

Tadeusz Kowalski

## ANALIZA CHEMICZNYCH I BIOCHEMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI ZANIECZYSZCZEŃ WYSTĘPUJĄCYCH W ŚCIEKACH

Podstawą do oceny właściwości fizyczno-chemicznych zanieczyszczeń występujących w ściekach komunalnych (lub innych, których głównym składnikiem są substancje organiczne) są wskaźniki tlenowe, takie jak BZT<sub>5</sub>, utlenialność, ChZT. Natomiast ważne znaczenie dla oceny właściwości chemicznych i biochemicznych tych zanieczyszczeń ma określenie stopnia biochemicznego rozkładu oraz podatności składników ścieków na biochemiczny rozkład, a także udział związków podatnych i trudno podatnych na biochemiczny rozkład oraz wpływ składu ścieków (stężenie azotu albuminowego, węglowodanów i tłuszczów) na przebieg procesów biochemicznych.

Istotnych informacji o tych czynnikach dostarczyć może analiza przebiegu procesu biochemicznego utleniania podczas napowietrzania ścieków, dokonana na podstawie zmian stężenia zanieczyszczeń organicznych oraz wartości stosunków ChZT/utl., ChZT/OWO i ChZT/BZT<sub>5</sub>.

### Metodyka badań

W celu oceny przebiegu procesu biochemicznego utleniania wykorzystano wyniki napowietrzania ścieków z Wrocławia, Opola i Raciborza (czas napowietrzania 5 dób) oraz ścieków z jednego z zakładów przetwórstwa owocowo-warzywnego (czas napowietrzania 15–20 dób). W próbach ścieków pobieranych raz na dobę oznaczano: BZT<sub>5</sub>, ChZT, OWO, utlenialność oraz zawartość związków azotowych i zawiesin.

### Interpretacja wyników badań

#### Podatność zanieczyszczeń organicznych na biochemiczny rozkład

Na podstawie analizy ubytku zanieczyszczeń podczas napowietrzania ścieków ustalono zależności pomiędzy zmniejszeniem się ChZT i BZT<sub>5</sub>. Uzyskano następujące równania obrazujące te relacje [1, 2]:

— ścieki z Wrocławia:

$$\Delta \text{ChZT} = 0,88 \Delta \text{BZT}_5 + 12,6 \quad r=0,65 \quad i<0,601 \quad (1)$$

— ścieki z Raciborza:

$$\Delta \text{ChZT} = 0,855 \Delta \text{BZT}_5 + 100 \quad r=0,96 \quad i<0,001 \quad (2)$$

— ścieki z Opola (1982 r.):

$$\Delta \text{ChZT} = 2,05 \Delta \text{BZT}_5 \quad r=0,893 \quad i<0,001 \quad (3)$$

— ścieki z Opola (1983 r.):

$$\Delta \text{ChZT} = 1,79 \Delta \text{BZT}_5 - 0,95 \quad r=0,661 \quad i<0,596 \quad (4)$$

Z różnicy pomiędzy ChZT ścieków surowych oraz  $\Delta \text{ChZT}$ , obliczonym na podstawie powyższych równań, określono zawartość zanieczyszczeń trudno podatnych (związków refrakcyjnych — ZR) na biochemiczny rozkład ( $\text{ZR} = \text{ChZT} - \Delta \text{ChZT}$ , gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>).

Interesująca jest analiza współczynników kierunkowych równań (1)–(4), których wartość waha się w granicach od 0,855 (ścieki z Raciborza) do 2,05 (ścieki z Opola). Wielkość tego współczynnika charakteryzuje podatność zanieczyszczeń na biochemiczny rozkład. Teoretycznie jego wartość powinna wynosić około 1,5, gdyż BZT<sub>5</sub> stanowi średnio około 67% BZT całkowitego, które odpowiada wartości ChZT. Wartości współczynników mniejsze od 1,5 wskazują na dużą (a większe na mniejszą) podatność na biochemiczny rozkład. Podobne wnioski można wyciągnąć na podstawie oceny stosunku ChZT/BZT<sub>5</sub> w ściekach surowych, którego wartość rośnie wraz ze wzrostem stopnia oczyszczania ścieków (w miarę ubytku zanieczyszczeń podatnych na biochemiczny rozkład). Dla przykładu, wartość stosunku ChZT/BZT<sub>5</sub> dla ścieków surowych z Opola wynosiła 2,57, a dla ścieków biologicznie oczyszczonych 8,0. W wyniku napowietrzania tych samych ścieków surowych, wartość tego stosunku po 5 dniach wzrosła z 2,5 do 3,48, natomiast w ściekach surowych z Wrocławia z 2,46 do 6,4, a w ściekach po mechanicznym oczyszczeniu z Raciborza z 2,14 do 13,2.

