

MARIA ZDYBIEWSKA, ZOFIA MALIK
Katedra Technologii Wody i Ścieków

BADANIA NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW Z PRODUKCJI DWUMETYLOTEREFTALANU (DMT)

Szybki rozwój przemysłu chemicznego w ostatnich latach, a szczególnie tak zwanej wielkiej syntezy organicznej, spowodował w efekcie wprowadzenie do wody ze ściekami nowych produktów chemicznych, o nie zawsze jasno sprecyzowanym działaniu na środowisko wodne.

Jednym z takich nowych produktów jest włókno sztuczne elana, przy produkcji którego tworzą się znaczne ilości stężonych, niewątpliwie toksycznych ścieków. Głównym źródłem specjalnie kłopotliwych ścieków jest pierwszy etap produkcji, polegający na syntezie dwumetylotereftalanu (DMT), gdyż dalsze etapy jako polegające na zamianie estru metylowego kwasu tereftalowego na ester glikolowy tegoż kwasu, a następnie na polikondensacji otrzymanego monomeru, dają w efekcie ścieki nie tak już stężone, a więc mniej toksyczne.

Technologia pierwszego etapu produkcji opiera się na licencji i dokumentacji zakupionej w firmie ICI w Anglii i polega na następujących procesach [1]:

- 1) wydzielenie p-ksylenu z mieszaniny o-, m-, i p-ksylenów,
- 2) izomeryzacja ksylenów,
- 3) utlenienie p-ksylenu do kwasu tereftalowego (TA),
- 4) estryfikacja kwasu tereftalowego.

Do tych czynności dochodzi jeszcze regeneracja rozpuszczalników i niektórych produktów pośrednich, nadających się do zawrócenia (odzyskiwanie metanolu, kwasów p-toluilowego i tereftalowego - TA).

W procesach tych powstają bardzo groźne dla biocenozy odbiornika ścieki, mogące spowodować duże straty gospodarcze przez zakłócenie procesów biochemicznych, wstrzymanie lub

ograniczenie zdolności do życia organizmów wodnych, a więc zahamowanie procesów samooczyszczania [2] i możliwości zużycowania wody do celów wodociągowych lub przemysłowych.

Szkodliwość ścieków z produkcji DMT jest spowodowana przez:

- a) bardzo dużą kwasowość,
- b) intensywną żółtą barwę,
- c) wysoką temperaturę,
- d) silne zasolenie,
- e) zawartość związków toksycznych, jak jony miedzi, nitrozwiązki, alkohol metylowy, węglowodory aromatyczne itp.,
- f) znaczną ilość łatwoopadłej zawiesiny,
- g) duże wahania składu.

Oprócz tego ścieki te mają silne własności barwiące, mogą nadawać wodzie zapach, powodować schorzenia alergiczne, a także oddziaływać toksycznie na układ nerwowy i krwionośny człowieka [3].

Wysoka temperatura, wahająca się w granicach 40 do 80° uniemożliwia wprowadzenie takich ścieków do odbiornika, co szczególnie przy niskim pH zwiększałoby ich korozyjność przewodów i złącz.

Ponadto łatwo opadające zawiesiny, szczególnie organiczne mogłyby powodować w miejscu spuszczenia ścieków namuliska, co z kolei przy gwałtownych przyborach wód lub silnym zmaczeniu powoduje zwykle zanieczyszczenie dalszych odcinków odbiornika i uniemożliwia życie organizmów dennych.

Bardzo ważnym czynnikiem jest zawartość w tych ściekach znacznej ilości substancji toksycznych - miedzi, nitrozwiązków, węglowodorów aromatycznych, alkoholu metylowego. Stwierdzono, że na ogół działanie substancji toksycznych zawartych w ściekach sumuje się [4, 5] i to należy brać pod uwagę rozpatrując poszczególne składniki ścieków, nie w oderwaniu, ale łącznie.

Toksyczność nitrozwiązków, będących zwykle powodem silnego zabarwienia ścieków, słabo mieszających się z ogólnym nurtem i nadejających wodzie silny zapach, jak i nieliczne opracowania dotyczące ich unieszkodliwienia [6, 7,] a nawet brak dokład-

nych metod oznaczania stanowi swoisty problem w technologii oczyszczania ścieków przemysłowych.

Polskie prawodawstwo [8] nie podaje danych odnośnie dopuszczalnej ilości nitrozwiazków w wodzie odbiornika lub ściekach tam odprowadzonych. Natomiast w ZSRR normowana ilość tych zwiazków w odbiornikach wodnych nie może przekroczyć 0,1-1,0 mg/l [7]. Najmniejsze ilości tych zwiazków, które wpływają na procesy biologicznego oczyszczania ścieków miejskich wynoszą wg źródeł niemieckich [9] 3 mg/l, a w szczególnych przypadkach np. ilość dwinitrofenolu może dochodzić do 20 mg/l [10].

Z węglowodorów występujących w produkcji DMT i mogących przechodzić do ścieków najważniejsze znaczenie mają ksyleny. Związki te już przy stężeniu większym od 0,08 mg/l wywołują pogorszenie się własności organoleptycznych wody; w ilości do 1 mg/l nie wpływają na procesy samooczyszczania się wody odbiornika i przy ilości 10 mg/l hamują procesy nitryfikacyjne [11].

Dalszymi substancjami działającymi toksycznie na biocenozę odbiornika są związki miedzi, służące jak katalizator w procesie syntezy DMT. Dlatego to dopuszczalna zawartość jonów Cu^{++} w wodach odbiornika wynosi 0,1 mg/l [8].

Najmniej toksycznie z pośród wymienionych zwiazków, spotykanych w ściekach z produkcji DMT oddziałuje na odbiornik alkohol metylowy, gdyż wg CABEJSZEK i KOŁACZKOWSKIEGO [12] najniższa dawka tego zwiazku oddziałująca na odbiornik wynosi 32 mg/l CH_3OH .

Ponadto związki toksyczne wpływają na wyniki oznaczeń niektórych wskaźników zanieczyszczenia jak np. BZT. Według DOŻAŃSKIEJ [13] związki trujące zawarte w ściekach obniżają z reguły wielkość BZT, poprzez wywołanie fazy opóźnienia lub całkowite zahamowanie procesu, co powoduje nieraz zupełnie błędną interpretację BZT. Przykładem tego może być wpływ jonów miedzi na procesy nitryfikacyjne, które jak podaje OPARINA [14], już przy dawce 0,1 mg/l Cu^{++} zachodzą dopiero po upływie 30 dni.

Natomiast wpływ innych substancji organicznych na BZT jest ściśle uwarunkowany układem grup funkcyjnych [15, 16].

