ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1968
Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 12 Nr kol. 212

MARIA ZDYBIEWSKA, TERESA NECHAY
Katedra Technologii Wody i Ścieków

WSPÓŁZALEŻNOŚĆ BIOCHEMICZNEGO I CHEMICZNEGO ZAPOTRZEBOWANIA TLENU KILKU RODZAJÓW ŚCIEKÓW

Przemiany tlenowe zachodzące w odbiorniku, jak i w czasie biologicznego oczyszczania ścieków, stosunkowo najlepiej są charakteryzowane przez oznaczenie biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT). Oznaczenie to określa ilość tlenu w mg/l, jaka jest potrzebna do przeprowadzenia procesu mineralizacji zanieczyszczeń organicznych i utlenienia niektórych zanieczyszczeń nieorganicznych, powstających w procesie mineralizacji, w określonej temperaturze i czasie.

Ponieważ całkowity proces biochemicznego utlenienia zanieczyszczeń jest bardzo długi i czasami trwa nawet do 100 dni, oznaczenie to ogranicza się do wyznaczenia wielkości BZT_{20}, potrzebnego do procesu mineralizacji związków węgla, a częściowo i azotu. W praktyce z konieczności przyjęto okres 5 dniowy, jako wystarczający do określenia biochemicznego zapotrzebowania tlenu, wiedząc, że np. dla ścieków bytowo-gospodarczych BZT_5 stanowi około 68% BZT pełnego.

Wielu badaczy wykazało wady oznaczenia biochemicznego zapotrzebowania tlenu. Między innymi McKINNEY [1] stwierdził, że przy użyciu zbyt niskiej populacji drobnoustrojów lub posiewów niezaadaptowanych, wartość BZT_5 wynosi zaledwie kilka procent BZT pełnego.

Okazało się także, że na BZT wywierają również wpływ różne substancje zawarte w ściekach, z których największą rolę odgrywają metale ciężkie, jako toksyczne dla populacji drobnoustrojów, biorących udział w procesach biochemicznych. Ilości poszczególnych metali wpływające na te procesy są różne. Tak więc MEINCK,,STOOFF, KOHLSCHÜTTER [2] wykazali, że cynk działa hamująco na tlenowe procesy biochemiczne już w stężeniach 3 mg/l

$Zn^{\cdot\cdot}$. Natomiast DOŻAŃSKA i KONGIEL stwierdziły, że chrom, szczególnie sześciowartościowy nie tylko hamuje procesy rozkładu związków węglowych, ale opóźnia także nitrifikację [3]. Hamujący wpływ wywiera także ołów [4] i to już nawet w stężeniu 0,1 mg/l $Pb^{\cdot\cdot}$. OPARINA [5] badając wpływ miedzi na procesy biochemicznego utlenienia wykazała, że małe dawki rzędu 0,001 do 0,005 mg/l $Cu^{\cdot\cdot}$ mogą stymulować proces zapotrzebowania tlenu, natomiast przy dawce 0,5 do 1,0 mg/l $Cu^{\cdot\cdot}$ proces biochemicznego utlenienia substancji jest w ciągu pierwszych dwu dni całkowicie zahamowany, a przy stężeniu 3 do 5 mg/l $Cu^{\cdot\cdot}$ nawet w ciągu 5 do 7 dni. Okazało się, że w obecności jonów miedzi proces rozpadu substancji organicznych charakteryzuje się zatrzymaniem stadium mineralizacji azotu organicznego, co powoduje, że przy dawce 0,1 mg/l $Cu^{\cdot\cdot}$ utlenienie azotowych substancji organicznych do azotanów następuje dopiero po około 30 dniach. Również ZDYBIEWSKA i STRUTYŃSKA [6] stwierdziły, że nawet niewielkie ilości wymienionych metali ciężkich hamują procesy biochemicznego utlenienia, przez toksyczne działanie na drobnoustroje.

Ponadto również wiele innych substancji chemicznych wywiera wpływ na procesy biochemiczne, np. pochodne węglowodorów aromatycznych, w zależności od układu grup funkcyjnych [7], połączenia kwasów organicznych [8], zaś ostatnio stwierdzono również duży wpływ detergentów na te procesy [9].