Stwierdzono, że stopień oczyszczania ścieków z Opola, Kołobrzegu i Częstochowy maleje wraz ze wzrostem wartości stosunku ChZT/BZT<sub>5</sub> (rys. 1). Podobne informacje o podatności zanieczyszczeń ścieków na biochemiczny rozkład wnoszą równania obrazujące ubytek węgla organicznego w czasie napowietrzania w funkcji zmniejszania się BZT<sub>5</sub>:

— ścieki z Opola:

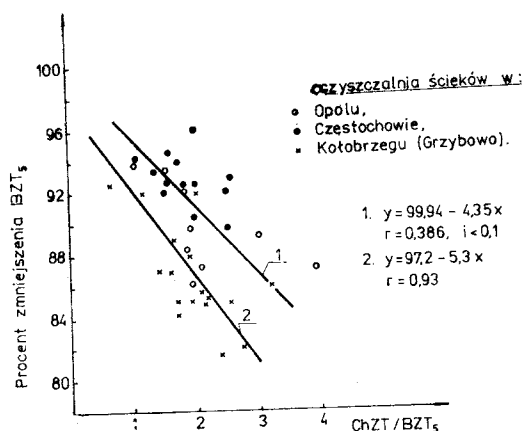
$$\Delta \text{OWO} = 0,256 \Delta \text{BZT}_5 + 8,8 \quad r=0,891 \quad i<0,001 \quad (5)$$

— ścieki z Raciborza:

$$\Delta \text{OWO} = 0,351 \Delta \text{BZT}_5 + 54,8 \quad r=0,96 \quad i<0,001 \quad (6)$$

— ścieki z Wrocławia:

$$\Delta \text{OWO} = 0,288 \Delta \text{BZT}_5 + 3,3 \quad r=0,649 \quad i<0,01 \quad (7)$$

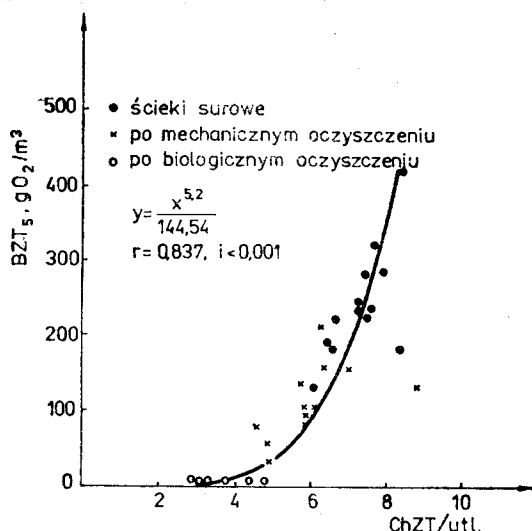


Rys. 1. Wpływ wartości stosunku ChZT/BZT<sub>5</sub> na skuteczność oczyszczania ścieków

Duża wartość współczynnika kierunkowego wskazuje na znaczny udział węgla organicznego (OWO) podatnego na biochemiczny rozkład.

### Stopień biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń

Przeprowadzone badania wykazały, że stopień biochemicznego rozkładu dobrze charakteryzuje wartość stosunku ChZT/utl., czyli stosunek ogólnej zawartości zanieczyszczeń do stężenia zanieczyszczeń łatwo utleniających [1]. Wartość stosunku ChZT/BZT<sub>5</sub> w przypadku obecności substancji hamujących, nie zawsze odzwierciedla stopień zaawansowania procesów biochemicznych. Zawartość zanieczyszczeń podatnych i trudno podatnych na biochemiczny rozkład maleje w miarę postępu procesów oczyszczania ścieków. Zależność BZT<sub>5</sub>, utlenialności i zawartości związków refrakcyjnych od wartości stosunku ChZT/utl. opisują krzywe hiperboliczne. Na przebieg tych relacji ma wpływ rodzaj ścieków i ich skład (rys. 2).