Przemysł produkujący elanę jest przemysłem stosunkowo nowym. W związku z tym mało znane są zarówno skład ścieków jak i metody ich oczyszczania. Pewne światło rzuca na to zagadnienie praca SZNEJERSON i UMNOWEJ [17], omawiająca skład ścieków z Nowomoskiewskiego Kombinatoru Chemicznego, jak i propozycje dotyczące ich oczyszczania. Ścieki te były również bardzo silnie stężone, gdyż ich BZT₅ wynosiło 24 g/l O₂, a BZT pełne nawet 37 g/l O₂, co stanowiło 83,4% ChZT. Zaproponowały one biologiczne oczyszczanie tych ścieków po neutralizacji, odstaniu i odpowiednim rozcieńczeniu wodą lub ściekami bytowo-gospodarczymi i ewentualnym dodatkiem odpowiedniej ilości azotu i fosforu (15 do 20 mg/l N₂ i 4 do 5 mg/l P). Stosowane obciążenie złóż biologicznych ładunkiem zanieczyszczeń charakteryzowane przez BZT₅ wynosiło 285 g/m³ dobę, a przez ChZT - 804 g/m³ dobę, przy obciążeniu objętościowym 1 m³ ścieków/m³ złoża 1 dobę.

Badane w ZSRR ścieki z produkcji DMT pochodziły z produkcji tego związku zupełnie odmienną metodą, niż to miało miejsce w przedstawionych poniżej badaniach, stąd doświadczenia rzadkie posłużyły jedynie do ukierunkowania badań, które należało przeprowadzić w całości, tym bardziej, że dotyczyły one jedynej produkcji tego związku w naszym kraju. Wobec czego przeprowadzone badania obejmowały:

- 1) okresowe badania składu fizykochemicznego ścieków,
 - 2) próby nad ich zubożeniem i wydzieleniem osadów,
 - 3) biologiczne oczyszczanie ścieków na złożach zraszanych,
- co pozwoliło już na wyciągnięcie pewnych ogólnych wniosków dotyczących sposobów unieszkodliwiania tych ścieków, przed wprowadzeniem ich do odbiornika.

Część doświadczalna

Badane ścieki pochodziły z Zakładów Chemicznych "Blachownia" w Blachowni Śląskiej, z oddziału produkującego dwumetylotereftalan (DMT).

Według dokumentacji technicznej [1] dla tego oddziału, ścieki z instalacji DMT powinny spływać w sposób ciągły, z tolerancją $\pm 10\%$, w stosunku do ich jakości i ilości.

W skład badanych ścieków wchodziły:

- a) ścieki z destylacji ksylenu - zasadniczo obojętne, o temperaturze otoczenia,
- b) z destylacji metanolu - zawierające Cu^{++} , silnie kwaśne, około 3% H_2SO_4 , o temperaturze wyższej od 90° ,
- c) z filtrowania kwasu tereftalowego - silnie kwaśne, około 3% HNO_3 , o temperaturze bliskiej 90° ,
- d) z ługowego mycia aparatury - pH 8-9, z zawartością Cu^{++} , SO_4^{--} , o temperaturze około 80° ,
- e) z regeneracji kwasu ftalowego - kwaśne z zawartością NaHSO_4 i kwasów aromatycznych, o temperaturze około 40° ,
- f) ścieki z tras zabezpieczających, spływające grawitacyjnie, kwaśne z zawartością HNO_3 i H_2SO_4 .

Dla scharakteryzowania badanych ścieków z produkcji DMT, przed rozpoczęciem prac związanych z wyborem metody oczyszczania tych ścieków, wykonano częściowe analizy pobieranych prób.

Analiza ścieków obejmowała:

- a) na miejscu poboru prób: przybliżony pomiar pH, temperaturę oraz opisowe określenie mętności, barwy i zapachu,
- b) w laboratorium - pomiar pH za pomocą pH-metru, oznaczenie utleniałości z KMnO_4 [18], chlorków metodą merkurometryczną [19], chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą szybką [20], pięciodniowego biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT₅) metodą rozcieńczeń [21], z tym, że tlen oznaczano zmodyfikowaną metodą wg ALSTERBERGERA [22], ze względu na przewidywaną, podwyższoną zawartość azotanów w ściekach, zawartość siarczanów metodą wagową [18], miedzi metodą kolorymetryczną z dwuetylotiokarbaminianem sodu [23], suchej pozostałości po prażeniu, straty po prażeniu oraz zawiesiny ogólnej, mineralnej i organicznej metodami wagowymi, nitrozwiązków metodą kolorymetryczną z glikozą [24], azotu organicznego metodą KJELDAHLA, azotu amonowego, azotynowego i azotanowego metodami kolorymetrycznymi [18], pomiar stężenia alkoholu metylowego po oddestylowaniu i utlenieniu go do formaldehydu, metodą kolorymetryczną z kwasem chromotropowym [24], węglowodórów aromatycznych metodą kolorymetryczną z kwasem formaldehydo-siarkowym [25].

Pomiary ekstynkcyjnej dla określenia ilości alkoholu metylowego i węglowodorów aromatycznych dokonywano na kolorymetrze PULFRICHA, przy długości fali 5700 Å, dla oznaczenia alkoholu metylowego i 4130 Å, dla węglowodorów aromatycznych.

Ponadto przeprowadzono badania nad szybkością opadania zawieszin zawartych w ściekach, przy użyciu lejów IMHOFFA [26].

Wyniki analiz ścieków przedstawiono w tablicy I.

Następnym etapem badań nad ściekami z DMT były próby mechanicznego i chemicznego ich oczyszczania. Badania te przeprowadzono na próbce ścieków z dnia 9. 04. 65 r.

Biorąc pod uwagę znaczną zawartość w ściekach łatwoopadłego osadu, jako pierwszą czynność, przeprowadzono ich sedymentację w lejach IMHOFFA, stosując jednogodzinny czas osadzania.

Po zdekantowaniu i przesączeniu ścieków przez bibułę filtracyjną, przystąpiono do badań nad odkwaszaniem. Odkwaszanie przeprowadzono dwoma metodami:

a) przy użyciu złoża zasadowego o średnicy 4 cm i wysokości 55 cm, wypełnionego dolomitem, o wielkości ziarn 1-3 mm, z wagą ziarn o wielkości 1-2 mm. Przepływ ścieków był z góry w dół. Dawkowanie ścieków odbywało się w sposób ciągły z umieszczonej nad kolumną butli. Stosowano różne szybkości przepływu w granicach od 0,66 do 3,29 m/h, badając pH wycieku przy poszczególnych szybkościach.

Wyniki tych doświadczeń przedstawiono w tablicy II.

b) za pomocą mleka wapiennego. Stosowano tu 5% roztwór technicznego tlenku wapnia, co w efekcie dawało stężenie 18,9 g/l CaO. Przy pomocy tego roztworu przeprowadzono próby zobojętnienia ścieków, doświadczalnie dobierając dawkę, potrzebną do zobojętnienia. Z badań tych wynikało, że potrzebna tu dawka wynosiła 4,73 g/l CaO.