Poza hamującym działaniem substancji toksycznych dużą wadą oznaczenia BZT jest jego długotrwałość oraz zależność od takich parametrów, jak temperatura i właściwy stopień rozcieńczenia próby. Tak więc oznaczenie to nie pozwala na szybką kontrolę przebiegu procesów biologicznego oczyszczania ścieków oraz,co jest szczególnie ważne w wypadku ścieków przemysłowych, nie jest ono dokładnym wskaźnikiem stopnia zanieczyszczenia substancjami organicznymi.

Metodami szybszymi i niewątpliwie w pełniejszym stopniu pozwalającymi ocenić wielkość zanieczyszczenia okazały się metody chemiczne, różniące się od biochemicznych mechanizmem działania.

Metody biochemiczne są zbliżone do warunków naturalnych, natomiast oznaczenia chemiczne są zwykle prowadzone w wysokiej temperaturze i przy użyciu substancji silnie utleniających.

Metody chemiczne, niewątpliwie mimo możliwości głębszego utlenienia substancji organicznych i szybszego określenia stopnia zanieczyszczenia, również nie w pełni wykazują stężenie zanieczyszczeń, to jednak dzięki swej szybkości są najczęściej stosowane. Z nich metody nadmanganianowe, jak wykazali liczni badacze [10, 11, 12, 13] dają stosunkowo najmniej dokładne wyniki, wskutek częściowego, czasami w niewielkim tylko stopniu, utlenienia.

Natomiast przy zastosowaniu jako utleniacza dwuchromianu potasu [12, 13] utlenienie to jest wprawdzie dalej posunięte, ale nie zawsze, nawet w przypadku chemicznie czystych substancji, dochodzi do 100% teoretycznego zużycia tlenu.

Jak wykazał DZJADIO [14] najbardziej efektywną okazała się metoda jodanowa, dająca w wielu przypadkach dla licznych substancji wyniki utlenienia bliskie wynikom teoretycznym, ale również nie dla wszystkich.

Mając na uwadze wady metody oznaczania BZT i przydatność chemicznych metod oznaczania zapotrzebowania tlenu substancji organicznych, wielokrotnie wyznaczano stosunek BZT i ChZT dla czystych substancji chemicznych, a MOORE [15] wyznaczył również ten stosunek dla ścieków miejskich. Wyznaczenie współczynnika dla dalszych rodzajów ścieków pozwoli w sposób szybki wyliczyć przybliżoną wielkość biochemicznego zapotrzebowania tlenu. Skraca to czas oznaczania, co jest szczególnie przydatne przy kontroli pracy urządzeń oczyszczających.

Celem pracy było wyznaczenie współzależności BZT i ChZT dla kilku rodzajów ścieków, a mianowicie ścieków: miejskich, mleczarskich, piwowarskich, włókienniczych i koksowniczych.

Część doświadczalna

Badania dotyczące wszystkich rodzajów prób ścieków polegały przede wszystkim na oznaczaniu w odstępach kilkudniowych pięciodobowego biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_5) metodą

rozcieńczeń [16] i pełnego biochemicznego zapotrzebowania tlenu, które zgodnie z definicją BAZJAKINEJ [17] prowadzono do momentu pojawienia się azotynów i azotanów. Jako wskaźnik zachodzącego procesu oznaczano w odstępach dwudniowych tlen metodą WINKLERa [16] i azotany z brucyną [18].

Dla każdego rodzaju ścieków wykonano po 5 serii oznaczeń BZT_5 oraz po 3 serie oznaczeń BZT pełnego, stosując po 3 rozcieńczenia dla oznaczenia BZT_5 i po 2 rozcieńczenia dla oznaczenia pełnego biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_p).

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) oznaczano następującymi czteroma metodami:

1) z nadmanganianem potasu w ośrodku kwaśnym [19],
2) z dwuchromianem potasu, zwaną dalej amerykańską metodą standartową [16],
3) z dwuchromianem potasu, tak zwaną metodą szybką [20],
4) z jodanem potasu [21].

