

Danuta Rogozińska

BADANIA KINETYKI ROZKŁADU ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W ŚCIEKACH MIEJSKICH

Poznanie kinetyki przemian zanieczyszczeń wód i ścieków ma istotne znaczenie dla oceny podatności zanieczyszczeń na biochemiczny rozkład w środowisku wodnym. Charakter zanieczyszczeń i obciążenie nimi wód płynących, wpływają na intensywność procesów samooczyszczania rzek [1, 2].

W celu racjonalnego zarządzania systemem wodno-gospodarczym prowadzone są prace zmierzające do matematycznego ujęcia związków przyczynowych zależności parametrów jakościowych wód (chemicznych, biologicznych i fizycznych) [3]. Opracowane modele matematyczne pozwalają na dokonanie oceny i prognozowanie jakości wód. W oparciu o doświadczenia laboratoryjne, polegające na określeniu zmian stężenia tlenu i biochemicznego zapotrzebowania tlenu badanych związków organicznych, ustalono model kinetyczny symulujący przemiany tych wskaźników zachodzące w rzece po wprowadzeniu do niej ścieków [4].

W ZSRR opracowano model bilansowy przenoszenia zanieczyszczeń występujących w rzece Moskwie, stosując równanie pierwszego rzędu Streetera i Phelpsa [5]. W celu prognozowania jakości wód zastosowano również model Monoda, uwzględniający procesy bakteryjne zachodzące w rzekach zanieczyszczonych, m. in. ściekami pochodzącymi z przemysłu celulozowo-papierniczego [6]. Przeprowadzono także badania nad eksperymentalnym modelowaniem procesu samooczyszczania rzek w funkcji stężenia zanieczyszczeń i prędkości przepływu [7]. Przy założeniu wielorzędowości reakcji przemian zanieczyszczeń, stosując równanie regresji nieliniowej, obliczono stałą szybkości biochemicznego zapotrzebowania tlenu dla kilku rzek w USA [8]. Znane są próby usystematyzowania modeli matematycznych dla procesu biochemicznego utleniania zanieczyszczeń organicznych ścieków bytowo-gospodarczych w komorach osadu czynnego [9] oraz badania kinetyki i stechiometrii procesu oczyszczania ścieków osadem czynnym w warunkach pełnego wymieszania [10]. W celu poszerzenia możliwości oceny efektywności procesu oczyszczania ścieków przeprowadzono badania nad obliczaniem stałych szybkości rozkładu zanieczyszczeń organicznych w ściekach komunalnych, porównując uzyskane rezultaty przy założeniu, że reakcja przebiega wg równań pierwszego i drugiego rzędu [11], a także doko-

nano oceny wpływu turbulencji na przebieg zmian BZT ścieków [12].

Dotychczas ustalone współczynniki charakteryzujące dynamikę przemian zanieczyszczeń, wyrażone stałą kinetyki k_1 [d^{-1}], nie uwzględniały zmian szybkości biodegradacji zależnie od stopnia oczyszczenia ścieków i odnosiły się w zasadzie do stężenia początkowego zanieczyszczeń. W badaniach szybkości biochemicznego utleniania substancji organicznych najczęściej wykorzystywano podstawowe równanie Streetera-Phelpsa:

$$y_t = L_a (1 - 10^{-kt}) \quad (1)$$

w którym:

y_t — biochemiczne zapotrzebowanie tlenu w czasie t , gO_2/m^3

L_a — końcowe zapotrzebowanie tlenu, gO_2/m^3

k — stała szybkości, w jakiej zapotrzebowanie tlenu zbliża się do granicy końcowej, d^{-1}

Celem pracy było ustalenie parametrów kinetyki rozkładu substancji organicznych w ściekach miejskich na podstawie zmian biochemicznego zapotrzebowania tlenu w czasie, uwzględniając stopień oczyszczenia i rozcieńczenia ścieków wodami rzecznyymi.

Metodyka badań

Ścieki stosowane w badaniach stanowiły mieszaninę ścieków komunalno-przemysłowych średniej wielkości aglomeracji miejskiej (Świdnica), poddawane konwencjonalnym metodom oczyszczania. Do badań pobierano ścieki mechanicznie oczyszczone po wstępnym osadniku oraz oczyszczone biologicznie w komorach osadu czynnego po osadniku wtórnym. Wodę z Bystrzycy pobierano w punkcie zlokalizowanym powyżej ostatnich zabudowań miejskich. Zakładając, że do odbiorników wodnych należy doprowadzać ścieki miejskie, co najmniej po oczyszczeniu mechanicznym, a w zasadzie oczyszczone biologicznie, badaniami objęto te dwie grupy ścieków. Tabela 1 zawiera charakterystyczne wielkości wskaźników składu ścieków oraz wody z Bystrzycy, a także prób wyjściowych ścieków rozcieńczonych wodami rzecznyymi.