Okazało się, że metoda odkwaszania za pomocą mleka wapiennego była dla ścieków z produkcji DMT dogodniejsza, gdyż na złożach dolomitowych wydzielali się osad CaSO_4 , który hamował szybkość reakcji. Ponadto złożo dawało duży opór wskutek gromadzenia się w jego dolnych warstwach wydzielającego się CO_2 .

Tablica I

Wyniki analizy surowych ścieków z produkcji DMT

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Nr próby				
		I	II	III	IV	V
		Data pobrania próby				
		10.III.65	29.III.65	9.IV.65	7.VII.65	8.VII.65
1.	pH	0,3	1,8	0,9	0,4	0,4
2.	temperatura °C	45,0	43,0	-	-	60,0
3.	barwa (opisowo)	żółta	zielona	żółta	żółta	żółta
4.	zapach	intensywny, specyficzny (nitrozwiazki)				
5.	chlorki mg/l Cl'	457,5	220,0	247,0	1.100,0	917,0
6.	siarczany mg/l SO ₄ '	3.600,0	3.105,0	1.927,0	3.830,0	3.180,0
7.	azot organiczny mg/l	140,0	69,7	268,0	27,8	262,0
8.	azot amonowy mg/l NH ₄ '	25,3	4,0	41,3	137,5	38,5
9.	azot azotynowy mg/l NO ₂ '	0,300	0,382	0,0620	0,0150	0,0225
10.	azot azotanowy mg/l NO ₃ '	5.000,0	78,2	2.500,0	2.000,0	2.200,0
11.	utlenialność mg/l O ₂	1.400,0	330,0	1.290,0	920,0	2.100,0
12.	ChZT mg/l O ₂	26.700,0	8.030,0	14.600,0	9.000,0	37.000,0
13.	BZT ₅ mg/l O ₂	20.650,0	4.060,0	9.330,0	4.240,0	34.400,0
14.	$\frac{BZT_5}{ChZT} \cdot 100 \%$	77,4	50,5	63,9	47,2	93,0
15.	miedź mg/l Cu''	5.000,0	760,0	167,0	244,0	172,0
16.	nitrozwiazki jako kwas pikrynowy mg/l	806,0	51,8	106,0	1.780,0	1.250,0
17.	alkohol metylowy mg/l	15.325,0	2.600,0	7.000,0	2.975,0	25.000,0
18.	Węglowodory aromatyczne jako p-ksylen mg/l	985,0	55,0	542,0	120,0	1.050,0
19.	sucha pozostałość mg/l	26.780,0	26.586,0	19.210,0	19.286,0	21.360,0
20.	pozostałość po prażeniu mg/l	11.900,0	17.356,0	8.820,0	12.338,0	11.818,0
21.	strata przy prażeniu mg/l	14.880,0	9.530,0	10.330,0	6.948,0	9.542,0
22.	zawiesina ogólna mg/l	8.380,0	1.184,0	4.710,0	340,0	5.596,0
23.	zawiesina mineralna mg/l	400,0	718,0	424,0	206,0	586,0
24.	zawiesina organiczna mg/l	7.980,0	466,0	4.286,0	134,0	5.010,0
25.	Opadalność w leju Imhoffa ml/L					
	po 5 minutach	400	530	410	0,15	430
	" 10 "	315	260	305	0,3	390
	" 15 "	285	185	280	0,4	375
	" 20 "	270	150	260	0,6	370
	" 30 "	250	110	240	1,8	310
	" 45 "	230	94	220	3,0	305
	" 60 "	223	86	210	5,0	300
	" 90 "	220	80	205	7,0	300
	" 120 "	218	68	200	8,0	295

Wyniki te powodowały konieczność wzruszania co pewien czas złoża i wpływały niekorzystnie na proces odkwaszania.

Tablica II

Odkwaszanie ścieków na złożu dolomitowym

Lp.	Obciążenie objętościowe złoża		Obciążenie powierzchniowe złoża	pH wycieku
	l/h	ml/min	$m^3/m^2 \cdot h = m/h$	
	ś c i e k i s u r o w e			0,9
1.	4,20	70,0	3,29	3,6
2.	3,90	65,0	3,07	4,5
3.	3,60	60,0	2,84	5,0
4.	3,00	50,0	2,35	5,5
5.	2,30	38,3	1,81	6,0
6.	1,83	30,5	1,44	6,2
7.	0,84	14,0	0,66	6,4

Po neutralizacji ścieków mlekiem wapiennym wytrącony osad oddzielano na drodze sedimentacji w lejach IMHOFFA, a następnie jeszcze sączono przez bibułę filtracyjną, dla usunięcia bardzo drobnej, nieosadzonej zawiesiny, która mogłaby przeszkadzać w procesach biologicznego oczyszczania takich ścieków.

Przed biologicznym oczyszczaniem zubożonych ścieków wykonano jeszcze częściową ich analizę, dla stwierdzenia stopnia usunięcia niektórych ważniejszych zanieczyszczeń. Analiza ta obejmowała oznaczenie: pH, barwy, zapachu, ChZT metodą dwuchromianową szybką, BZT₅, zawartość jonów Cu⁺⁺ i węglowodorów aromatycznych.

Wyniki tych oznaczeń przedstawia tablica III.

Badania nad możliwością biologicznego oczyszczania ścieków z produkcji DMT przeprowadzono przy użyciu laboratoryjnych modeli złóż zraszanych, do zasilania których stosowano zubożone i osadzone ścieki.

Tablica III

Wyniki analizy ścieków po neutralizacji i odsączeniu osadu
(próba III, z dnia 9.04. 65 r.)

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Stężenie w ściekach	
		surowych	spreparowanych
1.	pH	0,9	7,0
2.	barwa (opisowo)	żółta	żółta
3.	zapach (opisowo)	int., spec., nitro- związków	spec., nitrozwią- zki
4.	ChZT mg/l O ₂	14.600,0	10.800,0
5.	BZT ₅ mg/l O ₂	9.330,0	8.900,0
6.	miedź mg/l Cu ⁺⁺	167,0	34,0
7.	węglowodory aro- matyczne jako p-ksylen mg/l	542,0	190,0

Złóża wpracowywano przez dwunastodniowe zraszanie odpływem z pracującego złoża zraszanego, oczyszczającego ścieki miejskie. Następnie złoża zasilano syntetycznymi ściekami miejskimi, sporządzonymi wg WEINBERGERA [27], po odpowiedniej ich modyfikacji. Dodatek tych ścieków w ilości 20% stosowano przez cały okres doświadczeń, przy dozowaniu na złoża badanych ścieków. Stężenie ścieków z produkcji DMT, poddawanych biologicznemu oczyszczeniu regulowano ze względu na ładunek zanieczyszczeń charakteryzowanych przez BZT₅, w miarę potrzeby rozcieńczając je wodą wodociągową. Oznaczenie DMT jako głównego zanieczyszczenia było utrudnione, ze względu na brak szybkiej metody ruchowej. Tak więc złoża pracowało kolejno z obciążeniem BZT₅ równym: 26,4; 44,5; 66,8; 89,0 i 135 mg/l O₂. Równolegle kontrolowano również ChZT metodą szybką i podwyższano je, gdy w wycieku stwierdzono znaczną, przynajmniej 80% obniżkę ChZT.

