

Jakub DREWNOWSKI*

MODELOWANIE MATEMATYCZNE HYDROLIZY SUBSTRATU WOLNOROZKŁADALNEGO NA PRZYKŁADZIE BADAŃ KINETYKI PROCESÓW BIOCHEMICZNYCH OSADU CZYNNEGO Z OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W GDAŃSKU

Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu substratu wolnorozkładalnego (X_S) w postaci związków koloidalnych i zawiesinowych na kinetykę wybranych procesów biochemicznych, zachodzących w komorach osadu czynnego (tj. denitryfikacja, anoksydacyjny/tlenowy pobór fosforanów i pobór tlenu), opierając się na badaniach prowadzonych w komunalnej oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku. Wyniki badań laboratoryjnych i pomiarów terenowych w powyższej oczyszczalni zostały następnie wykorzystane do zweryfikowania mechanizmu procesu hydrolizy związków X_S w modelu ASM2d oraz opracowania zmodyfikowanej wersji tego modelu opartej o tzw. koncepcję „dwustopniowej” hydrolizy.

1. WSTĘP

Nowoczesne układy z biologicznym usuwaniem związków biogenych, wymagają zapewnienia odpowiedniej ilości organicznych związków rozkładalnych, w celu utrzymania prawidłowych warunków przebiegu jednostkowych procesów biochemicznych w komorze osadu czynnego, takich jak denitryfikacja czy podwyższona biologiczna defosfatacja [2]. Związki organiczne występujące w ściekach dopływających do oczyszczalni, oprócz podziału uwzględniającego ich stan fizyczny (tzn. związki rozpuszczone, koloidalne czy zawiesinowe), można podzielić również ze względu na szybkość biodegradacji. Związki nierozkładalne (nie biorące udziału w procesach biologicznego oczyszczania ścieków) oraz rozkładalne (łatworozkładalne, S_S i wolnorozkładalne, X_S), które odgrywają istotną rolę w przebiegu procesów

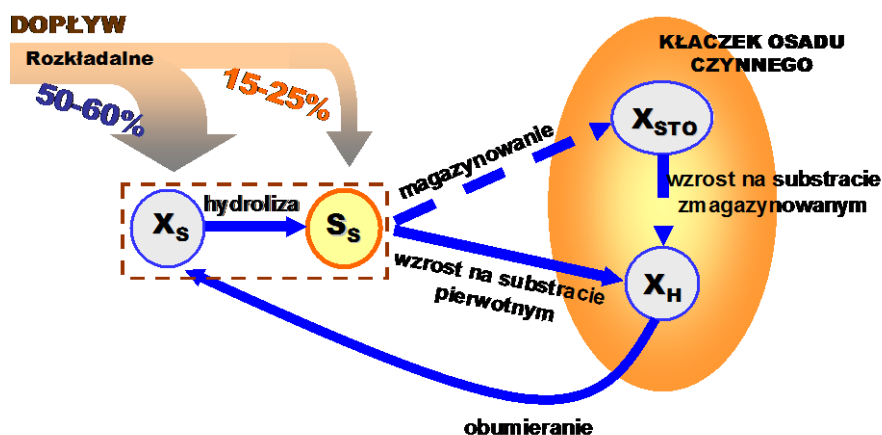
* Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Katedra Inżynierii Sanitarnej, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, jdrewnow@pg.gda.pl.

biochemicznych, zachodzących w komorach osadu czynnego. Wpływ związków łatworozkładalnych, do których należą m.in. lotne kwasy tłuszczowe (LKT), glukoza, etanol i metanol, jest dość dobrze poznany, natomiast wciąż niewiele wiadomo na temat wpływu frakcji wolnorozkładalnej. Wprawdzie frakcja X_S została zdefiniowana w modelu Dolda i in. [5] jednak dopiero znacznie później stało się oczywiste, że obejmuje ona szeroki zakres związków rozpuszczonych, koloidalnych i zawieszinowych [20]. Wspólną cechą związków X_S jest to, że nie mogą być one bezpośrednio metabolizowane przez mikroorganizmy. Dlatego też, związki te są rozkładane przy udziale skomplikowanych reakcji określanych ogólnie jako proces hydrolizy, które przebiegają przy udziale enzymów zewnątrzkomórkowych, wewnątrz kłaczków osadu czynnego [6]. Dopiero wówczas produkty hydrolizy, mogą być transportowane do komórek oraz wykorzystywane do przebiegu metabolizmu wewnątrzkomórkowego [29].

Pomocnym narzędziem do oceny wpływu procesu hydrolizy związków organicznych koloidalnych i zawieszinowych X_S są modele matematyczne osadu czynnego (z ang. ASM). Wśród publikacji naukowych można znaleźć szereg przykładów zastosowania modeli matematycznych do badań nad wpływem różnych związków organicznych w procesach oczyszczania ścieków. Zastosowanie takich modeli dla systemów zintegrowanego usuwania związków biogenych wymaga określenia frakcji ChZT w zależności od ich podatności na biodegradację oraz wyznaczenia wartości współczynników kinetycznych i stechiometrycznych w wybranym modelu. Dokonując przeglądu metod pomiarów frakcji wolnorozkładalnej w ściekach oraz jej modelowania, można zauważyć, że w początkowych modelach procesu oczyszczania ścieków, pojęcie „hydrolizy”, było rozumiane jedynie jako przemiana substratu wolnorozkładalnego w formę łatworozkładalną [6, 8]. W rzeczywistości proces hydrolizy uwzględnia wszystkie mechanizmy, które dotyczą podziału złożonych związków organicznych za pomocą enzymów zewnątrzkomórkowych i ich przekształcenia do prostszych związków. Identyfikacja i opis tych procesów nie jest możliwy, dlatego też są one zebrane w wygodny sposób jako jeden mechanizm hydrolizy [11]. Stopień hydrolizy jest stosowany do wyrażania skumulowanych efektów innych kompleksowych reakcji. Począwszy od fizycznego pobierania i adsorpcji, przez okres magazynowania związków organicznych, aż do biochemicznego ich utleniania i syntezy [23].

Dotychczasowy stan wiedzy wskazuje na to, że szybkość hydrolizy jest zróżnicowana także w zależności od rodzaju akceptorów elektronów dostępnych w środowisku. Henze i Mladenovski [7] zaobserwowali największą szybkość hydrolizy w warunkach beztlenowych, która znacznie obniżała się kolejno w warunkach tlenowych i anoksydacyjnych. Morgenroth i in. [19] stwierdzili, że inne złożone reakcje, takie jak rozkład chemiczny i procesy transportu masy, powinny być również brane pod uwagę przy ocenie szybkości hydrolizy. Najnowsze badania prowadzone w tym kierunku wskazują, że proces hydrolizy jest wolniejszy niż heterotroficzny wzrost i zazwyczaj staje się etapem ograniczającym szybkość biodegradacji związków organicznych.

Dodatkowym elementem jaki należy uwzględnić w modelu jest temperatura, ważna ze względu na fakt, iż wpływa na aktywność enzymatyczną mikroorganizmów [12]. Należy jednak pamiętać, że w zależności od zastosowanego modelu procesu osadu czynnego, przebieg dalszych przemian substratu łatworozkładalnego (S_S) może być różny [9]. W ASM1 następuje bezpośredni wzrost na substracie pierwotnym (S_S), biomasy żywych bakterii (X_H), które następnie obumierają, tworząc ponownie substrat wolnorozkładalny (X_S). Natomiast w ASM3 wzrost nowej biomasy jest poprzedzony etapem magazynowania S_S , bez uwzględniania produkcji X_S z rozkładu obumarłej biomasy bakterii (rys. 1).