Podstawą oceny kinetyki rozkładu zanieczyszczeń organicznych było przeprowadzenie studium zmian biochemicznego zapotrzebowania

Tabela 1
CHARAKTERYSTYKA ŚCIEKÓW MIEJSKICH, ROZCIENIENIOWYCH
ORAZ WODY RZECZNEJ (WARTOŚCI ŚREDNIE)

Rodzaj próby	Utl. gO ₂ /m ³	ChZT gO ₂ /m ³	C _{org} gC/m ³	N _{og} gN/m ³	P _{og} gP/m ³	Sucha masa org. g/m ³
Śc. ocz. mech.	101,6	515,5	120,8	39,9	10,0	349
Rozc. 1+2	34,5	168,5	33,0	—	—	—
1+5	20,1	82,3	18,0	—	—	—
1+10	13,0	51,1	12,5	—	—	—
1+20	8,5	34,8	7,5	—	—	—
Śc. ocz. biol.	41,1	223,5	48,9	32,5	5,6	221
Rozc. 1+2	16,4	72,0	14,6	—	—	—
1+5	10,8	37,2	10,1	—	—	—
1+10	8,6	26,1	8,0	—	—	—
1+20	6,2	15,3	5,3	—	—	—
Rzeka Bystrzyca	4,8	9,9	4,0	6,6	0,19	76

tlenu (BZT) w czasie poprzez natlenianie prób tlenem wytworzonym elektrolitycznie w aparacie SAPROMAT A-6 (J. M. Voith, RFN). Okres badań wynosił 120 h, co odpowiadało przyjemu czasowi rozkładu węglowych związków organicznych. Zmiany BZT w gO₂/m³, w odstępach co 1 h, były rejestrowane na taśmie. Warunki doświadczenia gwarantowały utrzymanie stałej temperatury 20 ± 1°C oraz stałej intensywności mieszania, eliminując wpływ czynników zewnętrznych.

Ścieki po oczyszczeniu mechanicznym oraz biologicznym rozcieńczano wodami Bystrzycy (pobranymi powyżej Świdnicy) w stosunku 1+2; 1+5; 1+10 i 1+20. Studium BZT przeprowadzono zarówno dla ścieków i wody rzecznej, jak i dla prób ścieków rozcieńczonych.

Na podstawie 5-dobowych zmian BZT obliczono parametry kinetyki utleniania zanieczyszczeń organicznych. Parametry charakteryzujące dynamikę rozkładu obliczono w oparciu o podstawowe równanie Streetera-Phelpsa (1), po jego przekształceniu umożliwiającym określenie wielkości stałej szybkości k_1 [d⁻¹] oraz szybkości przemian V [gO₂/m³d]:

$$V_j = L_{aj} \cdot k_1 \cdot 10^{-k_1 j} \cdot \ln 10 \quad (2)$$

w którym:

V_j — szybkość reakcji w j -tej dobie, gO₂/m³d

L_{aj} — wartość asymptotyczna BZT, gO₂/m³

k_1 — wartość stałej k_1 w j -tej dobie, d⁻¹

j — numer kolejnej doby

Parametry k_1 i V obliczono przy pomocy techniki mikrokomputerowej [13]. Zastosowany program umożliwiał prognozowanie wielkości BZT i V do dziesięciu dób, przyjmując równanie dla ostatniej aproksymowanej doby. Zależność k od czasu była aproksymowana przez funkcję schodkową ze skokami co 24 h, a prędkość chwilowa obliczana była w ostatnim momencie każdej doby.

