

Stanisław MASIUK, Rafał RAKOCZY, Marian KORDAS, Przemysław GRĄDZIK

e-mail: rrakoczy@zut.edu.pl

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Charakterystyki dynamiczne procesu usuwania detergentów ze ścieku komunalnego

Wprowadzenie

Obecnie produkowane są różnego rodzaju detergenty a ich nadmierne użycie niekorzystnie wpływa na stan zbiorników naturalnych przyjmujących ścieki oczyszczane. Obecność detergentów w wodzie zbiornika negatywnie wpływa na warunki tlenowe oraz powoduje zagrożenie dla organizmów żywych. Najmniej toksyczne są detergenty niejonowe. Detergenty anionowe stosunkowo łatwo rozkładają się w procesie oczyszczania ścieków.

Obecność detergentów w ścieku surowym obniża skuteczność biologicznego oczyszczania ścieków. Detergenty ze ścieków usuwane są metodą utleniania elektrochemicznego [1] lub chemicznego [2, 3], elektrochemiczną koagulacją [4], filtracją membranową [5] lub filtracją połączoną z adsorpcją [6]. Należy zaznaczyć, że stężenie detergentów w ściekach jest ważnym wskaźnikiem wymagającym systematycznej kontroli w czasie funkcjonowania oczyszczalni ścieków. Kontrola taka daje doskonały materiał doświadczalny, który po analizie matematycznej może stanowić źródło użytecznej informacji naukowej oraz aplikacyjnej.

Doświadczalna baza danych

W pracy wykorzystano bazę danych doświadczalnych zawierającą zbiór wartości stężenia detergentów w ścieku komunalnym surowym oraz w ścieku oczyszczonym opuszczającym oczyszczalnię. Dane te zaczerpnięto z raportów funkcjonującej biologicznej oczyszczalni ścieków w Płoni. Dane liczbowe zawarte w bazie danych zostały otrzymane z pomiarów metodą miareczkowania (detergenty jonowe) oraz metodą kolorymetryczną (detergenty niejonowe). Zbiory uporządkowanych wartości stężenia detergentów w ścieku surowym (C' [mg/dm^3]) i oczyszczonym (C'' [mg/dm^3]) przedstawiono w tab. 1.

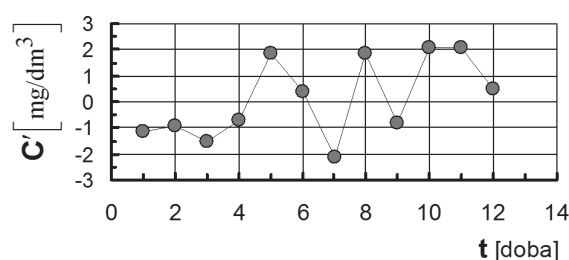
Tab. 1. Stężenie detergentów w ścieku surowym o oczyszczonym

Czas [doba]	C' [mg/dm^3]	C'' [mg/dm^3]
1	7,4	0,1
2	7,6	0,1
3	7	0,36
4	7,8	0,32
5	10,4	0,24
6	8,9	0,34
7	6,4	0,34
8	8,9	0,4
9	7,7	0,2
10	10,6	0,26
11	10,6	0,16
12	9,1	0,2

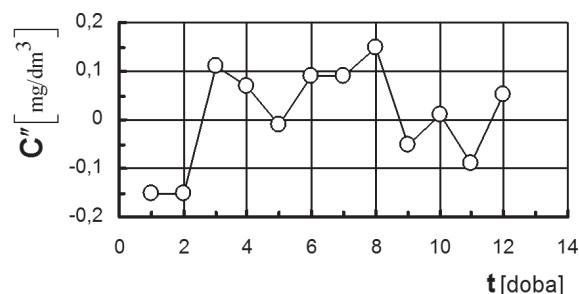
Opracowanie danych doświadczalnych

Dane liczbowe ujęte w tab. 1 nie wykazują trendu i pozwalają sporządzić tylko pojedyncze dyskretne realizacje dla ścieku surowego i oczyszczanego. Wobec ograniczonej dostępnej liczby danych pomiarowych można z pewną dozą prawdopodobieństwa przyjąć, że stacjonarne procesy stochastyczne charakteryzujące oczyszczalnię ścieków w szerokim przedziale czasu jej funkcjonowania ($t \in T$) mogą być zbu-

dowane ze zbioru tych realizacji. Oznacza to, że jest spełniona hipoteza ergodyczności i miarodajny matematyczny opis procesu redukcji detergentów w zakresie funkcyjnych charakterystyk statystycznych można otrzymać przy wykorzystaniu estymatorów zbudowanych w oparciu o operator uśrednienia po czasie (L_T). Wykorzystując obliczone średnie wartości stężenia detergentów dla ścieku surowego $m_{C'}^* = 8,53 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz oczyszczanego $m_{C''}^* = 0,25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ scentrowano dane podane w tab. 1, a otrzymane scentrowane realizacje pokazano na rys. 1 i 2.