Wielkość uzyskanych wyników metodami 2 do 4 obliczano w procentach, w odniesieniu do metody nadmanganianowej, która w naszym kraju jest jeszcze szeroko stosowana, również w analizie ścieków.

Współzależność biochemicznego i chemicznego zapotrzebowania tlenu obliczano w stosunku do wyników uzyskanych metodą nadmanganianową, z powyżej podanych względów, oraz amerykańską metodą standartową, którą szeroko stosują inne kraje. Wybrane wyniki tych oznaczeń zebrano w tablicy I.

Ponadto dla poszczególnych rodzajów prób ścieków przeprowadzono skrócone analizy fizykochemiczne, ze zwróceniem szczególnej uwagi na składniki charakterystyczne dla danych ścieków.

Ścieki miejskie pobierano każdorazowo z miejskiej oczyszczalni ścieków w Zabrzu-Maciejowie, z odpływu po osadniku Imhoffa. Charakterystyka tych ścieków polegała na oznaczaniu: barwy, zapachu, temperatury, pH, kwasowości, zasadowości, tlenu rozpuszczonego, azotanów, utlenialności, BZT_5, suchej pozostałości [22] i zagniwalności [23]. Dla uzyskania właściwych

Tablica I

Współzależność BZT i ChZT

Lp.	ChZT metodą z $KMnO_4$ mg/l O_2	ChZT metodą z $KMnO_4$ % utl.	ChZT metodą z $K_2Cr_2O_7$ (standart) mg/l O_2	ChZT metodą z $K_2Cr_2O_7$ (standart) % utl.	ChZT metodą z $K_2Cr_2O_7$ (szybka) mg/l O_2	ChZT metodą z $K_2Cr_2O_7$ (szybka) % utl.	ChZT metodą z KJO_3 mg/l O_2	ChZT metodą z KJO_3 % utl.	BZT_5 mg/l O_2	1. $\frac{BZT_5}{ChZT}$	2. $\frac{BZT_p}{ChZT}$	BZT_p mg/l O_2	Okres inkubacji doby	1. $\frac{BZT_p}{ChZT}$	2. $\frac{BZT_p}{ChZT}$	$\frac{BZT_p}{BZT_5}$
Ścieki miejskie																
1.	100,0	100,0	110,0	110,0	100,0	100,0	135,0	135,0	84,5	0,84	0,77	-	5	-	-	-
2.	100,0	100,0	140,0	140,0	100,0	100,0	155,0	155,0	113,0	1,13	0,81	-	5	-	-	-
3.	60,0	100,0	80,5	134,0	55,0	91,6	95,0	158,0	72,6	1,20	0,90	126,2	18	2,10	1,57	1,73
4.	66,0	100,0	80,0	121,0	65,0	98,6	95,5	144,8	105,0	1,05	1,31	210,5	18	3,25	2,62	2,05
5.	54,0	100,0	62,0	115,0	50,0	92,7	69,6	128,9	72,9	0,73	1,16	165,3	18	3,08	2,66	2,26
Średnio	76,0	100,0	94,5	124,0	74,0	96,6	110,1	143,3	95,6	0,99	0,99	167,6	-	2,61	2,28	2,01
Ścieki mleczarskie																
1.	4500,0	100,0	4800,0	106,5	4000,0	89,0	6500,0	141,3	3600,0	0,80	0,75	-	5	-	-	-
2.	5000,0	100,0	5450,0	108,0	4500,0	90,0	7800,0	156,0	2740,0	0,47	0,50	-	5	-	-	-
3.	2000,0	100,0	2250,0	115,0	1500,0	75,0	2900,0	145,0	2060,0	1,06	0,96	3020,0	18	1,51	1,34	1,46
4.	7600,0	100,0	8200,0	107,9	5500,0	72,4	1250,0	164,0	5990,0	0,79	0,64	10060,0	20	1,32	1,21	1,67
5.	3400,0	100,0	4525,0	133,0	3020,0	88,9	6420,0	189,0	3510,0	1,06	0,58	7684,0	16	2,26	1,27	2,19