Rys. 1. Porównanie opisu mechanizmów procesu hydrolizy substratu X_S w obu modelach osadu czynnego ASM1 i ASM3 (strzałki z przerywanymi liniami prezentują różnice w obu modelach)

Istotny rozwój wiedzy w zakresie procesów usuwania związków biogenych przyczynił się do opracowania kilku kompleksowych modeli procesu osadu czynnego (oprócz w/w także ASM2 i ASM2d). Model osadu czynnego ASM2 stanowi rozszerzenie ASM1, tzn. oprócz modelowania procesów usuwania związków organicznych i azotu dodatkowo został uwzględniony proces usuwania fosforu na drodze biologicznej i chemicznej. W efekcie dalszych badań powstały modyfikacje obu modeli, tzw. ASM2d i ASM3, które z kolei są ostatnio szeroko wykorzystywane w programach symulacyjnych, służących m.in. do projektowania i optymalizacji pracy oczyszczalni ścieków. Według Orhona i in. [21] modele osadu czynnego, uwzględniające usuwanie związków organicznych i biogenych, obejmują kinetykę procesu hydrolizy z substratem X_S jako składnikiem modelu. W fachowej literaturze istnieje wiele równań opisujących proces hydrolizy. Są to równania począwszy od najprostszych (0 czy I rzędu) do bardziej skomplikowanych zawierających wielocłonowe równania Monoda.

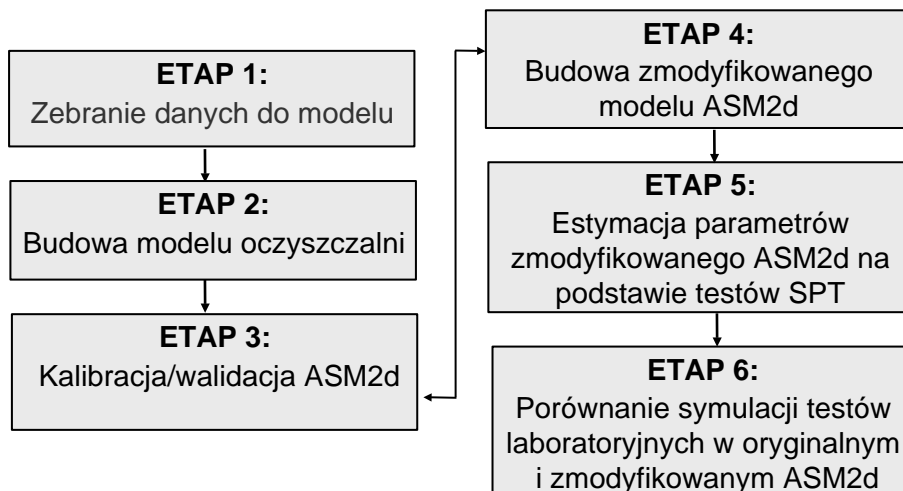
Celem niniejszej pracy było określenie wpływu substratu wolnorozkładalnego X_S (w postaci związków koloidalnych i zawiesinowych) na kinetykę wybranych procesów

sów biochemicznych, zachodzących w komorach osadu czynnego (tj. denitryfikacja, anoksydacyjny/tlenowy pobór fosforanów i pobór tlenu), opierając się na badaniach prowadzonych w komunalnej oczyszczalni ścieków (OŚ) „Wschód” w Gdańsku. Wyniki badań laboratoryjnych i pomiarów terenowych w powyższej oczyszczalni zostały następnie wykorzystane do zweryfikowania mechanizmu procesu hydrolizy związków X_S w modelu ASM2d oraz opracowania zmodyfikowanej wersji tego modelu opartej o tzw. hipotezę „Dual Hydrolysis” na podstawie publikacji zaprezentowanej przez Orhona i in. [22].

2. METODYKA BADAŃ

Oczyszczalnia ścieków „Wschód” w Gdańsku jest największym obiektem znajdującym się w rejonie Morza Bałtyckiego. Po zakończonej w latach 1998-1999 kompleksowej modernizacji, część biologiczna obejmuje sześć równoległych bioreaktorów działających w tzw. zmodyfikowanym systemie University of Cape Town (MUCT) oraz dwanaście radialnych osadników wtórnych. Oczyszczone ścieki są bezpośrednio odprowadzane do Zatoki Gdańskiej poprzez rurociąg ułożony na dnie morza, co pozwala na ich odpowiednie wymieszanie z wodami Bałtyku, w znacznej odległości od przybrzeżnych kąpielisk nadmorskich. Oczyszczaniu podlegają ścieki z miasta Gdańsk i jego okolic (około 570000 mieszkańców). Średnia dobowa ilość dopływających ścieków wynosi około 95000 m³/d, a ładunek zanieczyszczeń odpowiada około 700000 RLM. W ciągu ostatnich lat średnie roczne stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych utrzymywały się na poziomie 10–11 g N/m³ [2]. Stąd w latach 2009-2012 została przeprowadzona kolejna modernizacja oczyszczalni w zakresie dostosowania parametrów oczyszczania ścieków do obowiązujących wymogów usuwania związków biogenych.

Doświadczenia z użyciem osadu czynnego oraz ścieków oczyszczonych mechanicznie bez podczyszczania i po koagulacji-flokulacji (c-f) wykonano w laboratorium Politechniki Gdańskiej między grudniem 2007 roku a czerwcem 2009 roku. Wykonano trzy serie badawcze (wraz z powtórzeniem) w temperaturach zbliżonych do panujących w komorach osadu czynnego OŚ „Wschód” w Gdańsku (około 12–14°C w okresie zimowym, 15–17°C w wiosennym oraz 19–20°C w letnim). Ocenę zdolności predykcyjnych modelu ASM2d oraz jego zmodyfikowanej wersji przeprowadzono w oparciu o wyniki badań laboratoryjnych i pomiary terenowe na bioreaktorze MUCT oczyszczalni w Gdańsku zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat przedstawiający procedurę badawczą oceny zdolności predykcyjnych modelu ASM2d i jego modyfikacji w oparciu o wyniki badań laboratoryjnych i pomiary terenowe w bioreaktorze MUCT oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku

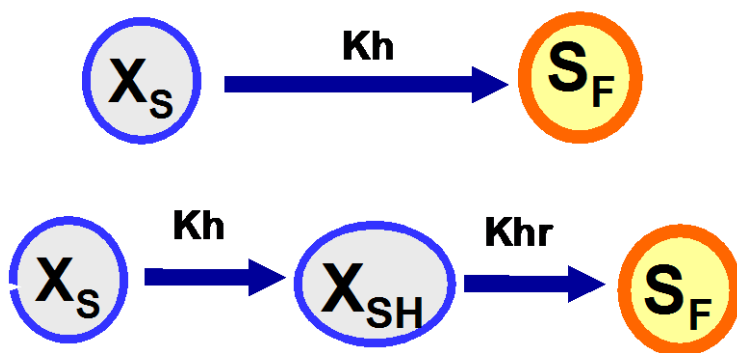
2.1. BADANIA LABORATORYJNE

Do pomiarów szybkości wybranych procesów biochemicznych zastosowano zestaw doświadczalny, składający się z dwóch równoległych reaktorów nieprzepływowych o pojemności 4 dm³ każdy, sterownika programowalnego oraz komputera. Każdy z reaktorów wyposażony był w systemy regulacji temperatury i pomiaru stężenia tlenu rozpuszczonego, a także w sondy do pomiaru pH i potencjału redox. Podczas jednego cyklu pracy reaktora laboratoryjnego, który odzwierciedla konfigurację wielofazowej komory osadu czynnego (faza beztlenowa, anoksydacyjna i/lub tlenowa) możliwy był pomiar on-line i zapis danych podczas wybranych testów procesów biochemicznych. Z uwagi na brak metody, umożliwiającej bezpośrednio wyznaczenie stężenia substratu wolnorozkładalnego w ściekach, została opracowana i wdrożona procedura oparta na prowadzeniu pomiarów równoległe w dwóch reaktorach nieprzepływowych (R1 i R2). W tym celu wykorzystano osad czynny, pochodzący ze stopnia biologicznego oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku oraz ścieki po oczyszczeniu mechanicznym bez podczyszczania (R1 – zawierający wszystkie frakcje ChZT) oraz po koagulacji i flokulacji (R2 – wyłącznie frakcje rozpuszczone bez X_S). Przygotowanie ścieków w R2 odbyło się zgodnie z metodą Mamaisa i in. [16] (zwaną też “metodą koagulacyjną”), która zakłada strącenie koloidów za pomocą Zn(OH)₂ przy pH = 10,5 uzyskując w roztworze rzeczywistą frakcję rozpuszczoną ChZT_{rozp}. Na podstawie

porównania szybkości procesów w obu reaktorach możliwa była ocena wpływu X_S na szybkości następujących procesów biochemicznych: denitryfikacji (SDN), poboru tlenu (SPT), uwalniania fosforanów (SUP) w fazie beztlenowej i poboru fosforanów w fazie anoksycznej/tlenowej ($SPP_{ANOX/AER}$). Dokładny opis metodyki badań został przedstawiony we wcześniejszych publikacjach m.in. [2-4].

2.2. MODELOWANIE MATEMATYCZNE I SYMULACJE KOMPUTEROWE

Do obliczeń symulacyjnych wykorzystano program komputerowy GPS-X ver. 5.0.2 (Hydromantis, Kanada) [10]. W tym celu oryginalny ASM2d został najpierw skalibrowany, a następnie zweryfikowany na podstawie wyników badań laboratoryjnych (okres letni) oraz 96-godzinnych ciągłych pomiarów terenowych przeprowadzonych w pełnej skali na bioreaktorze MUCT oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku. Dokładny opis procedury badawczej został przedstawiony we wcześniejszej publikacji [28]. Zmodyfikowany model ASM2d został wdrożony w programie GPS-X za pomocą specjalnego modułu o nazwie „Model Developer”. Porównanie opisu mechanizmów w tzw. „1 i 2 stopniowej koncepcji” procesu hydrolizy substratu X_S za pomocą oryginalnego modelu osadu czynnego ASM2d i jego modyfikacji przedstawia rysunek 3.



Rys. 3. Porównanie opisu mechanizmów w tzw. „1 i 2 stopniowej koncepcji” procesu hydrolizy substratu X_S w oryginalnym modelu ASM2d i jego modyfikacji uwzględniającej nową zmienną X_{SH}

Na podstawie koncepcji, uwzględniającej tzw. „dwustopniową” hydrolizę w warunkach beztlenowych, anoksycznych i tlenowych, opracowany został nowy model osadu czynnego jako modyfikacja modelu ASM2d. Nowy model uwzględnia jedną nową zmienną (X_{SH}) oraz trzy nowe procesy, tj. hydrolizę X_{SH} w warunkach beztlenowych, anoksycznych i tlenowych. Frakcja X_{SH} została zdefiniowana jako tzw. „po-

średnia forma hydrolizy” i umieszczona w zmodyfikowanym modelu ASM2d zgodnie z przedstawionymi zapisem macierzowym w tabeli 1.

Tabela 1. Porównanie wybranych współczynników stechiometrycznych oraz parametrów kinetycznych szybkości procesów biochemicznych w oryginalnym i zmodyfikowanym modelu ASM2d uwzględniając nową zmienną X_{SH} w warunkach tlenowej, anoksydacyjnej i beztlenowej hydrolizy [3]

Proces	Parametr	S_F	S_{NH4}	S_{PO4}	S_I	S_{ALK}	X_{SH}	X_S
Tlenowa hydroliza X_S, X_{SH}		$-, 1-f_{SI}$	$V_{1,NH4}, V_{22,NH4}$	$V_{1,PO4}, V_{22,PO4}$	$-, f_{SI}$	$V_{1,ALK}, V_{22,ALK}$	$1, -1$	$-1, -$
Anoksydacyjna hydroliza X_S, X_{SH}		$-, 1-f_{SI}$	$V_{2,NH4}, V_{23,NH4}$	$V_{2,PO4}, V_{23,PO4}$	$-, f_{SI}$	$V_{2,ALK}, V_{23,ALK}$	$1, -1$	$-1, -$
Beztlenowa hydroliza X_S, X_{SH}		$-, 1-f_{SI}$	$V_{3,NH4}, V_{24,NH4}$	$V_{3,PO4}, V_{24,PO4}$	$-, f_{SI}$	$V_{3,ALK}, V_{24,ALK}$	$1, -1$	$-1, -$
Proces	Szybkości procesów biochemicznych							
Tlenowa hydroliza X_S, X_{SH}	$k_{hyd} \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} X_H, k_{hydr} \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \frac{X_{SH}/X_H}{K_{Xr} + X_{SH}/X_H} X_H$							
Anoksydacyjna hydroliza X_S, X_{SH}	$k_{hyd} \eta_{NO3} \frac{K_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} X_H, k_{hydr} \eta_{NO3} \frac{K_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \frac{X_{SH}/X_H}{K_{Xr} + X_{SH}/X_H} X_H$							
Beztlenowa hydroliza X_S, X_{SH}	$k_{hyd} \eta^e \frac{K_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \frac{K_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} X_H, k_{hydr} \eta^e \frac{K_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \frac{K_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \frac{X_{SH}/X_H}{K_{Xr} + X_{SH}/X_H} X_H$							

2.3. METODY ANALITYCZNE

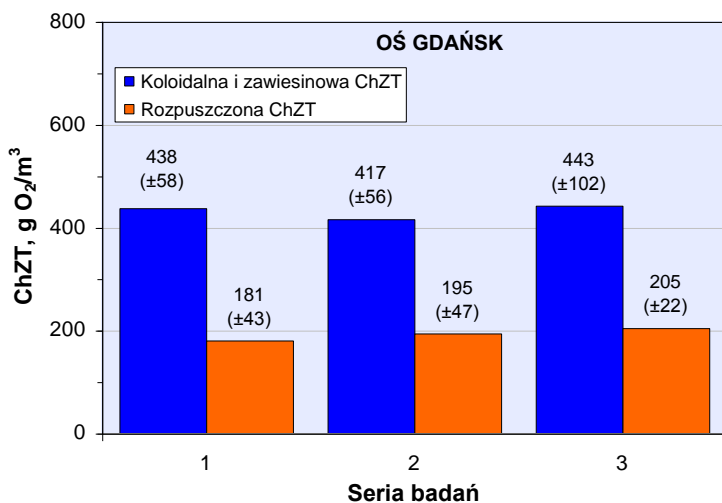
Zawiesina ogólna i organiczna była mierzona metodą grawimetryczną według Polskich Norm (PN-72/C-04559). $ChZT$, PO_4-P , NO_3-N , NH_4-N oznaczano metodą testów kuwetowych na spektrofotometrze Xion 500 (Hach Lange GmbH, Niemcy). Zastosowane w pracach badawczych procedury analityczne, zaadaptowane przez firmę Hach Lange GmbH, bazowały na metodach standardowych APHA [1].