Po uzyskaniu stężenia zanieczyszczeń równego 200 mg/l BZT₅ przystąpiono do stałych oznaczeń kontrolnych. Polegały one na oznaczaniu w odstępach 2-3 dniowych: temperatury, pH, utlenialności z KMnO₄, ChZT metodą dwuchromianową szybką, BZT₅ metodą rozcieńczeń oraz azotu amonowego, azotynowego i azotanowego, jak wskaźników stopnia nityfikacji.

Po upływie 19 dni pracy złoża w tych warunkach podwyższono stężenie dawkowanych ścieków do 375,0 mg/l O₂ liczone na BZT₅ i ten etap doświadczeń prowadzono przez okres 16 dni. Po tym czasie stężenie ścieków podwyższono do 475 mg/l O₂, a następnie nawet do 526,0 - 653,0 mg/l O₂.

Niezależnie od stężenia zanieczyszczeń, przez cały czas przeprowadzanych obserwacji stosowano obciążenie objętościowe bliskie 1 m³/m³. dobę, co pozwoliło ujednolicić interpretację wpływu zanieczyszczeń na uzyskiwane efekty oczyszczenia.

Wyniki biologicznego oczyszczenia badanych ścieków przedstawia tablica IV.

Omówienie wyników

Na podstawie przeprowadzonych analiz fizykochemicznych ścieków z produkcji DMT można stwierdzić, że ścieki te były bardzo stężone, gdyż ich ChZT było w granicach od 8.030 do 37.000 mg/l O₂, BZT₅ 4.060 do 34.000 mg/l O₂; zawierały znaczne ilości węglowodorów aromatycznych, alkoholu metylowego, nitro związków i miedzi. Już te cechy wykazywały, że ścieki te muszą być specjalnie starannie oczyszczone, gdyż wielokrotnie przekraczają swym stężeniem wszelkie normy, dotyczące stężenia substancji w ściekach wprowadzanych do odbiornika. Potwierdzają to również inne ich cechy jak bardzo niskie pH, ilość azotu, szczególnie azotanowego, siarczanów i suchej pozostałości oraz zawiesin.

Jak to widać z tablicy I stężenie poszczególnych zanieczyszczeń wahało się w szerokich granicach, co zwraca uwagę na konieczność starannego ich uśredniania.

Wybrane metody ich oczyszczenia miały na celu usunięcie przede wszystkim tych składników, które mogłyby w efekcie przeskądzać w planowanym, zbiorczym, biologicznym oczyszczeniu tych ścieków w mieszaninie ze ściekami innych oddziałów produkcyjnych. Zakład nie posiada w zasadzie ścieków silnie alkalicznych, które mogłyby zubożać ścieki z produkcji DMT. Z tego względu oraz ze względu na ich znaczną korozyjność

Tablica IV

Efekty pracy złoza zraszanego zasilanego ściekami
z produkcji DMT

Obciążenie obj. ok. $1 \text{ m}^3/\text{m}^3$. dobę

$t = 18 - 26^\circ\text{C}$

Lp.	Czas pracy dni	pH		Utlenialność			ChZT			BZT ₅			Azot					
		sur.	ocż.	sur.	ocż.	%	sur.	ocż.	%	sur.	ocż.	%	amonowy		azotynowy		azotanowy	
				mg/l O ₂			mg/l O ₂			mg/l O ₂			sur.	ocż.	sur.	ocż.	sur.	ocż.
		mg/l NH ₄ '	mg/l NO ₂ '	mg/l NO ₃ '														
1.	8	7,2	7,8	55,0	17,2	68,7	296,6	66,7	77,7	202,5	29,2	85,6	0,60	0,0	0,0005	0,0021	37,5	60,0
2.	12	7,0	7,8	43,5	16,1	63,0	289,0	48,9	83,2	194,0	3,8	98,0	0,53	śl.	0,0005	0,0054	38,3	50,0
3.	15	7,2	7,8	52,0	15,3	70,3	281,0	16,9	94,0	196,0	9,3	95,3	0,52	0,0	0,0005	0,0013	40,0	62,3
4.	19	7,3	7,8	60,0	14,4	76,0	231,0	14,9	93,5	219,5	2,7	98,8	0,57	0,05	0,0004	0,0013	42,0	66,5
5.	21	7,1	7,8	84,0	21,0	75,0	490,0	57,7	87,8	380,0	19,5	94,8	1,35	śl.	0,0013	0,0250	114,3	114,3
6.	25	7,3	8,0	82,5	23,0	72,1	428,0	52,4	85,4	376,0	43,4	88,3	1,40	0,30	0,0012	0,0454	111,0	111,0
7.	30	7,1	7,7	72,0	22,0	69,5	452,0	34,7	92,0	353,0	23,1	93,3	1,78	0,50	0,0014	0,0666	145,0	145,0
8.	35	7,3	7,7	76,0	24,7	67,6	480,0	65,0	86,5	368,0	30,0	91,8	0,87	0,75	0,0014	0,0666	145,0	145,0
9.	50	7,2	7,7	77,5	26,5	65,8	610,0	20,0	96,7	488,5	14,2	97,0	1,30	0,10	0,0012	0,0218	218,0	218,0
10.	52	7,0	7,8	67,0	14,0	79,9	606,0	10,1	98,2	475,0	4,8	98,9	2,25	śl.	0,0074	0,0364	225,0	225,0
11.	55	7,4	7,9	54,0	26,6	50,7	585,0	10,1	98,3	469,6	5,6	98,9	2,34	0,25	0,0070	0,0666	229,0	229,0
12.	58	7,5	7,9	94,0	18,7	80,2	697,0	10,0	98,3	570,0	13,5	97,6	2,71	śl.	0,0012	0,0923	274,0	274,0
13.	65	7,5	7,7	88,0	20,0	76,2	760,0	31,2	96,0	652,7	17,6	97,4	2,90	śl.	0,0012	0,0573	273,0	273,0
14.	69	7,5	8,0	80,0	33,0	60,0	748,0	78,0	89,6	526,3	60,9	88,4	3,00	0,4	0,0011	0,1333	256,0	256,0
15.	73	7,1	7,6	86,0	33,7	50,5	758,0	51,0	80,0	557,0	40,5	92,7	2,50	śl.	0,0013	0,0666	250,0	250,0

(pH 0,3 do 1,8; kwasy azotowy i siarkowy) bardzo wskazanym było ich zobojętnianie wprost na oddziale produkcyjnym. Jak już zaznaczono w części doświadczalnej, do tego celu lepiej nadawała się metoda zobojętniania przy pomocy mleka wapiennego. Ilości tlenu wapnia konieczne do zobojętniania próby ścieków z dnia 9. 04. 1965 r. (pobranej w dużej ilości i mającej służyć do badań nad biologicznym oczyszczaniem), o pH początkowym 0,9 wynosiły 4,73 g CaO (pH = 7,0). Otrzymany w efekcie tego procesu osad wymagał jednogodzinnej sedymentacji, gdyż ilość wypadającego i osadzającego się osadu nie zwiększała się po tym czasie.