Średnio	4500,0	100,0	5045,0	114,1	3704,0	83,0	4950,0	159,0	3581,0	0,83	0,69	6921,0	-	1,69	1,27	1,77
Ścieki piwowarskie																
1.	70,0	100,0	98,0	140,0	85,0	121,0	135,0	190,0	146,5	2,09	1,50	-	5	-	-	-
2.	90,0	100,0	147,9	133,0	100,0	111,0	167,0	186,0	225,0	2,50	1,52	450,0	16	5,00	3,20	2,00
3.	150,0	100,0	225,0	150,0	160,0	106,5	270,0	179,5	309,0	2,06	1,37	636,0	20	4,25	2,84	2,06
4.	340,0	100,0	440,0	129,0	360,0	109,0	555,0	162,3	550,0	1,61	1,25	2020,0	12	3,00	2,31	1,85
5.	130,0	100,0	182,0	160,0	156,0	120,0	220,0	170,0	254,0	1,95	1,41	-	5	-	-	-
Średnio	156,0	100,0	218,6	143,0	172,0	113,5	269,4	173,5	296,0	2,04	1,41	1035,0	-	4,08	2,78	1,97
Ścieki włókiennicze																
1.	120,6	100,0	400,0	331,5	335,0	296,0	420,5	352,0	13,2	0,109	0,035	71,6	14	0,59	0,18	5,45
2.	130,0	100,0	420,5	326,0	375,0	288,0	466,5	343,9	17,0	0,130	0,041	80,0	14	0,61	0,19	4,70
3.	142,0	100,0	450,0	316,9	400,0	282,0	460,0	323,8	19,3	0,135	0,043	-	5	-	-	-
4.	165,0	100,0	480,0	290,0	460,0	278,2	492,2	305,0	8,6	0,080	0,018	48,0	14	0,29	0,10	5,58
5.	160,0	100,0	476,5	299,5	466,6	291,0	490,5	306,2	12,7	0,165	0,027	-	5	-	-	-
Średnio:	143,5	100,0	445,3	312,8	407,3	287,0	465,9	330,2	14,2	0,124	0,035	66,5	-	0,49	0,16	5,24
Ścieki koksownicze																
1.	4200,0	100,0	5700,0	136,0	4160,0	99,2	6400,0	152,0	3.790,0	0,90	0,67	9500,0	20	2,26	1,75	2,51
2.	5000,0	100,0	6840,0	136,0	4200,0	83,8	7820,0	156,0	5.700,0	1,14	0,83	-	5	-	-	-
3.	6000,0	100,0	6103,0	102,0	4600,0	76,6	9600,0	160,0	3.850,0	0,59	0,59	8000,0	20	1,33	1,31	2,23
4.	6000,0	100,0	6300,0	105,0	5200,0	86,5	10060,0	176,9	3.200,0	0,53	0,52	6600,0	18	1,10	1,04	2,06
5.	10000.0	100,0	18000,0	180,0	10000,0	100,0	23500,0	235,0	12.000,0	1,20	0,68	-	5	-	-	-
Średnio	6240,0	100,0	8588,0	131,9	5632,0	89,2	11476,0	175,9	5654,0	0,87	0,66	8033,3	-	1,56	1,36	2,26

Uwaga: 1. ChZT oznaczone metodą nadmanganianową.
2. ChZT oznaczone amerykańską metodą standartową.

wyników przy oznaczaniu biochemicznego zapotrzebowania tlenu stosowano rozcieńczenia ścieków 1:10, 1:25, 1:50 dla BZT_5 oraz 1:100 i 1:200 dla BZT_p.

Próby ścieków mleczarskich pobierano w Gliwickich Zakładach Mleczarskich ze studzienki zbiorczej, do której dopływały ścieki z produkcji serów, masła oraz rozlewni mleka. Przed właściwym badaniem dla tych ścieków współzależności BZT i ChZT, przeprowadzano skróconą analizę fizykochemiczną podobnie jak przy ściekach miejskich, oznaczając ponadto kwasy lotne [24] i chlorki metodą merkurometryczną [25].