3. REZULTATY I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

3.1. BADANIA LABORATORYJNE

W oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku, w średniodobowej próbce ścieków po oczyszczeniu mechanicznym, frakcja rozpuszczona stanowiła 19–39% całkowitego ChZT. Średnia wartość całkowitego ChZT wynosiła $627 (\pm 81)$ g ChZT/m³, w tym frakcje rozpuszczone ChZT = $194 (\pm 38)$ g ChZT/m³ oraz nierozpuszczone (koloidalne i zawiesinowe) ChZT = $433 (\pm 73)$ g ChZT/m³ dla 3 serii badawczych wykonanych w okresie zimowym, wiosennym i letnim (rys. 3). Dla porównania, średnie wartości całkowitego ChZT oraz frakcji rozpuszczonych z rutynowych analiz w oczyszczalni „Wschód” nieznacznie odbiegały od powyższych wartości, tj. 594 i 172 g ChZT/m³ (za 2007 rok) oraz 715 i 192 g COD/m³ (za 2008 rok).

Oszacowano, na podstawie badań charakterystyki ścieków, że stosunek frakcji ($S_S/(S_S + X_S)$) oczyszczalni ścieków „Wschód” wyniósł 0,32–0,40 i mieścił się w zakresie danych literaturowych 0,3–0,5 [25]. Ponadto Pagilla i in. [24] opublikowali wyniki wartości ChZT w ściekach po filtracji na sączkach o różnej wielkości porów. Dominująca część związków organicznych była usuwana na sączkach o wielkości porów $> 1,2 \mu\text{m}$, co stanowiło odpowiednio 67% całkowitego ChZT dla OŚ „Wschód” w Gdańsku.



Rys. 4. Wartości średnie (\pm standardowe odchylenie) frakcji ChZT w ściekach oczyszczonych mechanicznie wyznaczone metodą Mamaisa i in. [16] dla poszczególnych serii badawczych

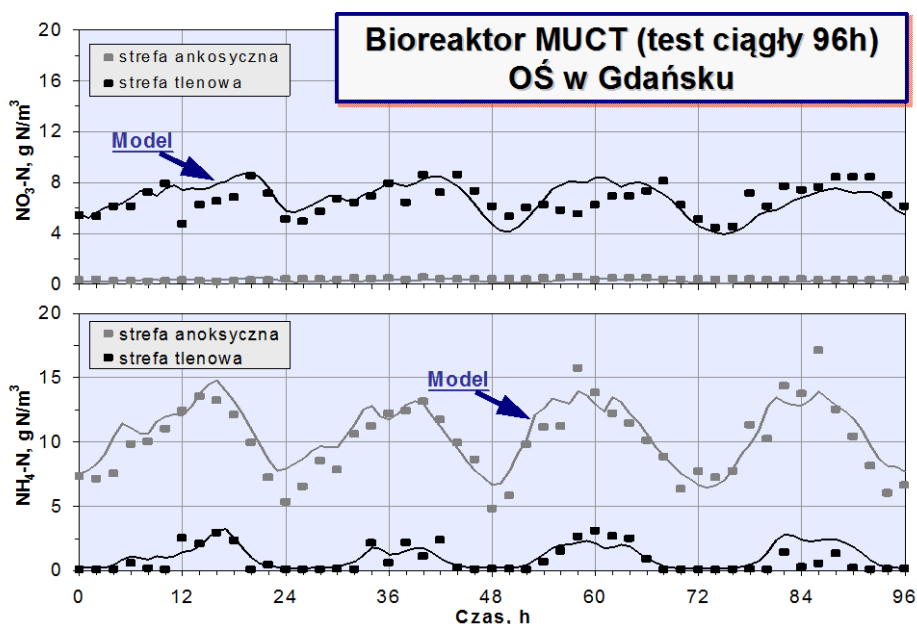
Dotychczas wykonane badania dla OŚ „Wschód” w Gdańsku potwierdzają, że koidalne i zawieszinowe związki organiczne występują w znacznych ilościach w ściekach komunalnych dopływających do oczyszczalni i mogą odgrywać istotną rolę w zwiększeniu efektywności usuwania związków biogenych metodą osadu czynnego. Na rysunku 6 a-c przedstawiono przykładowe zmienności parametrów jakości ścieków w trakcie przeprowadzonych testów laboratoryjnych SDN, SPT, SUP i/lub $SPP_{ANOX/AER}$. W trakcie pomiarów szybkości denitryfikacji w reaktorze 1, zaobserwowano dwie fazy procesu, związane z wykorzystaniem dwóch frakcji organicznych (ChZT): łatwo- i wolnorozkładalnej. Szybkości procesu w pierwszej fazie (SDN1) mieściły się w zakresie 4,6–5,1 g N/(kg_{s.m.o}·h). Szybkości procesu w drugiej fazie (SDN2) były znacznie niższe i wahały się w granicach 1,6–1,7 g N/(kg_{s.m.o}·h). W reaktorze 2, mierzone wartości SDN były związane z wykorzystaniem frakcji rozpuszczonej (głównie łatwo rozkładalnej). W efekcie wartości SDN1 i SDN2 były znacznie niższe (nawet o 30–40%) w porównaniu z równoległe prowadzonymi pomiarami w reaktorze 1. Prezentowane w literaturze wartości SDN dla ścieków komunalnych w temperaturze 20 °C wahały się w granicach 1,0–5,0 g N/(kg_{s.m.o}·h). Na przykład, badania wykonane w ośmiu europejskich, komunalnych oczyszczalniach ścieków wykazały, że wartości SDN związane z wykorzystaniem frakcji łatwo rozkładalnej (SDN1) i wolno rozkładalnej (SDN2) w temperaturze ok. 20 °C wahały się odpowiednio w granicach 3,3–5,7 g N/(kg_{s.m.o}·h) i 1,6–3,6 g N/(kg_{s.m.o}·h). Wyniki badań laboratoryjnych OŚ w Gdańsku także mieściły się w tych granicach [2].