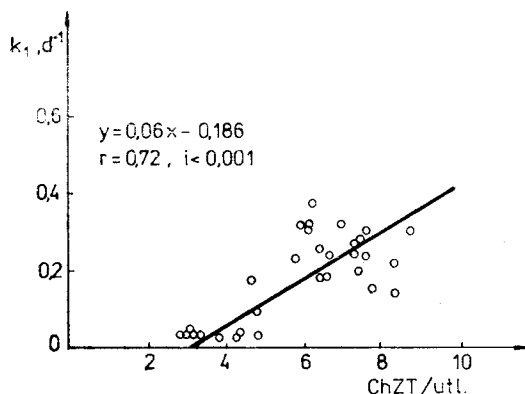
Rys. 2. BZT<sub>5</sub> ścieków z Opola w zależności od stopnia oczyszczenia i wartości stosunku ChZT/utl.

W ściekach surowych z Opola i Wrocławia stwierdzono spadek wartości stosunku ChZT/utl. w wyniku przebiegu procesów biochemicznego rozkładu [1].

Dla ścieków surowych z Raciborza obserwuje się wzrost wartości stosunku ChZT/utl. i spadek stężenia obu grup tych związków wraz ze wzrostem stopnia biochemicznego rozkładu [1].

Uzyskane zależności zawartości związków podatnych na biochemiczny rozkład oraz związków refrakcyjnych od wartości stosunku ChZT/utl. związane są z występowaniem zanieczyszczeń organicznych w postaci zawiesin lub koloidów, które są w tej formie trudniej przyswajalne. Ponieważ zawartość związków określanych jako refrakcyjne zmienia się podobnie jak BZT<sub>5</sub> (czy utlenialność) w funkcji wartości ChZT/utl., dlatego można raczej mówić o nich jako o zanieczyszczeniach trudno podatnych na biologiczny rozkład.

Wartość stałej szybkości biochemicznego zapotrzebowania tlenu ( $k_1$  w równaniu Streetera-Phelpsa) zależy również od wartości stosunku ChZT/utl. Z rysunku 3 wynika, że dla ścieków z Opola wartość stałej  $k_1$  rośnie wraz ze wzrostem wartości tego stosunku, co związane jest z ubytkiem zanieczyszczeń podatnych na biochemiczny rozkład w miarę spadku wartości stosunku ChZT/utl.



Rys. 3. Wartość stałej szybkości  $k_1$  dla ścieków z Opola w zależności od wartości stosunku ChZT/utl.

### Właściwości chemiczne zanieczyszczeń

Oceny właściwości chemicznych zanieczyszczeń obecnych w ściekach oraz ich zmian w wyniku procesów biochemicznego rozkładu można dokonać na podstawie analizy wartości stosunku ChZT/OWO. Wartość tego stosunku określa ilość tlenu jaka jest potrzebna do utlenienia substancji organicznych w stosunku do zawartości węgla w jej strukturze. Ponieważ końcowym produktem utleniania węgla w związkach organicznych w warunkach tlenowych jest dwutlenek węgla, punktem odniesienia jest wartość tego stosunku wynosząca 2,66 (stosunek masy tlenu do węgla w cząsteczce dwutlenku węgla).