Wyniki badań

Za podstawę obliczenia parametrów kinetyki, tj. k_1 (stała kinetyki rozkładu) i V (szybkość biochemicznego utleniania), przyjęto 5-dobowe studium BZT (zbiór 120 danych). Wyniki charakterystyczne zmian stałej szybkości rozkła-

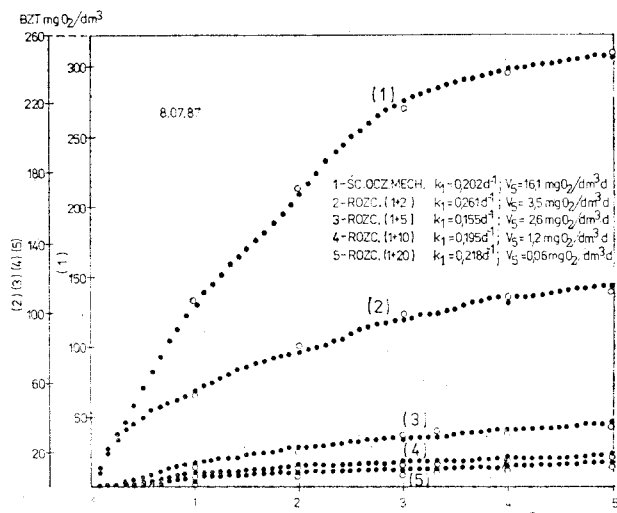
du (k_1) dla kolejnych dób oraz dla pięciu dób zebrano w tabeli 2.

Tabela 2
ŚREDNIE WARTOŚCI STAŁEJ SZYBKOSTI ROZKŁADU k_1
DLA KOLEJNEJ DOBY ORAZ PO PIĘCIU DOBACH (d⁻¹)

Rodzaj próby	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	5 dób
Śc. ocz. mech.	0,19	0,36	0,40	0,29	0,35	0,21
Rozc. 1+2	0,38	0,43	0,29	0,23	0,23	0,25
1+5	0,19	0,42	0,31	0,39	0,46	0,19
1+10	0,24	0,71	0,27	0,33	0,51	0,18
1+20	0,13	0,37	0,56	0,40	0,79	0,14
Śc. ocz. biol.	0,23	0,41	0,29	0,32	0,24	0,21
Rozc. 1+2	0,18	0,73	0,63	0,58	0,39	0,19
1+5	0,09	0,45	0,91	0,46	1,32	0,10
1+10	0,05	0,77	0,43	0,37	0,77	0,07
1+20	0,04	0,18	—	—	—	0,03
Rzeka Bystrzyca	0,12	0,70	1,49	0,94	1,12	0,07

Analiza uzyskanych wyników nie pozwoliła na jednoznaczną ocenę zmian parametru k_1 zależnie od rodzaju i stopnia rozcieńczenia ścieków. Jedynie dla rozcieńczenia ścieków biologicznie oczyszczonych wodami Bystrzycy w proporcji 1+10 o stężeniu średnim BZT₅ = 11,4 gO₂/m³ i powyżej, zaobserwowano obniżenie średniej wartości k_1 do poziomu zbliżonego dla wody rzecznej. W przypadku ścieków oczyszczonych mechanicznie przy rozcieńczeniu 1+2 (BZT₅ = 102 gO₂/m³), wystąpiło nieznaczne podwyższenie przeciętnej wielkości k_1 w stosunku do ścieków nie rozcieńczonych, o średnim BZT₅ ok. 312 gO₂/m³, chociaż generalnie, wraz ze stopniem rozcieńczenia ścieków wodami rzeczny, stała szybkości rozkładu malała.

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono typowy przebieg studium BZT ścieków oraz prób rozcieńczonych, jak również wody rzecznej, nano-sząc zmiany biochemicznego zapotrzebowania tlenu w odstępach dwugodzinnych. Punkty o pustych polach odpowiadały prognozowanym wartościom dobowym BZT. Punkty te wpisane są w zbiór danych rzeczywistych z dużą dokładnością. Charakterystyczne wartości dobowe zmian BZT oraz parametru kinetyki V (prognozowane do dziesięciu dób), odpowiadające zarówno ściekom jak i próbom rozcieńczonym oraz wodzie rzecznej, zebrano w tabelach 3 i 4.