Przy zobojętnianiu ścieków mlekiem wapiennym zaobserwowano wydzielanie się kłaczkowatego łatwo opadającego osadu o barwie zielonej. Biorąc pod uwagę, że główny produkt syntezy, to jest DMT był barwy białej, niewątpliwie barwę tę powodowały jednocześnie wytrącające się sole miedzi i ewentualnie nitrowiązki. Potwierdzają to badania ilościowe (tablica III), gdyż istotnie ilość miedzi w ściekach zmniejszała się w cytowanej próbie z 167,0 mg/l Cu^{++} do 34,0 mg/l Cu^{++} , a więc o około 80%. Pokrywa się to w przybliżeniu z wynikami uzyskanymi przy usuwaniu miedzi ze ścieków w Zakładach Chemicznych w Oświęcimiu za pomocą wapna poacetylenowego [28]. Z innych zanieczyszczeń również węglowodory aromatyczne zostały w tym procesie w znacznym stopniu usunięte i ilość ich zmalała z 542,0 mg/l do 190,0 mg/l p-ksylenu to jest o około 65,0%. Natomiast wielkość innych zanieczyszczeń organicznych, charakteryzowana przez ChZT zmniejszyła się o około 26,0%, a BZT₅ zaledwie o 5% (tablica III).

Po zobojętnieniu i usunięciu ze ścieków zawiesin, dalszym etapem oczyszczenia i unieszkodliwiania ścieków z produkcji DMT były próby nad biologicznym oczyszczaniem. Dla stwierdzenia czy ścieki z produkcji dwumetylotereftalanu podlegają biologicznemu oczyszczeniu wprowadzano je na model złoża zraszanego, stosując wzrastające dawki ścieków. Próby te przeprowadzono z zachowaniem możliwie optymalnych warunków pracy złoża, a mianowicie: zapewniono dostateczną ilość pożywki (stały dodatek syntetycznych sóleków miejskich); temperatura podczas ca-

tego okresu pracy wahała się w granicach 18 do 26^o, z przewagą temperatur 20 do 23^o; pH regulowano w granicach 7,0 - 7,5, eliminując w ten sposób do minimum ujemny wpływ zbyt dużych wahań odczynu ścieków.

Jeżeli chodzi o obciążenie to należy je rozważyć ze względu na obciążenie objętościowe, jak i ze względu na obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń. Wielkość obciążenia objętościowego wynosząca średnio około 1 m³/m³.dobę odpowiadała złożom niskoobciążonym. Jednak ze względu na obciążenie zanieczyszczeniami było stosunkowo wysokie. Jako ogólne wskaźniki zanieczyszczenia przyjęto tu oznaczanie utlenialności, ChZT i BZT₅. Obciążenie złoża ładunkiem zanieczyszczeń charakteryzowane przez utlenialność zawarte było w granicach 43,5 do 94,0 mg/l O₂; przez ChZT od 231,0 do 760,0 mg/l O₂ i BZT₅ od 194,0 do 652,7 mg/l O₂ (tablica IV). Tak ogromna rozpiętość wielkości zanieczyszczeń w zależności od zastosowanej metody oznaczania, również i w tym przypadku świadczy, że w odniesieniu do ścieków przemysłowych oznaczanie szczególnie utlenialności metodą nadmanganianową nie daje rzeczywistej ich charakterystyki. W mniejszym stopniu uwaga ta odnosi się w tym konkretnym przypadku badanych ścieków do BZT₅, gdyż tu stanowiło ono od 67,2 do 85,7% ChZT.

Wybór metody złóż biologicznych, niskoobciążonych ze względu na obciążenie objętościowe, do oczyszczania takich ścieków był podyktowany możliwością obserwacji jak wpływają na ten proces coraz to zwiększające się ilości substancji o niezbadanym bliżej wpływie. Do badań używano bowiem ścieków których zarówno skład jak i technologia oczyszczania są słabo poznane. Należy tu podkreślić, że w odniesieniu do ścieków przemysłowych metoda biologicznego oczyszczenia za pomocą złóż zraszanych ma tę wyższość nad metodą osadu czynnego, że złoża są odporniejsze na znaczne nawet przeciążenia oraz ze względu na krótszy okres stykania się substancji toksycznych z błoną biologiczną. Miało to szczególne znaczenie w przypadku wyboru metody oczyszczenia ścieków z produkcji DMT, gdyż ścieki - jak to już zaznaczono - charakteryzowały się znaczną zmiennością

stężenia. Tak więc koniecznym było ustalenie granicznego stężenia tych ścieków, tak aby nie były toksyczne dla drobnoustrojów błony biologicznej i jednocześnie aby zachodził proces rozkładu substancji organicznych w nich zawartych.

W dozowanych na złoże ściekach ilość substancji toksycznych była następującego rzędu: miedź 0,68 do 1,7 mg/l Cu⁺⁺, węglowodory aromatyczne 3,9 do 9,5 mg/l p-ksylenu, alkohol metylowy 14,0 do 35,0 mg/l CH₃OH, nitrozwiazki 2,12 do 5,3 mg/l kwasu pikrynowego, przy założeniu, że zawartość dwu ostatnich związków nie uległa zmianie, w czasie zubożniania i odstawiania ścieków.

Niezbędny czas dla przystosowania drobnoustrojów do biologicznego oczyszczania ścieków z produkcji DMT wynosił około 20 dni. Wskazuje na to kontrola procesu prowadzona przez oznaczanie ChZT.

W dalszym etapie, ze względu na trudność znalezienia szybkiej metody oznaczania tereftalanu dwumetylu w ściekach, do kontroli procesu stosowano zarówno oznaczanie BZT₅ jak i ChZT.

Obciążenie zanieczyszczeniami o BZT₅ w granicach 194,0 do 219,5 mg/l O₂ i ChZT 231,0 do 296,6 mg/l O₂, wymagało kilkunastu dni pracy dla osiągnięcia redukcji BZT₅ w granicach 95,3 do 98,8% i ChZT w granicach 83,2 do 94,0% (tablica IV poz. 2-4).

Zmiana dawki ścieków, co odpowiadało BZT₅ 353,0 do 380,0 mg/l O₂ i ChZT 428,0 do 490,0 mg/l O₂ wywołała bardzo nieznaczne zahamowanie efektu oczyszczania w dobrze pracującym złożu, co wyrażało się zmniejszeniem BZT₅ ścieków o tym stężeniu w granicach 88,3 do 94,8%, a ChZT 85,4 do 92,0% (tablica IV poz. 5-8).