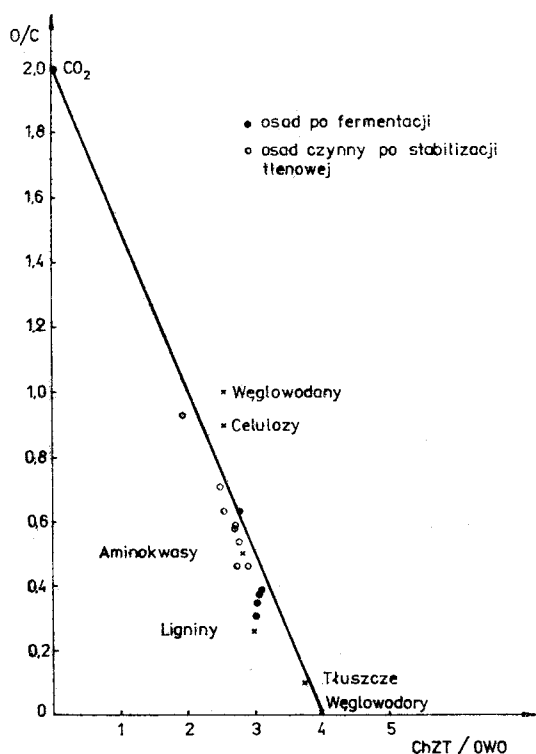
Wielkość stosunku ChZT/OWO zależy od rodzaju związków organicznych i waha się od 2,66 dla węglowodanów i celulozy do 4,66 dla węglowodorów nasyconych (tab. 1). Związane jest to z zawartością tlenu w cząsteczce zwią-

Tabela 1  
TEORETYCZNE WARTOŚCI STOSUNKU ChZT/OWO  
DLA WYBRANYCH GRUP ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

| Grupa związków                | ChZT/OWO    |
|-------------------------------|-------------|
| Węglowodory nasycone (alkany) | 4,11 ÷ 4,66 |
| Alkeny                        | 4,0         |
| Kwasy tłuszczowe              | 3,75        |
| Kwasy humusowe                | 4 *)        |
| Aminokwasy                    | 2,88        |
| Ligniny                       | 3,0         |
| Węglowodany i celulozy        | 2,66        |

\*) wartość uzyskana na podstawie badań czystego kwasu [5]

ku (stosunek atomowy tlenu do węgla — O/C). Teoretycznie wartości stosunku O/C w cząsteczce powinny zmieniać się od 2 dla dwutlenku węgla (ChZT/OWO=0) do 0 dla węglowodorów (ChZT/OWO=4÷4,66) (rys. 4).



Rys. 4. Zależność wartości stosunku atomowego O/C od wartości stosunku ChZT/OWO

Wartość stosunku ChZT/OWO w zależności od stosunku atomowego O/C opisuje równanie:

$$\text{ChZT/OWO} = 2(2 - \text{O/C}) \quad (8)$$

Na rysunku 4 naniesiono również wartości stosunków ChZT/OWO oraz O/C dla kilku składników zanieczyszczeń występujących w wodach i ściekach, tj. węglowodanów, celulozy, aminokwasów, lignin oraz tłuszczów. Kempa w pracy [3] przedstawił między innymi sumaryczne wzory chemiczne, obrazujące skład elementarny osadów ściekowych oraz obliczone dla nich wartości stosunków O/C. Na rysunku 4 naniesiono obliczone wartości ChZT/OWO i O/C dla dwóch rodzajów osadów. Wynika stąd, że zarówno osady ściekowe, jak i rozważane grupy związków organicznych leżą w po-

blizu linii teoretycznej. Uzyskane zależności pozwalają na obliczenie stosunku O/C dla poszczególnych wód lub ścieków na podstawie wartości ChZT/OWO.