Rys. 1. Scentrowana realizacja dla stężenia detergentów w ścieku surowym



Rys. 2. Scentrowana realizacja dla stężenia detergentów w ścieku oczyszczonym

Funkcje korelacyjne i gęstości widmowe

Ogólna teoria procesów stochastycznych operuje różniczkową i całkową funkcją rozkładu prawdopodobieństwa. Jednak analiza statystyczna z wykorzystaniem tych funkcji jest zbyt skomplikowana i dlatego w obliczeniach praktycznych ogranicza się do wyznaczenia momentów początkowych i centralnych zbioru wielkości przypadkowych. W przypadku stacjonarnych procesów stochastycznych nadzieja matematyczna oraz dyspersja nie charakteryzują przebiegu procesu stochastycznego. Stopień statystycznej zależności pomiędzy dwoma dowolnymi przekrojami procesów stochastycznych opisuje funkcja korelacyjna. Aby analizę statystyczną procesu stochastycznego zrealizować w oparciu tylko o pojedynczą realizację należy przyjąć, że $R(\tau)|_{T \rightarrow \infty} = 0$ (ergodyczność stacjonarnego procesu stochastycznego względem funkcji korelacyjnej $R(\tau)$) [7].

W badaniach doświadczalnych charakterystyk dynamicznych metodami pasywnymi opisuje się stacjonarny proces stochastyczny w oparciu o analizę jednej długotrwałej realizacji $0 \leq t \leq T$. Wówczas średnie funkcyjne charakterystyki statystyczne w dziedzinie oryginału (funkcje autokorelacyjne $R_{C'C'}(\tau)$ i $R_{C''C''}(\tau)$ oraz funkcje korelacji wzajemnej $R_{C'C''}(\tau)$) są zdefiniowane w postaci następującego ogólnego wzoru [7]:

$$R_{CC}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^{T-\tau} \dot{C}(t-\tau) \dot{C}(t) dt \quad (1)$$

Dokładne wyznaczenie funkcji korelacyjnej z pomiarów doświadczalnych nie jest możliwe, ponieważ nie dysponuje się nigdy nieskończenie dużym zbiorem realizacji lub nieskończenie długą realizacją. Praktycznie dysponuje się ograniczonym zbiorem informacji i dlatego do wyznaczenia funkcji korelacyjnych wykorzystuje się estymatory. Właściwie dobrany estymator jest zbieżny, nieobciążony oraz optymalny. Estymatorem funkcji korelacyjnej jest numeryczny odpowiednik wzoru (1):

$$R_{CC}^* \left(\frac{kT}{N} \right) = \frac{1}{N-k} \sum_{j=1}^{N-k} \hat{C}(t_j) \hat{C}(t_{j+k}) \quad (2)$$

gdzie $\tau = \frac{kT}{N}$ przedział czasowy pomiędzy przekrojami realizacji.

Wykorzystując scentrowane wartości stężenia detergentów pomierzone w ścieku surowym i ścieku oczyszczonym (Rys. 1 i 2) obliczono wartości estymacyjne funkcji autokorelacyjnej dla ścieku surowego oraz korelacji wzajemnej dla ścieku surowego i ścieku oczyszczonego, których wartości estymatorów aproksymowano następującymi funkcjami analitycznymi [8, 9]:

$$R_{C^*C^*}^{**}(\tau) = D e^{-\alpha|\tau|} \cos(\varphi\tau) \quad (3)$$

$$R_{C^*C^*}^{**}(\tau) = e^{-\beta|\tau|} [B \cos(\gamma\tau) + E \sin(\gamma|\tau|)] \quad (4)$$

Częstotliwościowymi obrazami funkcji korelacyjnym są gęstości widmowe [7]:

$$S_{C^*C^*}^{**}(\omega) = \frac{2\alpha D(\omega^2 + \alpha^2 + \varphi^2)}{(\omega^2 + \alpha^2) + \varphi^2[\varphi^2 - 2(\omega^2 - \alpha^2)]} \quad (5)$$

$$S_{C^*C^*}^{**}(\omega) = 2 \frac{B\beta(\omega^2 + \beta^2 + \gamma^2) + E\gamma(\beta^2 - \omega^2 + \gamma^2)}{(\omega^2 + \beta^2) + \gamma^2[\gamma^2 - 2(\omega^2 - \beta^2)]} \quad (6)$$

Charakterystyki dynamiczne

W wyniku aproksymacji estymacyjnych wartości funkcji autokorelacyjnej $R_{C^*C^*}^{**}(\tau)$ i korelacji wzajemnej $R_{C^*C^*}^{**}(\tau)$ otrzymano następujący zestaw wartości stałych występujących w równaniach (4–7). Wartości te zestawiono w tab. 2.