Dalsze podwyższenie obciążenia złoża ze względu na zanieczyszczenia do BZT₅ w granicach 469,6 do 488,5 mg/l O₂ i ChZT 585,0 do 610,0 mg/l O₂ nie spowodowało jeszcze zahamowania efektów procesu oczyszczania, jeżeli chodzi o te wskaźniki.

Natomiast przy kolejnym podwyższeniu stężenia ścieków z produkcji DMT dawkowanych na złoże do BZT₅ w granicach 526,3

do 632,7 mg/l O_2 i ChZT 697,0 do 760,0 mg/l początkowo nie wykazywało wpływu na uzyskiwane efekty, ale w miarę przedłużania się czasu pracy w tych warunkach efekt oczyszczania ulegał obniżeniu do 88,4% w przypadku BZT₅ i do 80,0% w przypadku ChZT.

Zwraca tu uwagę obok bardzo zaniżonych wyników utlenialności – o czym już poprzednio wspomniano – również stosunkowo mały spadek wartości bezwzględnej tej wielkości i stosunkowo wysoka utlenialność oczyszczonych ścieków w porównaniu z odpowiednimi wielkościami BZT₅ i ChZT. Wydaje się to w wyraźny sposób świadczyć o nieprzydatności metody oznaczania utlenialności nadmanganianowej, jako charakterystyki stopnia zanieczyszczenia takich ścieków jak i kontroli procesu ich oczyszczania.

Ponadto zauważono, że każdorazowe podwyższenie stężenia zanieczyszczeń oczyszczanych ścieków, doprowadzanych na złożę powodowało okresowe zahamowanie efektywności pracy złoża, spowodowane koniecznością przystosowania się mikroorganizmów błony biologicznej do usuwania zwiększonych ilości zanieczyszczeń. Okres adaptacji drobnoustrojów do rozkładania zanieczyszczeń był dość długi i wynosił przeciętnie kilkanaście dni (11 do 17), po których następowała zwykle poprawa efektów oczyszczania, z wyjątkiem ostatniej serii (tablica IV poz. 12–15), gdzie efekty oczyszczania uległy pogorszeniu.

Dodatkowym zadaniem, jakie sobie postawiono, było zbadanie przebiegu procesów mineralizacji związków azotowych, zachodzących w czasie oczyszczania ścieków z produkcji DMT, na złożach biologicznych.

Przy najniższym ze stosowanych obciążeń (BZT₅ 194,0 do 219,5 mg/l O_2) procesy mineralizacji odbywały się prawidłowo. Ilość amoniaku w oczyszczonych ściekach malała do śladów; wzrost zawartości azotanów był kilkakrotny jak i azotanów, których ilość dochodziła do 158% ilości doprowadzonych na złożę. Należy tu zaznaczyć, że ilość azotanów była w badanych ściekach wysoka i wynikała ze stosowanego rozcieńczenia surowych ścieków.

Nowa, zwiększona dawka ścieków (BZT₅ 353,0 do 380,0 mg/l O_2) spowodowała pewne zahamowania procesów nitryfikacyjnych,

gdyż w odpływie pojawił się już amoniak w ilości do 0,75 mg/l; ilość azotynów ulegała jeszcze zwiększeniu, ale ilość azotanów nie ulegała dalszej zmianie.

W podobny sposób przebiegały procesy nitryfikacyjne przy następujących dawkach ścieków.

Zahamowanie procesów nitryfikacyjnych (przebiegała tylko I faza nitryfikacji, to jest utlenienie amoniaku do azotynów) zostało prawdopodobnie spowodowane zarówno zbyt dużym obciążeniem ze względu na zanieczyszczenia, jak i obecnością w ściekach substancji, w pierwszym rzędzie hamujących procesy nitryfikacji jak jony miedzi (cytowane już stężenie w granicach 0,68 do 1,7 mg/l Cu^{++}) lub inne substancje jak węglowodory czy nitrozwiązki. Nie wykluczony jest również wpływ głównego produktu, to jest DMT, którego wpływ na życie biologiczne jest bliżej niezbadany.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że ścieki z produkcji dwumetylotereftalanu przed właściwym ich oczyszczaniem np. na oczyszczalni ogólno-zakładowej wymagają oczyszczenia mechanicznego i chemicznego. Poza tym nadają się do oczyszczania biologicznego na złożach zraszanych po odpowiednim rozcieńczeniu, z dodatkiem ścieków bytowo-gospodarczych lub bioelementów. Należałoby jednak jeszcze przeprowadzić próby oczyszczania ich w mieszaninie ze ściekami z innych oddziałów produkcyjnych.

Streszczenie i wnioski

1. Ścieki z produkcji dwumetylotereftalanu charakteryzowały się wysokim stężeniem zanieczyszczeń (wyrażonych przez BZT_5 i ChZT) oraz dużą zmiennością tego stężenia.

2. Metoda odkwaszania ścieków z oddziału DMT za pomocą mleka wapiennego okazała się słuszniejsza z punktu widzenia ekonomicznego i technologicznego.

3. Dodatek soli wapnia pozwolił poza neutralizacją i usunięciem zawiesin ze ścieków na zmniejszenie ilości miedzi, wytrąconej w postaci wodorotlenku i węglowodorów aromatycznych, które zostały prawdopodobnie zaadsorbowane przez powstały osad.

4. Oczyszczanie ścieków na złożach zraszanych zachodziło bez żadnych zakłóceń przy obciążeniu objętościowym ok. 1 m^3 ścieków / 1 m^3 złoża i dobę i obciążeniu ładunkiem zanieczyszczeń charakteryzowanym przez BZT_5 wynoszącym ok. $220 \text{ g O}_2/\text{m}^3$. dobę i przy ChZT ok. $300 \text{ g O}_2/\text{m}^3$.dobę.

5. Zahamowanie procesów nityfikacyjnych następowało dopiero przy obciążeniu ładunkiem zanieczyszczeń, wyrażonym przez BZT_5 wynoszącym ok. $375 \text{ g O}_2/\text{m}^3$.dobę.

6. Za graniczną wartość obciążenia złoża ładunkiem zanieczyszczeń charakteryzowanych przez BZT_5 można przyjąć $375 \text{ g O}_2/\text{m}^3$.dobę, przy obciążeniu objętościowym wynoszącym ok. 1 m^3 ścieków / 1 m^3 złoża i dobę.