Konieczne rozcieńczenia tych prób dla oznaczenia BZT_5 wynosiły 1:1000, 1:2000 i 1:3000, a dla BZT_p 1:3000 i 1:5000.

Ścieki piwowarskie stosowane do badań pobierano w Zabrskich Zakładach Piwowarsko-Słodowniczych. Pochodziły one wyłącznie z produkcji piwa, gdyż w tym czasie Zakład nie produkował słodu. Charakteryzowały się one dużą zmiennością zarówno stężenia jak i temperatury. Charakterystyka tych ścieków oprócz oznaczeń podanych przy ściekach miejskich, obejmowała również takie oznaczenia jak: chlorki, poszczególne formy azotu mineralnego i azot organiczny. Stosowane tu rozcieńczenia dla oznaczenia BZT_5 były: 1:10, 1:25 i 1:50 a dla BZT_p 1:100 i 1:200.

Badania nad współzależnością BZT i ChZT dla ścieków tekstylnych przeprowadzano przy użyciu ścieków syntetycznych, które sporządzano w laboratorium, stosując odpowiednią modyfikację przy sporządzaniu ścieków miejskich wg WEINBERGERa [26] wraz z dodatkiem dawek 60 i 100 mg/l dodecylobenzenosulfonianu sodu. Skrócona analiza tak spreparowanych ścieków polegała na oznaczaniu poszczególnych składników, jak przy ściekach miejskich, a ponadto również ilości detergentu [27].

W tych warunkach BZT_5 oznaczano stosując rozcieńczenia 1:10, 1:25, i 1:50, a BZT_p rozcieńczenia 1:200 i 1:500.

Ścieki koksownicze stosowane do badań pochodziły z koksowni "Gliwice" i ZK "Radlin". Analiza tych ścieków poza oznaczeniami stosowanymi przy ściekach miejskich obejmowała oznaczenia charakterystyczne, jak: fenole, (bromometrycznie) [21],

cyjanki [28] i rodanki [29], a ponadto również ilość chlorków, co było konieczne dla wyznaczenia poprawki przy oznaczeniu ChZT. Dla scharakteryzowania BZT_5 ścieki te wymagały rozcieńczeń 1:1500, 1:2000 i 1:3000, a dla BZT_p nawet 1:5000 i 1:10000.