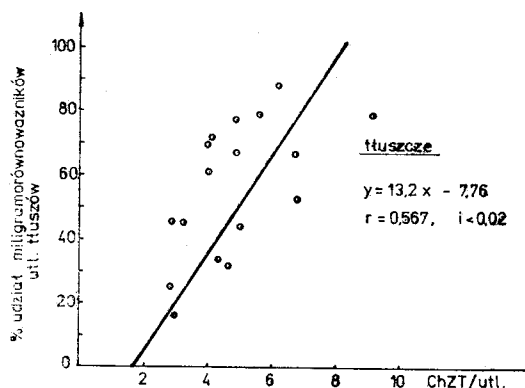
Z zawartości węgla i azotu organicznego można określić sumaryczny ogólny wzór zanieczyszczeń. Wartość atomowego stosunku H/C teoretycznie waha się od 1,8 do 2 dla rozpatrywanych grup związków organicznych (tab. 1), a praktycznie w osadach od 1,5 do 2,0 [3]. W ściekach surowych oraz biologicznie oczyszczonych, biorąc pod uwagę ich przeciętny skład (zawartość białek, tłuszczów i węglowodanów), obliczona wartość stosunku ChZT/OWO na podstawie danych z tabeli 1 wynosi około 3. Wartość tego stosunku w ściekach maleje po procesach biologicznego oczyszczania z 2,6 do 1,8 [4]. Przeprowadzone badania ścieków surowych i biologicznie oczyszczonych wykazały, że w przypadku ścieków z Opola wartość stosunku ChZT/OWO dla ścieków surowych wynosi około 5. W wyniku ubytku zanieczyszczeń organicznych w miarę postępu procesów biologicznego utleniania wartość tego stosunku maleje do 2. Związane jest to przypuszczalnie z podwyższoną zawartością tłuszczów oraz dużym udziałem ścieków przemysłowych. Natomiast dla ścieków z Raciborza i Wrocławia wartość stosunku ChZT/OWO nie ulega w zasadzie zmianom w wyniku napowietrzania i waha się odpowiednio w granicach 3÷3,5 i 3. Wskazuje to na ich przeciętny skład oraz na brak dominującego składnika ścieków, np. tłuszczów czy węglowodanów.

Wynikiem biochemicznego utleniania jest ubytek zanieczyszczeń i przyrost biomasy bakterii, której statystyczny wzór zastępczy jest następujący:  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$  [4]. Obliczona wartość stosunku ChZT/OWO dla tego wzoru wynosi 2,66. Wynika stąd, że wartość tego stosunku w czasie napowietrzania powinna dążyć do 2,66 — tak jak to ma miejsce w ściekach z Opola. Podwyższona zawartość aminokwasów może sprawić, że wartość stosunku ChZT/OWO będzie rosła w wyniku procesów humifikacji, np. w ściekach z Raciborza.

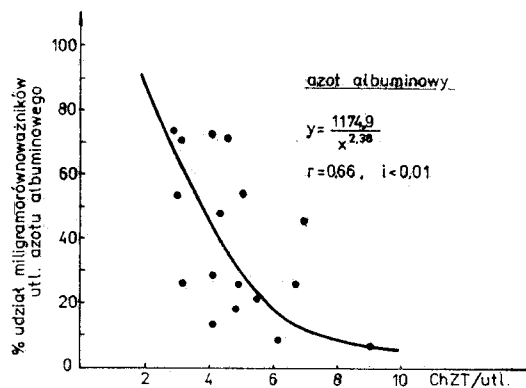
#### Wpływ składu ścieków na wartość stosunków ChZT/utl. i ChZT/OWO

Analiza wyników napowietrzania ścieków z przemysłu owocowo-warzywnego o zmiennej zawartości tłuszczów, węglowodanów i azotu albuminowego, potwierdziła wpływ składu ścieków na wartość stosunku ChZT/utl. i ChZT/OWO. Skład tych ścieków był następujący: stężenie tłuszczów zmieniało się w granicach 4÷260 g/m<sup>3</sup>, azotu albuminowego 5÷34 g/m<sup>3</sup>, cukrów 0÷82,0 g/m<sup>3</sup>. ChZT ścieków zmieniało się w granicach 300÷1020 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, BZT<sub>5</sub> = 170÷500 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, a utlenialność = 70÷220 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> [6]. Przeprowadzone badania wykazały, że wartość stosunków ChZT/OWO i ChZT/utl. maleje wraz ze spadkiem procentowego udziału azotu albuminowego w ogólnej ilości miligramów utleniających (tłuszczów,

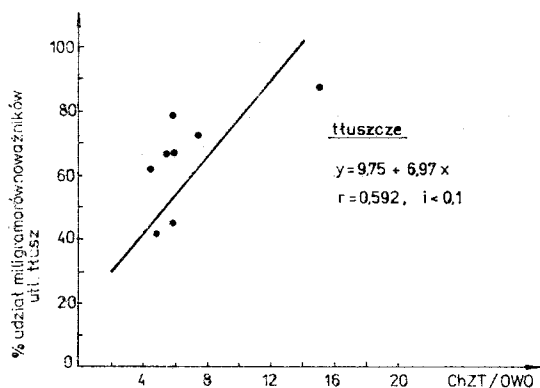
azotu albuminowego i cukrów), a rośnie wraz ze wzrostem zawartości tłuszczów (rys. 5÷8). Podwyższona zawartość tłuszczów sprawia, że wartość omawianych stosunków maleje w miarę postępowania procesów biochemicznego utleniania.