Tab. 2. Wartości stałych w równaniach (3)–(6)

Stała	D	α	φ	β	$-B$	$-E$	γ
Wartość	1,91	0,078	1,09	0,4	0,015	0,07	1,58

Traktując gęstości widmowe określone wzorami (5) i (6) jako zdefiniowane sygnały wejściowy i wyjściowy otrzymano ogólną postać częstotliwościowego obrazu operatora redukcji detergentów w oczyszczalni ścieków:

$$W(j\omega) = \frac{S_{C^*C^*}^{**}(\omega)}{S_{C^*C^*}^{**}(\omega)} \Rightarrow W(j\omega) = P(\omega) + jQ(\omega) \quad (7)$$

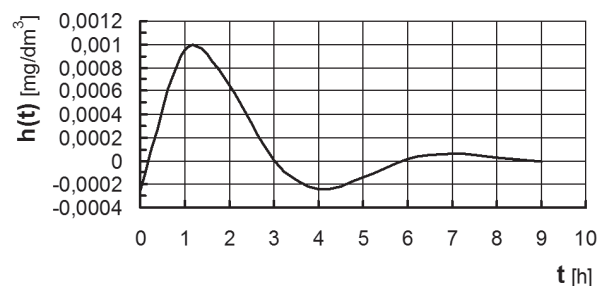
Po wprowadzenie do wzoru (7) funkcji analitycznych opisujących gęstości widmowe (5) i (6), z uwzględnieniem wartości stałych (Tab. 2), otrzymano charakterystykę częstotliwościową ze składowymi $P(\omega)$ oraz $Q(\omega)$ jako funkcjami pulsacji uogólnionej w :

$$W(j\omega) = \frac{0,027\omega^6 - 0,054\omega^4 + 0,023\omega^2 - 0,080}{3,65\omega^6 - 7,49\omega^4 + 6,59\omega^2 + 0,040} + j \frac{0,044\omega^5 - 0,22\omega^3 + 0,11\omega}{3,65\omega^6 - 7,49\omega^4 + 6,59\omega^2 + 0,040} \quad (9)$$

Oryginałem charakterystyki dynamicznej $W(j\omega)$ jest charakterystyka impulsowa $h(t)$

$$h(t) = -0,017e^{-0,48t} [0,015 \cos(1,09t) - 0,11 \sin(1,09t)] \quad (10)$$

której obraz pokazano na rys. 3.



Rys. 3. Charakterystyka impulsowa procesu redukcji detergentów w ścieku

Wnioski

1. Stężenie detergentów C'' [mg/dm³] w ściekach oczyszczonych jest znacznie poniżej wartości stężenia dopuszczalnego i nie przekracza wartości $C'' < 0,7$ [mg/dm³], przy której na burzliwym odcinku rzeki występuje silnie pienienie się.
2. Z dynamicznego punktu widzenia proces redukcji detergentów w ścieku komunalnym przy użyciu osadu czynnego odbywa się w sposób nieregularny (Tab. 1 oraz charakterystyka impulsowa $h(t)|_{t=0} \neq 0$).
3. Dysponowano ograniczonym zbiorem danych przemysłowych i dlatego zaprezentowaną analizę należy traktować jako przykładową procedurę postępowania.

LITERATURA

- [1] A. S. Kaparal, E. Order, U. B. Ogutveren: Desalination **197**, 262 (2006).
- [2] Sheng Lin, Chi M. Lin, H. G. Leu: Wat.Res. **33**, nr 7, 1735 (1999).
- [3] R. Venkatadri, R. V. Peters: Waste Hazard Mater. **10**, 107 (1993).
- [4] Ebru Order, Ali Savas Koparal, Ulker Bakir Ogutveren: Separation and Purification Technol. **52**, 527 (2007).
- [5] Sz. Kertesz, Zs. Laszlo, Zs. Horvath, C. Hodur: Desalination **221**, 303 (2008).
- [6] H. Nishikiori, K. Kabayashi, S. Kubota, N. Tanaka, T. Fujii: Applied Clay Sci. **47**, 325 (2010).
- [7] W. W. Sołodownikow: Dynamika statystyczna liniowych sterowania automatycznego. WNT, Warszawa, 1964.
- [8] S. Masiuk, R. Rakoczy, M. Kordas: Biochem. Eng. J. **40**, 79 (2008).
- [9] S. Masiuk, R. Rakoczy, V. Mizonov: Chem. Eng. J. **131**, 283 (2007).