Osad surowy (Raw sludge)	Osad ustabilizowany (Stabilized sludge)
		Osad surowy	Osad ustabilizowany
BZT ₅	mgO ₂ /dm ³	19,8	9,0
ChZT	mgO ₂ /dm ³	176,4	277,2



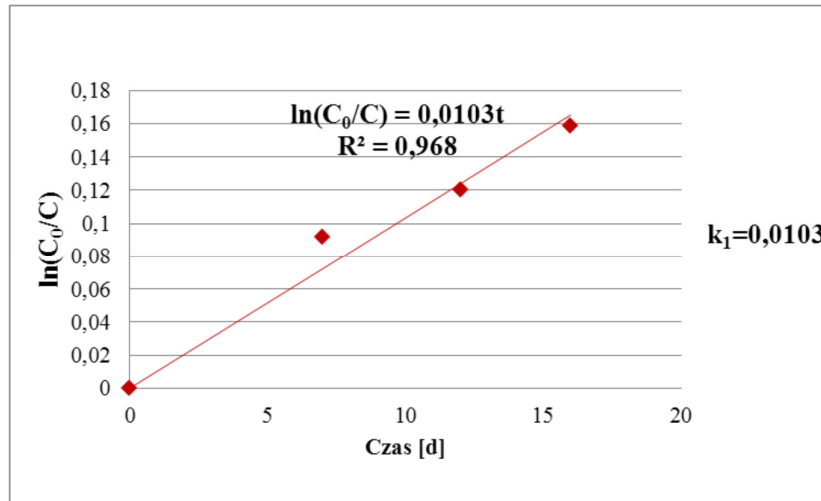
Rys. 1 Zawartość substancji organicznych i mineralnych w osadzie ściekowym stabilizowanym tlenowo

Fig. 1 Content of organic matter and mineral matter in aerobic digestion of sewage sludges

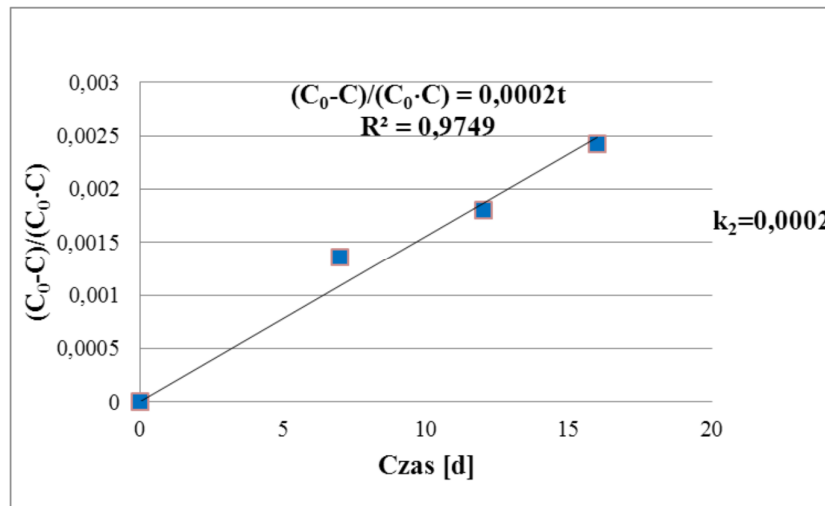
Drugim etapem badań było wyznaczenie rzędu procesu oraz wyznaczenie stałej szybkości reakcji rozkładu substancji. Do obliczeń wykorzystano dane z pierwszych 17 dni, w których to zaobserwowano spadek zawartości substancji organicznej w stabilizowanym osadzie ściekowym. Po wstawieniu danych stężeń substancji organicznej otrzymanych w toku prowadzenia eksperymentu do równań (4) i (5) otrzymano wykresy przedstawione na rys. 2 i rys. 3.

Na podstawie uzyskanego wykresu wynika, że obie reakcje, zarówno pierwszego i drugiego rzędu dobrze opisują punkty pomiarowe, trudno jednoznacznie stwierdzić rzędowość reakcji rozkładu substancji organicznej w osadach ściekowych, ze względu na zbyt małą ilość punktów pomiarowych. Dla reakcji

pierwszego rzędu stała szybkości reakcji wynosi $0,0103 \text{ d}^{-1}$, natomiast dla reakcji drugiego rzędu $0,0002 \text{ d}^{-1}$.