W pomiarach SUP z użyciem ścieków oczyszczonych mechanicznie (reaktor 1), maksymalne szybkości procesu wahały się w zakresie 8,4–10,8 g P/(kg_{s.m.o}·h). Dla wykonanych równoległe badań w reaktorze 2 zanotowano wartości SUP niższe średnio o 10%. Na szybkość uwalniania fosforanów w warunkach beztlenowych decydujący wpływ miała dostępność łatwo rozkładalnych związków organicznych. Uzyskane w trakcie badań wartości SUP są porównywalne z danymi literaturowymi (6–12,3 P/(kg_{s.m.o}·h)) dla różnych systemów biologicznego usuwania związków biogenych. Podczas fazy anoksydacyjnej stwierdzono, że wartości SDN i SPP_{ANOX} dla ścieków poddanych koagulacji i flokulacji (reaktor 2) były znacznie niższe (do 60%) w stosunku do wartości zanotowanych w reaktorze 1. Różnicę w szybkości procesu poboru fosforanów stwierdzono również dla fazy tlenowej. W reaktorze 1, wartości SPP_{AER} wahały się w zakresie 11,4–13,8 g P/(kg_{s.m.o}·h). W równoległe prowadzonych pomiarach w reaktorze 2, wartości SPP_{AER} były niższe średnio o 10–20 % dla badanej OŚ w Gdańsku. Otrzymane w trakcie badań wartości SPP_{AER} mieściły się w szerokim zakresie (2,2–30 g P/(kg_{s.m.o}·h)) podawanym w literaturze dla różnych systemów biologicznego usuwania związków biogenych. W trakcie testu SPP_{AER} przeprowadzono również pomiary szybkości poboru tlenu (SPT), które były niższe w reaktorze 2 średnio o 15 % w stosunku do wyników uzyskanych w reaktorze 1. Wyniki powyższych badań zostały szerzej omówione we wcześniejszych publikacjach m.in. [2–4].

3.2. MODELOWANIE MATEMATYCZNE I SYMULACJE KOMPUTEROWE

Pierwszy etap badań związanych z modelowaniem matematycznym obejmował kalibrację/weryfikację oryginalnego modelu ASM2d w warunkach dynamicznych, na podstawie wyników badań laboratoryjnych w reaktorze nieprzepływowym ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie (bez podczyszczania) oraz wyników 96-godzinnej sesji pomiarowej w bioreaktorze MUCT w oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku (rys. 4). W przypadku współczynników stechiometrycznych przyjęto wartości domyślne, za wyjątkiem współczynnika Y_H oraz współczynnika uwalniania polifosforanów na jednostkę zmagazynowanego PHA (Y_{PO_4}). Wartość Y_H równą 0,65 mg ChZT/mg ChZT wyznaczono eksperymentalnie na podstawie testów SPT wykonanych dla oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku. Natomiast wartość Y_{PO_4} równą 0,32 mg P/mg ChZT wyznaczono w oparciu o wcześniejsze pomiary beztlenowego uwalniania fosforanów m.in. [14, 26, 27]. Przyjęta wartość Y_{PO_4} różni się od wartości domyślnej w ASM2d wynoszącej 0,40 mg P/mg ChZT, ale mieści się w typowym zakresie wartości stosowanych w modelach osadu czynnego (0,3–0,43 mg P/mg ChZT) [13]. Proces nityfikacji został skalibrowany poprzez zmianę wartości trzech parametrów kinetycznych: stałej szybkości wzrostu bakterii nityfikacyjnych μ_A , stałej nasycenia $K_{NH_4,A}$ dla NH_4-N oraz stałej nasycenia $K_{PO_4,A}$ dla PO_4-P . Oszacowane wartości dla μ_A i $K_{NH_4,A}$ były wyższe od wartości domyślnych w ASM2d. Wyższe wartości $K_{NH_4,A}$ wynikają z ograniczenia dyfuzji powodowanej niską turbulencją i dużymi kłaczkami osadu czynnego [9]. W przypadku $K_{PO_4,A}$ wartość współczynnika została zmniejszona z 0,01 do 0,001 mg P/dm³. Zmniejszenie wartości $K_{PO_4,A}$ było konieczne, aby prognozować wyższe szybkości nityfikacji przy bardzo niskich stężeniach PO_4-P , które okresowo obserwowane są w strefie tlenowej bioreaktora w skali pełnotechnicznej [17]. Kalibracja procesu denityfikacji została przeprowadzona w oparciu o wyniki „konwencjonalnych” pomiarów SDN oraz wyniki pomiarów SDN w testach dwufazowych, zmieniając stałą szybkości tempa wzrostu heterotrofów (μ_H) i stałą szybkości hydrolizy (k_{hyd}). W testach dwufazowych proces denityfikacji skalibrowany został dodatkowo za pomocą współczynnika redukcji anoksygenicznego wzrostu PAO ($\eta_{NO_3,PAO} = 0,5$). Wartość tego współczynnika została zmniejszona w stosunku do wartości domyślnej (0,6). Uwalnianie fosforanów skalibrowano za pomocą pięciu parametrów: stałej szybkości magazynowania PHA q_{PHA} , stałej nasycenia dla PAO w odniesieniu do produktów fermentacji $K_{SA,PAO}$, stałej nasycenia dla PAO w odniesieniu do polifosforanów K_{PP} , współczynnika redukcji hydrolizy beztlenowej η_{re} oraz stałej nasycenia K_X dla ChZT w zawiesinie. Za wyjątkiem K_X , wartości tych współczynników zostały zmniejszone w porównaniu do wartości domyślnych w ASM2d. Pobór fosforanów został skalibrowany przy użyciu trzech parametrów: stałej szybkości magazynowania polifosforanów q_{PP} , współczynnika inhibicji magazynowania polifosforanów K_{IPP} oraz stałej nasycenia K_{PHA} dla PHA. Należy podkreślić, że zmienione wartości q_{PHA} i q_{PP} były znacznie wyższe niż wartości domyślne tych parametrów w ASM2d. Wartość

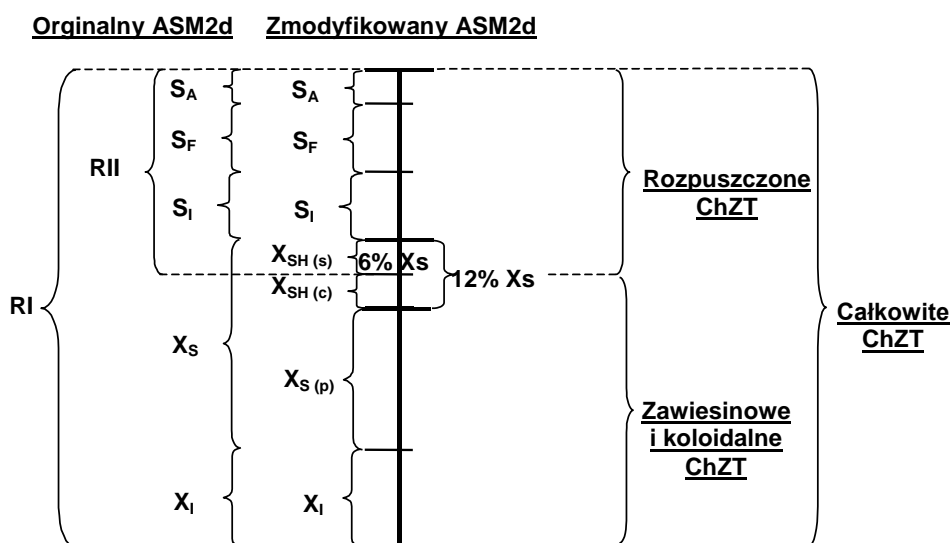
q_{PHA} wynosząca 6/d mieści się w zakresie wartości 6–8/d podawanych w literaturze [13]. W przypadku poboru fosforanów wyższa szybkość procesu, wynikająca z podwyższonej wartości q_{PP} , ograniczona została poprzez podniesienie wartości współczynnika inhibicji dla magazynowania fosforanów K_{IP} oraz stałej nasycenia K_{PHA} dla PHA. Podobnie jak w przypadku procesu nityfikacji, ograniczenie szybkości procesu poboru fosforanów powodowane bardzo niskim stężeniem $PO_4\text{-P}$ i $NH_4\text{-N}$ wyeliminowane zostało poprzez ustalenie wartości stałej nasycenia $K_{NH_4,PAO}$ dla $NH_4\text{-N}$ i $K_{PO_4,PAO}$ dla $PO_4\text{-P}$ odpowiednio na poziomie $0,01 \text{ mg N/dm}^3$ oraz $0,001 \text{ mg P/dm}^3$.