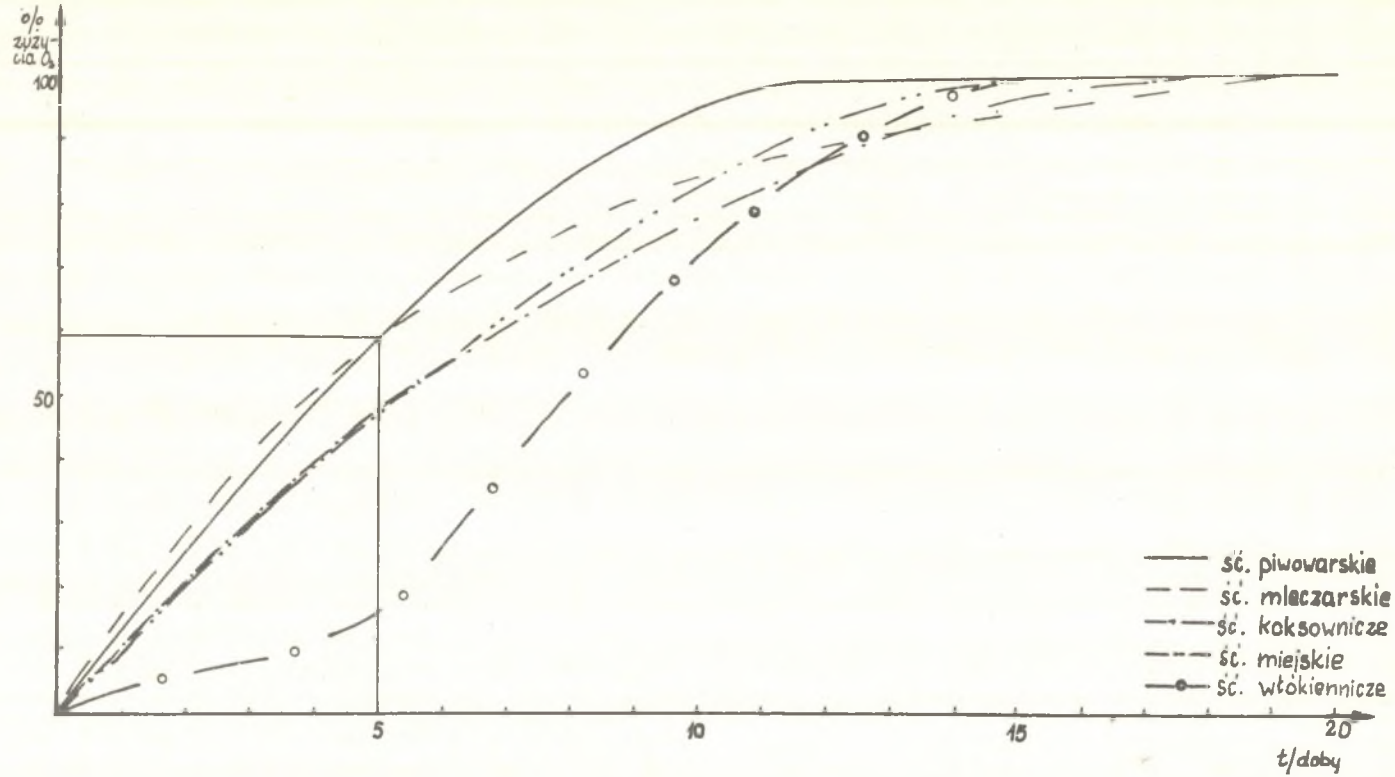
Przebieg biochemicznego zapotrzebowania tlenu w ciągu 20 dni przedstawia rysunek 1 sporządzony na podstawie średnich wyników uzyskanych w serii badań przeprowadzonych dla poszczególnych ścieków.

Omówienie wyników

Oznaczając chemiczne zapotrzebowanie tlenu poszczególnych prób badanych ścieków stwierdzono, że w przypadku metody nadmanganianowej było ono przeważnie najniższe w porównaniu z innymi stosowanymi metodami. Natomiast inne metody z wyjątkiem szybkiej metody dwuchromianowej w stosunku do ścieków miejskich, mleczarskich i koksowniczych, dawały wyniki znacznie wyższe. Podobne zresztą wyniki uzyskano już poprzednio [12] i dlatego stosunek BZT do ChZT wyliczano zarówno w odniesieniu do metody nadmanganianowej, jak i amerykańskiej metody standartowej z $K_2Cr_2O_7$.

Stosunek BZT_5 i ChZT ścieków miejskich był zawarty w dość szerokich granicach od 0,73 do 1,20 w odniesieniu do metody nadmanganianowej oznaczania ChZT oraz w granicach 0,77 do 1,31 w przypadku metody dwuchromianowej, co średnio wynosi dla obydwu przypadków 0,99. Niewątpliwie tak duży rozrzut wyników był spowodowany bardzo różnorodnym składem ścieków miejskich, pobieranych w różnych okresach czasu i zawierających niewątpliwie pewne domieszki ścieków przemysłowych.

Dość znaczne wahania przy ustalaniu tego współczynnika zaobserwowano również w przypadku ścieków mleczarskich, gdzie wahania te były w zależności od stosowanej metody w granicach od 0,47 do 1,06 w przypadku metody nadmanganianowej (średnio 0,83) i 0,50 do 0,96 w przypadku stosowania $K_2Cr_2O_7$ (średnio 0,69). Zwraca to już uwagę, że im głębszy stopień utlenienia, jak to było w przypadku zastosowania metody z $K_2Cr_2O_7$ i wyższe są wskaźniki zanieczyszczenia (106,5 do 133,0% utlenienia w



Rys. 1. Przebieg biochemicznego zapotrzebowania tlenu w ściekach

stosunku do oznaczania z $KMnO_4$), tym współczynnik ten jest mniejszy, co potwierdzają również obserwacje poczynione przy dalszych rodzajach ścieków.