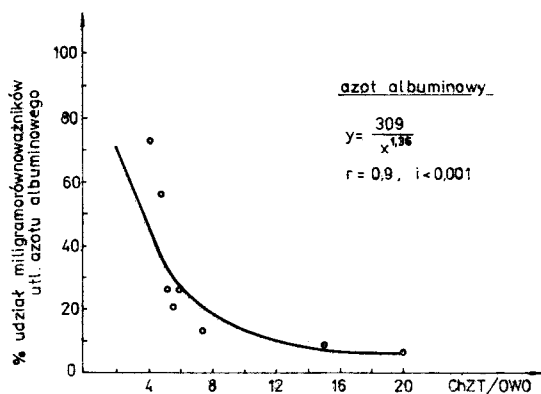
Rys. 5. Wpływ zawartości tłuszczów na wartość stosunku ChZT/utl.



Rys. 6. Wpływ zawartości azotu albuminowego na wartość stosunku ChZT/utl.



Rys. 7. Wpływ zawartości tłuszczów na wartość stosunku ChZT/OWO



Rys. 8. Wpływ zawartości azotu albuminowego na wartość stosunku ChZT/OWO

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że analiza przebiegu procesów biochemicznego utleniania podczas napowietrzania ścieków pozwala na uzyskanie informacji o właściwościach chemicznych i biochemicznych zanieczyszczeń obecnych w ściekach. Ocena wartości stosunku ChZT/utl. i ChZT/BZT<sub>5</sub> wnosi informacje o stopniu i podatności zanieczyszczeń na biochemiczny rozkład. Wartość ilorazu ChZT/OWO charakteryzuje właściwości chemiczne zanieczyszczeń, gdyż zależy on od stosunku atomowego O/C. Wartość stosunków ChZT/utl. i ChZT/OWO zależy od składu ścieków, tj. od zawartości tłuszczów, aminokwasów i węglowodanów.

## LITERATURA

1. T. KOWALSKI: Stopień biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń wód i ścieków oraz ich podatność na oczyszczanie. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej nr 59, seria Monografie nr 27, Wrocław 1988.
2. T. KOWALSKI: Determining the resistance of organic pollutants to biodegradation in water and wastewater. EPE, Vol. 13, No 2, 1987.
3. E. S. KEMPA: Systematyka osadów ściekowych. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej nr 20, Wrocław 1973.
4. Praca zbiorowa: Oczyszczanie ścieków miejskich. Arkady, Warszawa 1972.
5. A. KARCZEWSKA: Skuteczność koagulacji grup związków barwnych w wodach. Praca doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, 1985.
6. A. L. KOWAL, T. KOWALSKI, J. CZARNIECKA: Technologia oczyszczania ścieków z przemysłu owocowo-warzywnego. Raport Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, nr SPR 13/88.

## ASSESSING THE CHEMICAL AND BIOCHEMICAL PROPERTIES OF POLLUTANTS COMMONLY FOUND IN WASTEWATER

The chemical and biochemical properties of pollutants are assessed by analyzing the course of biochemical oxidation during aeration of wastewaters. Determined are the COD/COD<sub>p</sub> and COD/BOD<sub>5</sub> ratios which

provide information about the resistance or proneness of the pollutants to biochemical degradation. It has been shown that the value of the COD/TOC ratio describes the properties of chemical pollutants. The value of the COD/COD<sub>p</sub> and COD/TOC ratios was found to depend on the composition of the wastewater, particularly on the concentrations of fatty substances, amino acids and carbohydrates.