Rys. 1 Studium BZT ścieków miejskich mechanicznie oczyszczonych

Tabela 3

PROGNOZOWANE ŚREDNIE WARTOŚCI DOBOWE BZT (gO_2/m^3) I SZYBKOŚCI REAKCJI ROZKŁADU V ($\text{gO}_2/\text{m}^3\text{d}$) DLA ŚCIEKÓW OCZYSZCZONYCH MECHANICZNIE

Rodzaj próby	BZT ₁	BZT ₂	BZT ₃	BZT ₄	BZT ₅	BZT ₆	BZT ₇	BZT ₈	BZT ₉	BZT ₁₀
Śc. ocz. mech.	126,6	206,4	257,4	290,3	311,9	326,1	335,5	341,9	346,3	349,2
Rozc. 1+2	46,0	71,9	87,0	96,3	102,1	105,9	108,5	110,3	111,7	112,6
1+5	20,7	33,9	42,3	47,9	51,5	54,0	55,7	56,8	57,7	58,3
1+10	11,4	18,9	23,5	27,4	29,8	31,4	32,6	33,4	34,0	34,4
1+20	6,6	11,2	14,6	17,1	19,1	20,8	22,1	23,3	24,3	25,1

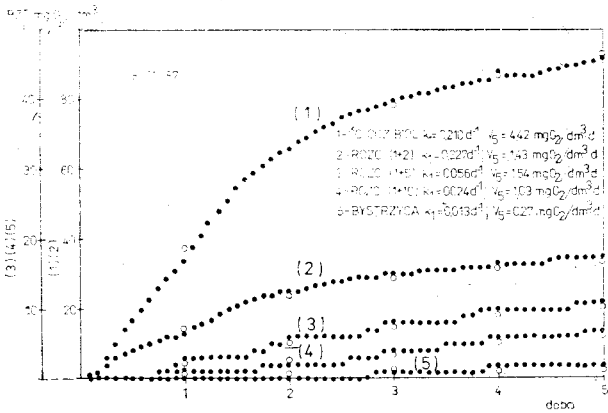
Rodzaj próby	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	V ₇	V ₈	V ₉	V ₁₀
Śc. ocz. mech.	99,4	63,1	40,6	26,4	17,3	11,5	7,7	5,2	3,5	2,4
Rozc. 1+2	33,9	19,5	11,6	7,2	4,7	3,1	2,2	1,5	1,1	0,8
1+5	16,3	10,4	6,8	4,5	3,0	2,0	1,4	1,0	0,7	0,5
1+10	9,1	6,1	4,1	2,7	2,0	1,4	1,0	0,7	0,5	0,4
1+20	5,4	3,9	3,0	2,2	1,8	1,5	1,3	1,1	0,9	0,8

Tabela 4

PROGNOZOWANE ŚREDNIE WARTOŚCI DOBOWE BZT (gO_2/m^3) I SZYBKOŚCI REAKCJI ROZKŁADU V ($\text{gO}_2/\text{m}^3\text{d}$) DLA ŚCIEKÓW OCZYSZCZONYCH BIOLOGICZNIE

Rodzaj próby	BZT ₁	BZT ₂	BZT ₃	BZT ₄	BZT ₅	BZT ₆	BZT ₇	BZT ₈	BZT ₉	BZT ₁₀
Śc. ocz. biol.	59,8	96,1	118,3	132,0	140,7	146,2	149,7	152,0	153,4	154,6
Rozc. 1+2	18,0	29,6	37,0	41,9	45,1	47,2	48,7	49,7	50,3	50,8
1+5	8,5	14,7	19,7	23,5	26,5	29,0	31,1	32,9	34,3	35,6
1+10	3,0	5,6	7,9	9,8	11,4	12,8	14,1	15,1	16,1	16,9
1+20	1,6	3,0	4,3	5,4	6,5	7,4	8,3	9,1	9,8	10,5
Rzeka Bystrzyca	0,85	1,5	2,07	2,57	3,0	3,4	3,8	4,1	4,4	4,7

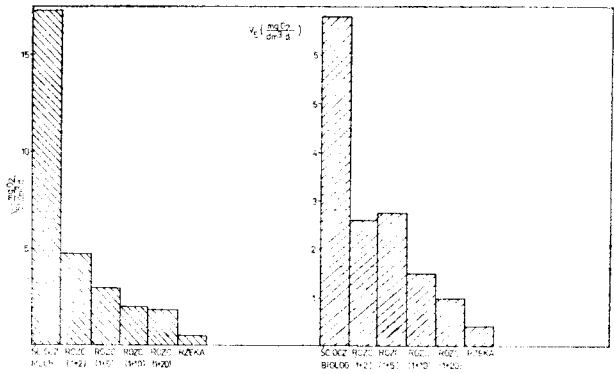
Rodzaj próby	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	V ₇	V ₈	V ₉	V ₁₀
Śc. ocz. biol.	46,0	28,0	17,3	10,8	6,8	4,4	2,8	1,9	1,2	0,8
Rozc. 1+2	14,3	9,2	6,0	3,9	2,6	1,7	1,2	0,8	0,6	0,4
1+5	7,3	5,5	4,3	3,4	2,8	2,3	1,9	1,6	1,4	1,2
1+10	2,8	2,4	2,1	1,8	1,5	1,3	1,15	1,0	0,85	0,75
1+20	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,75	0,7	0,6
Rzeka Bystrzyca	0,7	0,6	0,53	0,47	0,42	0,38	0,35	0,33	0,3	0,28