Ścieki piwowarskie, mimo, że charakteryzowały się również dużą zmiennością składu, wykazały dzięki szybkiemu zachodzeniu procesów biochemicznych przy utlenianiu substancji organicznych (rysunek 1) jak i stosunkowo wysokiemu utlenieniu ich metodami chemicznymi, wysoki stosunek BZT_5 do ChZT mieszczący się w granicach od 1,64 do 2,50 i od 1,25 do 1,52 w zależności od metody oznaczania ChZT. W tym przypadku zwraca uwagę to, że współczynniki uzyskane ze stosunku BZT_5 do ChZT oznaczonego metodą dwuchromianową są bliskimi sobie wartościami i dają w efekcie średnią równą 1,41 (tablica I).

Wyniki uzyskane w przypadku badania ścieków zawierających detergent - dodecylobenzenosulfonian sodu wyraźnie odbiegają od wyników poprzednio omawianych. Mianowicie, jak wiadomo, związki tej grupy zwykle trudno ulegają utlenieniu w ściekach, szczególnie na drodze biologicznego rozkładu [30, 31]. W badanym przypadku stężenia tego związku 60 do 100 mg/l spowodowały tak silne zahamowanie procesów biochemicznych (rysunek 1) że w ciągu 5 dni zużycie tlenu wyniosło zaledwie kilkanaście procent, co potwierdza wymienione już we wstępie zastrzeżenia dotyczące wpływu różnych substancji organicznych na to oznaczenie. Również oznaczenie ChZT z nadmanganianem potasu wykazało słabe utlenienie tych substancji, gdyż wyniki uzyskane metodami dwuchromianowymi i jodanową przekraczają je od około 2,8 do 3,5 raza. W efekcie uzyskane tu współczynniki stosunku BZT_5 i ChZT wynoszą odpowiednio 0,124 i 0,035, co wyraźnie wskazuje na dalece zaniżony wynik oznaczenia BZT_5.

W przypadku ścieków koksowniczych obydwa procesy to znaczy biochemicznego i chemicznego utlenienia zachodziły mniej więcej prawidłowo, co wyraźnie widać z rysunku i tablicy. Uzyskany w tym przypadku współczynnik wynosi odpowiednio 0,87 i 0,66, z tym, że drugi wynik jest średnią stosunkowo mało rozbieżnych wyników, mimo, że badane ścieki pochodziły z dwóch różnych zakładów.

Nieco inaczej przedstawia się stosunek pełnego biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_p) do chemicznego zapotrzebowania tlenu badanych ścieków. Dla wszystkich badanych prób uzyskano ten stosunek w granicach węższych od obliczonego stosunku BZT_5 do ChZT. Pozwala to przypuszczać, że im wyższy stopień mineralizacji ścieków, tym bardziej zbliżają się do siebie wartości biochemicznego i chemicznego zapotrzebowania tlenu. I tak np. dla ścieków miejskich uzyskano stosunek BZT_p do ChZT w zależności od metody oznaczenia ChZT równy 2,61 przy metodzie nadmanganianowej i 2,28 przy dwuchromianowej. Dla ścieków mleczarskich stosunek ten wynosi odpowiednio 1,69 i 1,27.

Porównując BZT_p i ChZT ścieków koksowniczych otrzymano następujące zależności: 1,56 dla metody nadmanganianowej i 1,36 dla dwuchromianowej (tablica I).

Największe różnice między BZT_p i ChZT uzyskano dla ścieków piwowarskich, w przypadku których otrzymano wartości BZT_p kilkakrotnie wyższe od ChZT oznaczonego z $KMnO_4$. Wykazuje to wyraźnie, że substancje organiczne zawarte w ściekach piwowarskich utleniają się lepiej metodami biochemicznymi niż chemicznymi, co jest w pełni uzasadnione obecnością w nich znacznych ilości węglowodanów. Uzyskany w ten sposób stosunek BZT_p do ChZT wynosi w zależności od metody odpowiednio 4,08 i 2,78.