Rys. 5. Przykładowa symulacja komputerowa zdolności predykcyjnych modelu ASM2d w oparciu o wyniki pomiarów terenowych w bioreaktorze MUCT oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku [28]

Drugi etap badań związanych z modelowaniem obejmował opracowanie i wdrożenie nowego modelu (modyfikacji ASM2d) w pakiecie symulacyjnym GPS-X wersja 5.02 (Hydromantis, Kanada) [10]. Wyniki badań laboratoryjnych testów SPT ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie (bez podczyszczania) zostały wykorzystane do wykonania optymalizacji parametrów metodą simpleksu (Nelder-Mead) w zmodyfikowanym modelu ASM2d. Wyniki badań Mąkini i Czerwionki [15] posłużyły do oszacowania ilości nowego składnika X_{SH} w zmodyfikowanym modelu ASM2d. Opierając się na podziale frakcji ChZT, zaproponowanym przez Melcera i in. [18], ustalono średnią wartość frakcji koloidalnej/rozpuszczonej ($X_{SH(C/S)} = 12\% X_S$) dla testów SPT ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie (bez podczyszczania) zgodnie z rysunkiem 5.

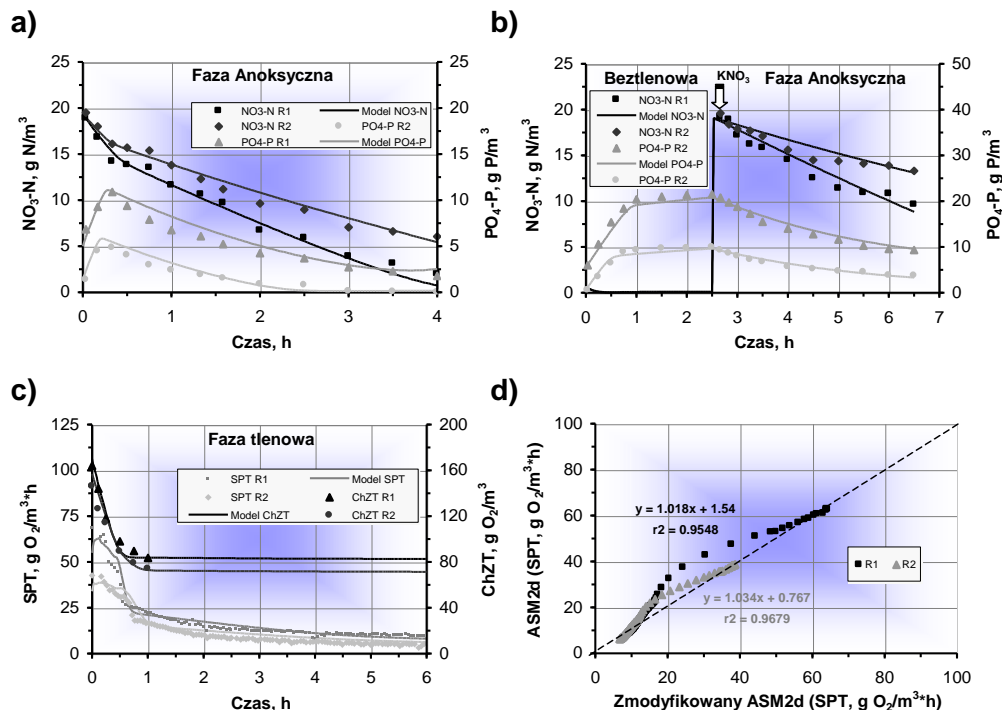
W zmodyfikowanym modelu, symulacje po zmianie trzech wybranych parametrów (z pięciu początkowych): stałej szybkości hydrolizy (k_{hyd}) dla X_S , stałej szybkości hydrolizy ($k_{hyd,r}$) dla X_{SH} , współczynnika saturacji hydrolizy (K_x) dla X_S najlepiej odwzorowywały wyniki badań empirycznych, generując najmniejszy błąd względny. Parametry te zostały automatycznie skalibrowane za pomocą modułu „Optimizer” w programie GPS-X dla pozostałych serii doświadczalnych (w okresie zimowym, letnim, wiosennym) wykonanych w oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku. Ostatecznie przyjęto średnie wartości trzech w/w parametrów kinetycznych. Z kolei dla pozostałych współczynników kinetycznych w nowym modelu (K_{xr} , $\eta_{NO_3,hyd,r}$) przyjęto wartości odpowiadające współczynnikom określonym przez oryginalny model ASM2d [3].



Rys. 6. Podział frakcji ChZT w oryginalnym i zmodyfikowanym ASM2d z uwzględnieniem nowej zmiennej X_{SH} w oparciu o koncepcję Orhona i in. [22]

Współczynniki stechiometryczne, Y_H i Y_{PAO} , zostały ustalone w oparciu o wyniki testów szybkości poboru tlenu. W przypadku próbki z podczyszczonymi ściekami metodą koagulacji-flokulacji, niezbędne było poszukiwanie wartości frakcji rozpuszczalnej. W celu jej dopasowania do wyznaczonych wcześniej współczynników kinetycznych i stechiometrycznych w zmodyfikowanym modelu ASM2d, wykonano symulacje dla testów SPT ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie. Ostatecznie średnia wartość $X_{SH(s)}$ wyniosła 6% frakcji X_S dla wszystkich przeprowadzonych serii testów (rys. 5). Następnie, dokonano porównania zdolności predykcyjnych oryginalnego i zmodyfikowanego modelu ASM2d dla porównania pozostałych testów SDN, SUP i anoksydacyjnego/tlenowego SPP. Na rysunku 6 a-d przedstawiono przykładowe

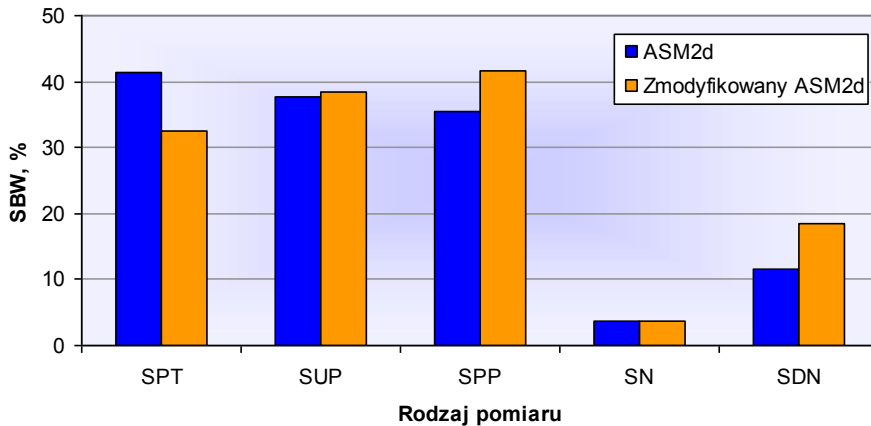
wyniki modelowania matematycznego testów laboratoryjnych SDN, SPT, SUP i SPP_{ANOX} oraz odchylenia między oryginalną a zmodyfikowaną wersją ASM2d względem SPT po optymalizacji wykonanych w programie GPS-X.