Rys. 2 Studium BZT ścieków miejskich biologicznie oczyszczonych

Uzyskane wyniki wykazały, że parametr szybkości biochemicznego rozkładu V, w sposób bardziej wyraźny niż stała szybkości k_1 , charakteryzował kinetykę przemian BZT. Spowodowane to było modyfikacją programu obliczeń, uwzględniającą zmienność szybkości rozkładu z doby na dobę, przez co ocena dynamiki procesu za pomocą parametru V była bardziej prawidłowa.

Zgodnie z uzyskanymi wynikami badań szybkość biochemicznego rozkładu substancji orga-



Rys. 3 Zmiana parametrów kinetyki rozkładu zanieczyszczeń ścieków

nicznych malała w czasie, a w 10 dobie osiągała niewielkie wartości: przeciętnie od 0,4 do 0,8 $\text{gO}_2/\text{m}^3\text{d}$ w odniesieniu do ścieków mechanicznie oczyszczonych i od 0,4 do 1,2 $\text{gO}_2/\text{m}^3\text{d}$ dla ścieków biologicznie oczyszczonych (tab. 3 i 4). Jedynie w przypadku ścieków oczyszczonych mechanicznie bez rozcieńczenia, wielkość parametru V_{10} była nieco wyższa i wynosiła 2,4 $\text{gO}_2/\text{m}^3\text{d}$.

Zmiany szybkości biochemicznej degradacji wyrażone parametrem V_5 (wartości obliczone ze

zbioru 120 danych), z uwzględnieniem wielkości przeciętnych, zilustrowano na rysunku 3. Najwyraźniejszy spadek dynamiki procesu wyrażony oceną zmian parametru V_5 zaobserwowano w przypadku rozcieńczenia ścieków w stosunku 1+2.

Średnie wartości V_5 , oznaczone dla ścieków mechanicznie i biologicznie oczyszczonych bez rozcieńczeń, wynosiły 17,3 gO₂/m³d i 6,8 gO₂/m³d (wartość średnia BZT₅ wynosiła 312 i 141 gO₂/m³), a po ich rozcieńczeniu odpowiednio 4,7 i 2,6 gO₂/m³d, przy BZT₅ wynoszącym 102 i 45 gO₂/m³. Dalsze rozcieńczenie ścieków powodowało w zasadzie stopniowy spadek wartości parametru V_5 , jedynie w odniesieniu do ścieków biologicznie oczyszczonych rozcieńczenie w proporcji 1+5 spowodowało nieznaczny wzrost wartości średniej tego parametru, w stosunku do rozcieńczenia 1+2: z wartości 2,6 do 2,8 gO₂/m³d. Szybkość biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń w czystej wodzie z Bystrzycy osiągała przeciętną wartość V_5 około 0,4 gO₂/m³d, przy średnim stężeniu BZT₅ równym 3 gO₂/m³d.

Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcie pewnych wniosków o kształtowaniu się współczynników kinetyki procesu degradacji zanieczyszczeń organicznych w ściekach miejskich, zależnie od stopnia ich oczyszczenia i rozcieńczenia wodami rzeczными, obliczonych na podstawie analizy zmian BZT.

1. Współczynniki kinetyczne charakteryzują podatność na biochemiczny rozkład zanieczyszczeń występujących w badanych ściekach miejskich, wodzie rzecznej oraz ściekach mechanicznie i biologicznie oczyszczonych, rozcieńczonych, wodami Bystrzycy.

2. Stwierdzono, że zarówno wartości stałej kinetyki k_1 , jak i szybkości rozkładu V_5 , wykazują tendencję malejącą w miarę rozcieńczania ścieków wodą rzeczną, aczkolwiek bardziej jednoznacznie zjawisko to określa parametr V_5 .

3. Przeciętna wartość stałej k_1 dla ścieków mechanicznie i biologicznie oczyszczonych jest jednakowa, natomiast wartości szybkości biochemicznego utleniania V_5 różnią się istotnie, dając w odniesieniu do ścieków po biologicznym oczyszczeniu wielkość ok. 2,5 razy niższą od uzyskanej z takiego samego zbioru 120 danych dla ścieków mechanicznie oczyszczonych.