Rys. 2. Graficzna interpretacja równania I rzędu dla badanych osadów
Fig. 3. Diagrammatic interpretation of the first order reaction
for sewage sludge under investigation



Rys. 2. Graficzna interpretacja równania II rzędu dla badanych osadów
Fig. 3. Diagrammatic interpretation of the second order reaction
for sewage sludge under investigation

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Osady ściekowe są odpadem niebezpiecznym, który wymaga unieszkodliwienia. Proces tlenowej stabilizacji osadów w temperaturze otoczenia jest jedną z metod stosowanych w Polsce dla małych i średnich oczyszczalni ścieków.

Podczas stabilizacji osadów dochodzi do zmniejszenia stężenia związków organicznych zawartych w osadach ściekowych, a za granicę stabilizacji przyjmuje się ubytek związków organicznych na poziomie 38-40%. Ma to odzwierciedlenie w przeprowadzonych badaniach nad tlenową stabilizacją osadów ściekowych pochodzących z bytowej oczyszczalni ścieków. Dla procesu prowadzonego w temperaturze 16°C czasem wystarczającym do redukcji substancji organicznej na poziomie 41,1% było 17 dni. Do tego czasu obserwowano spadek zawartości substancji organicznej w stabilizowanych osadach, następnie po tym czasie zaobserwowano wzrost stężenia tego parametru.

Wyznaczono także rzędowość reakcji rozkładu związków organicznych. Określono, że obie reakcje dobrze opisują punkty pomiarowe. Dla reakcji pierwszego rzędu stała szybkości tej reakcji wynosi 0,0103 d⁻¹, natomiast w przypadku reakcji drugiego rzędu stała ta wynosi 0,0002 d⁻¹. Trudno jednoznacznie stwierdzić, że rozkład substancji organicznej zachodzi zgodnie z reakcją pierwszego rzędu.

LITERATURA

1. BERNARD S., GRAY N.F., 2000. Aerobic digestion of pharmaceutical and domestic wastewater sludges at ambient temperature. *Wat. Res.* 34: 725-734
2. BIEN J.; WYSTALSKA K., 2005. Gospodarka osadami ściekowymi w krajowym programie oczyszczania ścieków komunalnych. Instytut Inżynierii Środowiska. Materiały konferencyjne Zintegrowane, inteligentne systemy wykorzystania energii odnawialnej.
3. GRACZYK M., 1984. Kryteria stabilizacji stężonych ścieków i osadów ściekowych. *Ochrona Środowiska* 2, 25-33.
4. HEIDRICH Z.; WITKOWSKI A., 2005. Urządzenia do oczyszczania ścieków. Projektowanie. Przykłady obliczeń. Wydawnictwo „Seidel-Przywecki” Sp. z o.o.; ss. 320.
5. HEWITT J.; HUNTER J.V.; LOCKWOOD D., 1979. A multiorder approach to BOD kinetics. *Water Research* Vol. 13, 325-329.
6. KAZIMIERCZAK M. 2012. Sewage sludge stabilization indicators in aerobic digestion – review. *Annals of Warsaw University of Life Sciences - SGGW. Land Reclamation.* Volume 44, Issue 2, 101-109.
7. OKUTMAN TAS D. 2010. Respirometric assessment of aerobic sludge stabilization. *Bioresource Technology* 101, 2592-2599.

8. PIGOŃ K.; RÓZIEWICZ Z., 2005. Chemia fizyczna. Podstawy fenomenologiczne. Część pierwsza. Wydawnictwo Naukowe PWN; ss. 640.
9. PODEDWORNA J.; UMIEJEWSKA K., 2008. Technologie osadów ściekowych. Oficyna Wydawnicza PW; ss. 228.
10. ROMAN M., 1986. Kanalizacja. Oczyszczanie ścieków. Tom 2. Wydawnictwo Arkady; ss. 453.
11. SADECKA Z., 2002. Energooszczędne modyfikacje metod przeróbki osadów ściekowych. Ochrona środowiska 86, 3, 27-30.
12. WIĘCKOWSKA-BRYŁKA. E; BRYŁKA J.; STĘPNIAK S.; BORTNOWSKA-BAREŁA B., 2007. Eksperymentalna chemia fizyczna. Wydawnictwo SGGW; ss. 415.

THE STUDY ON AEROBIC DECOMPOSITION OF ORGANIC MATERIAL IN THE STABILIZED SEWAGE SLUDGES

S u m m a r y

Sewage sludgs originates in the process of wastewater treatment and it is a waste, which contains organic master. Organic matter has an ability to putrefaction. Aerobic digestion is one of the proces of stabilization of his sludge. In this paper carried out an investigation on loss of organic master during aerobic digestion. The order of reaction and constannt of chemical reaction rate was designated.

Key words: aerobic digestion of sewage sludge, loss of organic matter