Rys. 7. Przykładowa symulacja komputerowa zdolności predykcyjnych modelu ASM2d i jego modyfikacji w oparciu o wyniki testów laboratoryjnych (a) SDN, (b) SUP i anoksyjnego SPP (c) SPT, (d) odchylenia między oryginalną a zmodyfikowaną wersją ASM2d względem SPT po optymalizacji

Zdolności predykcyjne oryginalnego i zmodyfikowanego modelu ASM2d potwierdzone zostały obliczeniami średnich błędów względnych (ŚBW). Zmodyfikowany model ASM2d lepiej prognozował zmiany ChZT i poboru tlenu podczas testów laboratoryjnych SPT. Dla porównania, wartości błędów symulacji testów SPT ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie oraz po koagulacji i flokulacji dla OŚ w Gdańsku wyniosły kolejno dla oryginalnego ASM2d i jego modyfikacji (18,9–45,8% i 11,8–30,3%). Natomiast procesy SUP, SN i poboru ChZT wykazywały niewielkie różnice pomiędzy mierzonymi i prognozowanymi przez oba modele wynikami badań w obu równoległych próbkach ścieków. W przypadku symulacji procesu jednostkowego SDN, podczas obu testów (konwencjonalnego SDN oraz SUP i anoksyjnego SPP) ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie oraz po koagulacji i flokulacji różnica

między średnimi wartościami błędu względnego ($\bar{S}BW$) była nawet 6% wyższa dla zmodyfikowanego modelu ASM2d (rys. 7).



Rys. 8. Porównanie zdolności predykcyjnych modelu ASM2d i jego modyfikacji w oparciu o wyniki wybranych procesów biochemicznych wykonanych podczas testów laboratoryjnych dla OŚ w Gdańsku

4. WNIOSKI

Uzyskane wyniki badań pozwoliły szerzej wyjaśnić czy związki X_s , które w znacznych ilościach występują w ściekach, mogą wpłynąć na efektywne usuwanie związków biogenych i zrekompensować niedobory S_s . Kontynuowanie badań w pełnej skali przy wykorzystaniu modeli osadu czynnego i symulacji komputerowych może również dać istotną odpowiedź na pytanie, czy strącanie chemiczne w celu usunięcia ze ścieków związków koloidalnych i zawieszinowych, jest korzystne dla prawidłowego przebiegu procesów biochemicznych w komorze osadu czynnego. Wpływ koloidalnych i zawieszinowych związków organicznych ma istotne znaczenie dla optymalizacji chemicznego strącania oraz sedymentacji w osadnikach wtórnych, tj. dla osiągnięcia właściwej równowagi, pomiędzy efektywnością usuwania związków biogenych (zwłaszcza N, P) w bioreaktorze, a produkcją biogazu w komorze fermentacyjnej.

Ponadto wyniki części doświadczalnej tych badań pozwoliły na uzyskanie kompleksowej bazy danych do kalibracji i oceny zdolności predykcyjnych modeli dynamicznych procesu hydrolizy. Wykorzystując koncepcję tzw. „dwustopniowej” hydrolizy opracowano nowy model matematyczny jako rozszerzenie ASM2d. W tym

modelu zastosowano nową zmienną (substrat szybko ulegający hydrolizie, X_{SH}) i trzy dodatkowe procesy – hydroliza z X_{SH} w warunkach tlenowych, anoksycznych i bez-tlenowych. Wyniki uzyskane podczas optymalizacji parametrów na podstawie konwencjonalnych testów SPT wykazały, że stałe szybkości hydrolizy (k_{hyd} i $k_{hyd,r}$) w modelu dwustopniowym hydrolizy wynosiły odpowiednio 2,0 i 10 d^{-1} . Natomiast w przypadku stałej szybkości hydrolizy w modelu jednostopniowym wartość ta wynosiła 2,5 d^{-1} w ASM2d. W porównaniu z oryginalnym ASM2d, nowy model lepiej prognozował szybkość poboru tlenu podczas konwencjonalnych testów SPT w badanej oczyszczalni ścieków w Gdańsku. Średnia wartości błędu względnego (ŚBW) wynosiła odpowiednio 19,0% i 29,3% (oryginalny ASM2d) oraz 13,4% i 20,4% (zmodyfikowany ASM2d) dla testów ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie bez dalszego podczyszczenia oraz po koagulacji i flokulacji. Natomiast średnia wartości błędu względnego, mierzonych podczas testów SPT, stężeń związków organicznych wyrażonych w ChZT mieściła się w przedziale (4,0–4,9%). Zdolności prognozowania obu modeli były także porównane dla mierzonych procesów nityfikacji, denityfikacji i biologicznego usuwania fosforu w trakcie testów z użyciem reaktorów nieprzepływowych. Nowy model wykazywał zmienny wpływ na poprawę prognozowania stężeń NH_4-N , NO_3-N i PO_4-P . Najmniejszą różnicę między średnimi wartościami błędu względnego w przypadku obu modeli, stwierdzono dla SN i SUP odpowiednio (0,3% i 0,6%), zaś największą dla SPP i SDN (5,9% i 6,6%).

LITERATURA

- [1] APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 18th ed. American Public Health Association, Washington DC 1992.
- [2] DREWNOWSKI J., *Rola koloidalnych i zawieszinowych związków organicznych w technologii oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego z biologicznym usuwaniem związków biogennych*, Inżynieria Morska i Geotechnika, 2014, No. 6, 568–574.
- [3] DREWNOWSKI J., MAKINIA J., *Modeling hydrolysis of slowly biodegradable organic compounds in biological nutrient removal activated sludge systems*, Water Science and Technology, 2013, Vol. 67, No. 9, 2067–2074.
- [4] DREWNOWSKI J., MAKINIA J., *The role of biodegradable particulate and colloidal organic compounds in biological nutrient removal activated sludge systems*, IJEST, 2014, Vol. 11, No. 7, 1973–1988.
- [5] DOLD P.L., EKAMA G.A., MARAIS G.v.R. *The activated sludge process. Part 1 – A general model for the activated sludge process*, Prog. Wat. Tech., 1980, Vol. 12, No. 6, 47–77.
- [6] HENZE M., GRADY C.P.L. Jr, GUJER W., MARAIS G.v.R., MATSUO T., *Activated Sludge Model No. 1. Scientific and Technical Report No.1*, IAWPRC, London 1987.
- [7] HENZE M., MLADENOVSKI C., *Hydrolysis of particulate substrate by activated sludge under aerobic, anoxic and anaerobic conditions*, Water Research, 1991, Vol. 25, 61–64.
- [8] HENZE M., *Characterisation of wastewater for modelling of activated sludge processes*, Water Science and Technology, 1992, Vol. 25, No. 6, 1–15.