4. Analiza parametru szybkości rozkładu V_5 wskazuje, że zasadnicze przemiany związków

węglowych występujących w badanych mediach, wyrażonych wskaźnikiem BZT, zachodzą w ciągu pierwszych dwóch do trzech dob. Wniosek ten potwierdza wyższy stopień przyrostu zużycia tlenu (różnica dobową BZT) w okresie od 48 do 72 h.

5. Prognozowane wielkości V_{10} uzyskane dla całego zakresu badanych mediów sugerują, że biochemiczny rozkład zanieczyszczeń organicznych po 10 dobach jest bardzo powolny; dobowy przyrost BZT jest nieznaczny.

6. Przemiany biochemiczne zachodzące w czystych wodach Bystrzycy są powolne, o czym świadczy średnia wartość parametru V_5 wynosząca ok. 0,4 gO₂/m³d.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że przy projektowaniu oczyszczalni ścieków oraz prognozowaniu jakości wód powierzchniowych należy uwzględniać zmienność kinetyki procesów rozkładu zależnie od stopnia oczyszczania ścieków, a także ich rozcieńczenia w rzekach.

LITERATURA

1. H. MAŃCZAK: Przebieg procesu samooczyszczania się rzek skanalizowanych na podstawie kryterium tlenowego i wyników badań rz. Odry. Prace Inst. Gosp. Wodnej, VI(1), 1970.
2. H. FLORCZYK, S. GOŁOWIN: Samooczyszczanie się rzek Polski w świetle dotychczasowych wyników badań. Ochrona Środowiska, nr 3(9), 1981.
3. M. A. TIRABASSI: A statistically based mathematical water quality model for a non-estuarine river system. Water Res. Bull., 7(6), 1971, 1221.
4. A. APOTEKER, D. R. THEVENOT: Experimental simulation of biodegradation in rivers. Water Res., 17, 1983, 1267.
5. F. J. ROWIŃSKI, J. A. KOŁOSKOW: A balance model of pollution of Moscow river. Meteorologia i Hidrologia, 11, 1976, 55.
6. J. C. RUTHERFORD, M. J. O'SULLIVAN: Simulation of water quality in Tarawera River. J. Envir. Engineer. Div., EE 2, 4, 1974, 369.
7. K. VON WÜHRMANN, E. EICHENBERGER: Über den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Selbstreinigung in Fließgewässern. Hydrologie 37, 1975, 253.
8. J. HEWITT, J. V. HUNTER: A multiorde approach to BOD Kinetics. Wat. Res., 13, 1979, 325.
9. V. A. VAVILIAN: Phenomenological modelling of biodegradation of multicomponent substrates. Envir. Protect. Eng., 6, 1980, 319.
10. J. H. SHERRARD: Kinetics and stoichiometry of completely mixed activated sludge, J.W.P.C.F., 50 Annual Conf., 1968, 9, 1977.
11. J. C. YOUNG, A. M. ASCE: Second order equation for BOD. J. Sanit. Eng. Div., SA, 1, 1965, 43.
12. H. J. ALI, J. K. BEWTRA: Effect of turbulence on BOD Testing. J.W.P.C.F., 44, 9, 1972, 1978.
13. A. DĄBROWSKI, B. LONTOWSKI: Zał. do opracowania „Ustalenie współczynnika charakteryzującego stopień biodegradacji związków organicznych dla ścieków miejskich Raciborza, Opola i Wrocławia” (D. ROGOZIŃSKA). IMGW, Wrocław 1982.

ON THE KINETICS OF DEGRADATION FOR ORGANIC POLLUTANTS IN MUNICIPAL SEWAGE

The experiments were run with sewage samples after mechanical and biological treatment, with identical samples diluted by the addition of river water (from the Bystrzyca) in various proportions, and with river water samples. Taking into account BOD₅ variations, the parameters of kinetics were determi-

ned by comparing the rate constant $k_1(d^{-1})$ and the degradation rate V (gO₂ m³d) for the investigated media. The values of k_1 and V were calculated in terms of the Streeter-Phelps equation. The study has led to the following findings: (1) the parameter V is a better measure to characterize the conversion of organic pollutants; (2) the rate of the degradation reaction V_5 decreases, depending on the degree of treatment and on the degree of dilution with river water.