LITERATURA

- [1] Zbiorowe: "Projekt techniczno-robotyczny podoczyszczalni ścieków DMT", maszynopis, Warszawa, 1962.
- [2] PETRU A., "Prumyslovè odpadni vody" - Státni Nakladatelstvi Technické Literatúry, Praha, (1961).
- [3] BERGMAN B.E.: "Promyszlennyj sintez aromaticzeskich nitrosojedinienij i aminow", Izdatielstwo "Chimija", Moskwa (1964).
- [4] CZERKINSKIJ S.N.: "Sanitarnyje usłowija spuska stocznych wod w wodojomy", Izd. Ministerstwa Komunalnowo Chozajstwa RSFSR, Moskwa, (1962).
- [5] CZERKINSKIJ S.N.: "Gigieniczeskoje normirowanije pri odnowreniennom zagriaznieniji wodojomow nieskolnikami wrednymi wieszczestwami" - w zbiorze "Sanitarnaja ochrona wodojomow ot zagriaznienija promyszlennymi stocznyimi wodami", wyp. 4, Gos. Izd. Med. Lit. Medgiz, Moskwa, (1960).
- [6] KUCHARSKI J, STERNINSKI A.: "Z prac badawoczych nad unieszkodliwianiem ścieków z produkcji nitrozwiązków" - Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 34, 439, (1960).
- [7] Zbiorowe: "Oczistka stocznych wod proizwodstwa nitroproduktow - w zbiorze "Chimiozeskaja oczistka promyszlennych stocznych wod", Goststroizdat USSR, Kijew, (1961).
- [8] Zbiorowe: "Prawo wodne", Wydawnictwo Prawnicze, Warszawa, (1964).
- [9] Praca zbiorowa: "Industrie Abwasser", 6, 176, (1952).

- [10] WILKINSON R.: "Treatment and disposal of waste waters containing picric acid and dinitrophenol" - *Industrial Chemistry*, 27, 59, (1951).
- [11] RUBLEWA M.N.: "Predielno dopustimaja koncentracija kislota w wodie wodojomow" - w zbiorze "Sanitarnaja ochrona wodojomow ot zagriaznienija promyslennymi stocznyimi wodami", wyp. 4, Moskwa, (1960).
- [12] CABEJSZEK I., KOŁACZKOWSKI S. i inni: "Projekt ujednoczenia wytycznych do klasyfikacji wód powierzchniowych" - *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 34, 18, (1960).
- [13] DOŻANSKA W.: "Wpływ różnych czynników na biochemiczne zapotrzebowanie tlenu ścieków" - *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 35, 199, (1961).
- [14] OPARINA O.P.: "Wlijanije miedi na biochimizskoe potreblenije kisloroda" - w zbiorze "Sanitarnaja ochrona wodojomow ot zagriaznienija", wyp. 1, Gos. Izd. Med. Literatury, Moskwa, (1949).
- [15] MEINCK F.: "Über den Einwohnergleichwert industrieller Abwässer" - *Gesundheits Ingenieur*, 76, 225, (1955).
- [16] ARENSZTEIN A.M. i inni: "Wyjasnienije toksiczeskowo diejstwija niekotorych organiczeskich kislota, efirow fosfornoj kislota i aminow na mikroorganizmy wiedzuszczije biochimizskemu oczistku stocznych wod" - w zbiorze: "Biochimizskaja oczistka stocznych wod predprijatij chimizzeskoj promyslennosti", Gos. Izd. Lit. po Stroit. Archit. i Stroit. Mat., Moskwa, (1962).
- [17] SZNEJERSON L.I., UMNOWA Z.A.: "Biochimizskaja oczistka stocznych wod proizwodstwa dimetyltereftalata" - w zbiorze: "Biochimizskaja oczistka stocznych wod predprijatij chimizzeskoj promyslennosti", Gos. Izd. Lit. po Stroit. Archit. i Stroit. Mat., Moskwa, (1962).
- [18] JUST J., HERMANOWICZ W.: "Fizyczne i chemiczne badanie wody do picia i potrzeb gospodarczych", PZWL, Warszawa, (1964).
- [19] KRIUKOW P.A., NOMIKOS L.J.: "Mierkurometriczeskij metod opredielenija koncentracji jonow chlora" - w zbiorze: "Sowremiennyje metody chimizskowo analiza prirodnoj wody", Izd. Akademii Nauk SSSR, Moskwa, (1955).
- [20] BOGATYRIEW O.: "Opredielenije biochromatnym metodom chimizskowo potreblenija kisloroda" - w zbiorze: "Oczistka promyslennych stocznych wod", Gos. Izd. Lit. po Stroit. Archit. i Stroit. Mat., Moskwa, (1960).
- [21] Zbiorowe: "Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes", American Public Health Assoc., New York, (1955).
- [22] MADERA V., HAMAČKOVA J., EFFENBERGER M.: "Přiručka pro analyzu vody", Statni Nakl. Techn. Liter., Praha, (1961).

4. Oczyszczenie ścieków na złożach zraszanych zachodziło bez żadnych zakłóceń przy obciążeniu objętościowym ok. 1 m^3 ścieków/ 1 m^3 złoża i dobę i obciążeniu ładunkiem zanieczyszczeń charakteryzowanym przez BZT_5 wynoszącym ok. $220 \text{ g O}_2/\text{m}^3$. dobę i przy ChZT ok. $300 \text{ gO}_2/\text{m}^3$.dobę.

5. Zahamowanie procesów nitryfikacyjnych następowało dopiero przy obciążeniu ładunkiem zanieczyszczeń, wyrażonym przez BZT_5 wynoszącym ok. $375 \text{ gO}_2/\text{m}^3$.dobę.

6. Za graniczną wartość obciążenia złoża ładunkiem zanieczyszczeń charakteryzowanych przez BZT_5 można przyjąć $375 \text{ gO}_2/\text{m}^3$.dobę, przy obciążeniu objętościowym wynoszącym ok. 1 m^3 ścieków/ 1 m^3 złoża i dobę.

LITERATURA

- [1] Zbiorowe: "Projekt techniczno-robotyczny podoczyszczalni ścieków DMT", maszynopis, Warszawa, 1962.
- [2] PETRU A., "Prumyslovè odpadni vody" - Státni Nakladatelstvi Technicke Literatury, Praha, (1961).
- [3] BERGMAN B.E.: "Promyslennyj sintez aromaticzeskich nitrosojedinenij i aminow", Izdatielstwo "Chimija", Moskwa (1964).
- [4] CZERKINSKIJ S.N.: "Sanitarnyje usłowija spuska stocznych wod w wodojomy", Izd. Ministerstwa Komunalnowo Choziajstwa RSFSR, Moskwa, (1962).
- [5] CZERKINSKIJ S.N.: "Gigieniozeskoje normirovanije pri odnowremiennom zagriaznieniji wodojomow nieskolkimi wrednymi wieszczestwami" - w zbiorze "Sanitarnaja oohrona wodojomow ot zagriaznienija promyslennymi stocznyimi wodami", wyp. 4, Gos. Izd. Med. Lit. Medgiz, Moskwa, (1960).
- [6] KUCHARSKI J, STERNINSKI A.: "Z prac badawczych nad nieszkodliwianiem ścieków z produkcji nitrozwiązków" - Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 34, 439, (1960).
- [7] Zbiorowe: "Oczistka stocznych wod proizwodstwa nitroproduktow - w zbiorze "Chimiozeskaja oozistka promyslennych stocznych wod", Goststroizdat USSR, Kijew, (1961).
- [8] Zbiorowe: "Prawo wodne", Wydawnictwo Prawnicze, Warszawa, (1964).
- [9] Praca zbiorowa: "Industrie Abwasser", 6, 176, (1952).