- [9] HENZE M., GUJER W., MINO T., VAN LOOSDRECHT M., *Activated Sludge Models ASM1, ASM2d and ASM3*, Scientific and Technical Report No. 9. IWA, London 2000.
- [10] HYDROMANTIS INC. GPS-X 5.0.2. User's Guide and Technical Reference, Hydromantis, Inc., Hamilton, Ontario 2007.
- [11] INSEL G., KARAHAN-GUL O., ORHON D., VANROLLEGHEM P.A., HENZE M., *Important limitations in the modeling of activated sludge: based calibration of the hydrolysis process*, Water Science and Technology, 2002, Vol. 45, No. 12, 23–36.
- [12] ŁAGÓD G., KRUKOWSKI I., WIDOMSKI M., SUCHORAB Z., *Model biodegradacji zanieczyszczeń w kanalizacji grawitacyjnej uwzględniającej wymianę biomasy pomiędzy błoną biologiczną a ściekami*, Materiały konferencyjne ECOPELE, 2010, Vol. 4, No. 1, 153–159.
- [13] MAKINIA J., ROSENWINKEL K.H., SPERING V., *A comparison of two model concepts for simulation of nitrogen removal at a full-scale BNR pilot plant*, J. Env. Eng. ASCE, 2006, Vol. 132, 476–487.
- [14] MAKINIA J., DREWNOWSKI J., SWINARSKI M., CZERWIONKA K., *Internal vs. External (Alternative) Carbon Sources for Denitrification and EBPR Accomplished by a Full-Scale Process Biomass*, Proceedings of the WEF Specialty Conference on Nutrient Removal 2009, Sustainable Treatment Solutions, Washington, D.C., June 28-July 1, 2009; Water Environment Federation: Alexandria, Virginia, 16–30.
- [15] MAKINIA J., CZERWIONKA K., *Przemiany i możliwości usuwania azotu organicznego rozpuszczonego w wielofazowych komorach osadu czynnego*, Raport WERF/45/2007, w ramach programu badawczego Water Environment Research Foundation (WERF) (USA) pt. "Efficient, Cost-Effective Nutrient Removal from Wastewater – Limit of Treatment N Removal Issues", Gdańsk, Potitechnika Gdańska 2009.
- [16] MAMAIS D., JENKINS D., PITT P., *A rapid physical chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater*, Water Research, 1993, Vol. 27, 195–197.
- [17] MEIJER S.C.F., VAN LOOSDRECHT M.C.M., HEIJNEN J.J., *Metabolic modeling of full-scale biological nitrogen and phosphorus removing WWTP's*, Water Research, 2001, Vol. 35, 2711–2723.
- [18] MELCER H., DOLD P.L., JONES R.M., BYE C.M., TAKACS I., STENSEL H.D., WILSON A.W., SUN P., BURY S., *Methods for wastewater characterisation in activated sludge modeling*, Water Environment Research Foundation (WERF), Alexandria, VA 2003.
- [19] MORGENROTH E., KOMMEDAL R., HARREMOËS P., *Processes and modeling of hydrolysis of particulate organic matter in aerobic wastewater treatment—a review*, Water Science and Technology, 2002, Vol. 45, No. 6, 25–40.
- [20] ORHON D., COKGOR E.U., *COD fractionation in wastewater characterization—The state of the art*, J. Chem. Tech. Biotech., 1997, Vol. 68, 283–293.
- [21] ORHON D., ATES E., SOZEN S., COKGOR E.U., *Characterization and COD fractionation of domestic wastewaters*, Envir. Pollut., 1997, Vol. 95, 191–204.
- [22] ORHON D., COKGOR E.U., SOZEN S., *Dual hydrolysis model of the slowly biodegradable substrate in activated sludge*, Bio. Tech., 1998, Vol. 12, No. 10, 737–741.
- [23] ORHON D., COKGOR E.U., SOZEN S., *Experimental basis for the hydrolysis of slowly biodegradable substrate in different wastewaters*, Water Science and Technology, 1999, Vol. 39, No. 1, 87–95.
- [24] PAGILLA K.R., URGUN-DEMIRTAS M., CZERWIONKA K., MAKINIA J., *Nitrogen speciation in the wastewater treatment plant influents and effluents—the US and Polish case studies*, Water Science and Technology, 2008, Vol. 57, No. 10, 1511–1517.
- [25] SAHLSTEDT K.E., AUROLA A.M., FRED T., *Practical modelling of a large activated DN-process with ASM3*, [w]: Proceedings of the 9th IWA Specialized Conference on Design, Operation

- and Economics of Large Wastewater Treatment Plants, pod red. I. RUZICKOVA I J. WANNER, 1-4 September 2003, Prague 2003, 141–148.
- [26] SWINARSKI M., MAKINIA J., CZERWIONKA K., CHRZANOWSKA M., DREWNOWSKI J., *Comparison of the Effects of Conventional and Alternative External Carbon Sources for Enhancing of the Denitrification Process*, Water Environ. Res., 2009, Vol. 81, No. 9, 896–906.
- [27] SWINARSKI M., MAKINIA J., CZERWIONKA K., CHRZANOWSKA M., *Industrial wastewater as an external carbon source for optimization of nitrogen removal at the “Wschód” WWTP in Gdańsk (Poland)*, Water Science and Technology, 2009, Vol. 59, No. 1, 57–64.
- [28] SWINARSKI M., MAKINIA J., CZERWIONKA K., CHRZANOWSKA M., DREWNOWSKI J., *Modeling external carbon addition in combined N-P activated sludge systems with an extension of the activated sludge models*, Water Environment Research, 2012, Vol. 84, No. 8, 646–655.
- [29] WANNER J., *Activated sludge population dynamics*, Water Science and Technology, 1994, Vol. 30, No. 11, 159–170.

MATHEMATICAL MODELLING HYDROLYSIS OF SLOWLY BIODEGRADABLE SUBSTRATE IN CASE STUDY OF KINETICS BIOCHEMICAL PROCESSES ACTIVATED SLUDGE FROM WWTP IN GDANSK

The aim of this study was to evaluate different concepts of modeling the hydrolysis process using the original and modified version of ASM2d. Batch test results obtained at a large biological nutrient removal (BNR) plant “Wschod” in Gdansk provided an experimental database for comparison of the two model predictions. Both models were compared in terms of their predictions for the most important process rates in BNR activated sludge systems. In comparison with the original ASM2d, the modified model had no or only minor effect on the predicted nitrate utilization rate, phosphate release rate and anoxic/aerobic phosphate uptake rate, but better predicted the oxygen uptake rate. The average average relative deviations ARDs were 19.0 and 29.3% (original ASM2d) vs. 13.4 and 20.4% (modified ASM2d), respectively, for the settled wastewater without pretreatment and after coagulation–flocculation.