- [10] WILKINSON R.: "Treatment and disposal of waste waters containing picric acid and dinitrophenol" - *Industrial Chemistry*, 27, 59, (1951).
- [11] RUBLEWA M.N.: "Predielno dopustimaja koncentracija kisłota w wodie wodociemow" - w zbiorze "Sanitarnaja ochrona wodociemow ot zagriaznienija promyslennymi stocznymi wodami", wyp. 4, Moskwa, (1960).
- [12] CABEJSZEK I., KOŁACZKOWSKI S. i inni: "Projekt ujednolicenia wytycznych do klasyfikacji wód powierzchniowych" - *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 34, 18, (1960).
- [13] DOŻANSKA W.: Wpływ różnych czynników na biochemiczne zapotrzebowanie tlenu ścieków" - *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 35, 199, (1961).
- [14] OPARINA O.P.: "Wlijanije miedi na biochimizskoe potreblenije kisłoroda" - w zbiorze "Sanitarnaja ochrona wodociemow ot zagriaznienija", wyp. 1, Gos. Izd. Med. Literatury, Moskwa, (1949).
- [15] MEINCK F.: "Über den Einwohnergleichwert industrieller Abwässer" - *Gesundheits Ingenieur*, 76, 225, (1955).
- [16] ARENSZTEIN A.M. i inni: "Wyjasnienije toksiczeskowo diejstwija niekatorych organiczeskich kisłot, efirow fosfornoj kisłoty i aminow na mikroorganizmy wiedzuszczije biochimizskemu oczistku stocznych wod" - w zbiorze: "Biochimizskaja oczistka stocznych wod predpriatij chimizskoj promyslennosti", Gos. Izd. Lit. po Stroit. Archit i Stroit. Mat., Moskwa, (1962).
- [17] SZNEJERSON L.I., UMNOWA Z.A.: "Biochimizskaja oczistka stocznych wod proizwodstwa dimetyltereftalata" - w zbiorze: "Biochimizskaja oczistka stocznych wod predpriatij chimizskoj promyslennosti", Gos. Izd. Lit. po Stroit. Archit. i Stroit. Mat., Moskwa, (1962).
- [18] JUST J., HERMANOWICZ W.: "Fizyczne i chemiczne badanie wody do picia i potrzeb gospodarczych", PZWL, Warszawa, (1964).
- [19] KRIUKOW P.A., NOMIKOS L.J.: "Mierkurometriczeskij metod opredielenija koncentracji jonow chlora" - w zbiorze: "Sowremienyje metody chimizskowo analiza prirodnoj wody", Izd. Akademii Nauk SSSR, Moskwa, (1955).
- [20] BOGATYRIEW O.: "Opredielenije biohromatnym metodom chimizskowo potreblenija kisłoroda" - w zbiorze: "Oczistka promyslennych stocznych wod", Gos. Izd. Lit. po Stroit. Archit. i Stroit. Mat., Moskwa, (1960).
- [21] Zbiorowe: "Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes", American Public Health Assoc., New York, (1955).
- [22] MADERA V., HAMAČKOVA J., EFFENBERGER M.: "Přiručka pro analyzu vody", Statni Nakl. Techn. Liter., Praha, (1961).

- [23] Zbiorowe: "Prijomy Sanitarnowo izuczenija wodojomow", Gos. Izd. Med. Lit. "Medgiz", Moskwa, (1960).
- [24] ŁURIE J.J., RYBNIKOWA A.I.: "Chimiozeskij analiz proizvodstwiennych stocznych wod", Goschimizdat, Moskwa, (1963).
- [25] SZTAFROWSKI P.: "Badania nad oznaczaniem węglowodorów aromatycznych w wodzie i w ściekach z produkcji styrenu" - Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 25, 306, (1961).
- [26] IMHOFF K.: "Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków", Budownictwo i Architektura, Warszawa, (1957).
- [27] WEINBERGER L.: "Thesis Massachusetts Institute of Technology", Cambridge Mass., (1949).
- [28] KOTULSKI B., SZTAFROWSKI P.: "Oczyszczanie wyodrębnionych ścieków w Zakładach Chemicznych "Oświęcim" - Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 37, 261, (1963).

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ИЗ ПРОДУКЦИИ ДИМТИЛТЕРЕФТАЛАТА (ДМТ)

Р е з ю м е

Производились исследования по определению состава и способов очистки сточных вод из продукции ДМТ.

Эти сточные воды характеризовались большой концентрацией загрязнений, как соли меди, нитросоединения, ароматические углеводороды, метиловый спирт и другие органические субстанции, определенные через ХПК и БПК₅, а также большими изменениями этой концентрации.

Очень низкое рН вызывало необходимость их нейтрализации. После применения для этой цели щелочных фильтров (доломит) и известкового молока, этот последний метод оказался лучше. В процессе нейтрализации повышалось не только рН исследуемых сточных вод, но также в значительной степени уменьшалось количество прежде всего соли меди и углеводов.

Нейтральные сточные воды подвергались биологической очистке на биофильтрах с прибавкой синтетических городских сточных вод, при постоянной объемной нагрузке $1 \text{ м}^3/\text{м}^2$. сутки и переменной нагрузке ввиду загрязнений, определенных как БПК₅.

При нагрузке ввиду загрязнений, определенных как БПК₅ равном около 200 г O₂/м³, сутки, процесс осуществлялся без никаких возмущений. Торможение нитрификационных процессов производилось лишь только при БПК₅ приблизительно 375 г O₂/м³. сутки и больших.

Как из этого видно, при правильном подборе параметров (рН, нагрузка, температура, прибавка соответствующего количества биоэлементов) сточные воды из продукции ДМТ можно подвергать очистке биологическим методом.

INVESTIGATIONS OF THE TREATMENT OF WASTE WATER FROM THE PRODUCTION OF DIMETHYL PHTHALATE

S u m m a r y

The investigations of the composition of waste water from the production of dimethyl phthalate and the method of the treatment of these industrial wastes were carried out.

The particular features of these wastes were a high concentration of copper salts, nitrocompounds, aromatics, methyl alcohol and other organics characterizes by COD and 5-days BOD.

A very low pH value involved the necessity of a neutralization. After the application of dolomite filters and lime it was found that the lime was more suitable for neutralization. This process involved the increasing the pH value and decreasing of the amount of copper salts and hydrocarbons.

The neutralizes wastes were being biologically treated on biological filters with the addition of synthetic sewage. A constant hydraulic loading of 1 м³/м³ per day with variable organic loadings (as BOD) was used.

The loading of 200 g/м³ per day (as 5-day BOD) involved no interferences of the degradation process. The limitation of nitrifying process took place only when organic load was about 375 g O₂/м³ per day (as 5-day BOD) or above this value.

It was found that with suitably selected values of parameters: pH, organic load, temperature, addition of nutrients - the biological filters can be used for treatment of waste waters from dimethyl phthalate production.