Jedynie w wypadku ścieków włókienniczych stosunek BZT_p do ChZT jest niższy od jedności i wynosi średnio 0,49 dla metody nadmanganianowej i 0,16 dla dwuchromianowej. Świadczy to wyraźnie o tym, że ścieki te nawet po długim okresie czasu, mimo, że nastąpiła już adaptacja mikroflory zaszczepiającej (rysunek 1), utleniają się biochemicznie znacznie gorzej niż pod wpływem substancji chemicznych.

Porównując pełne biochemiczne zapotrzebowanie tlenu z pięciodobowym, uzyskano dla poszczególnych ścieków również bardzo urozmaicone wartości. W przypadku ścieków miejskich stosunek ten mieścił się w granicach 1,73 do 2,26 (średnio 2,01). Dla ścieków mleczarskich stosunek ten był nieco mniejszy, bo w granicach 1,46 do 2,19 (średnio 1,77), co spowodowane było prawdopodobnie dużymi wahaniami stężenia ścieków i stąd wynikłymi różnicami w wielkości stopnia zanieczyszczenia. Stosunkowo wy-

soki stosunek BZT_p do BZT_5 uzyskano dla ścieków piwowarskich. Mieścił się on w granicach 1,85 do 2,06 (średnio 1,97) i potwierdził w pełni poprzednie twierdzenie o stosunkowo łatwym biochemicznym utlenianiu się składników tych ścieków.

Wysoki stopień mineralizacji uzyskano również dla ścieków koksowniczych, dla których stosunek BZT_p do BZT_5 kształtował się w granicach 2,06 do 2,51 (średnio 2,26).

Bardzo niski stopień biochemicznego utlenienia ścieków włókienniczych wynoszący po 5 dniach zaledwie kilkanaście %, gdy dla innych badanych ścieków mieścił się on w granicach około 60%, spowodował, że stosunek BZT_p do BZT_5 wypadł wyjątkowo duży, gdyż wynosił 4,70 do 5,58 (średnio 5,24). Wykazuje to wyraźnie, jak zawodnym sposobem oznaczania stopnia zanieczyszczenia ścieków przemysłowych jest BZT_5, gdyż w przypadku ścieków włókienniczych dopiero po 9 dniach uzyskano zużycie tlenu będące na poziomie zużycia tlenu dla ścieków miejskich po 5 dniach, których skład w tym przypadku nie gwarantuje również nieobecności substancji toksycznych (ścieki z miejskiej oczyszczalni ścieków miasta uprzemysłowionego, jakim jest Zabrze).

Jak widać z przedstawionych doświadczeń, stosunek BZT_p do BZT_5 kształtuje się podobnie dla ścieków miejskich, mleczarskich, piwowarskich i koksowniczych, gdyż wynosi średnio odpowiednio 2,01 dla ścieków miejskich, 1,77 dla mleczarskich, 1,93 dla piwowarskich i 2,28 dla koksowniczych, co może świadczyć o mniej więcej jednakowym stopniu mineralizacji tych ścieków.

Gorzej przedstawia się ten stosunek w odniesieniu do ścieków włókienniczych, gdyż wynosi średnio 5,17, a więc jest on ponad dwukrotnie większy od uzyskanego dla czterech wymienionych wyżej rodzajów ścieków. Tak niski stopień utlenienia i powolny przebieg mineralizacji ścieków włókienniczych prowadzić może do fałszywych wniosków przy obliczaniu obciążenia odbiornika, liczonego na podstawie BZT_5, a co za tym idzie do znacznych zakłóceń w bilansie tlenowym odbiornika, a więc i do większych szkód w gospodarce wodnej. Ścieki te są zresztą tylko przykładem możliwości jakie stwarza wiele ścieków

Nieco inaczej przedstawia się stosunek pełnego biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_p) do chemicznego zapotrzebowania tlenu badanych ścieków. Dla wszystkich badanych prób uzyskano ten stosunek w granicach węższych od obliczonego stosunku BZT_5 do ChZT. Pozwala to przypuszczać, że im wyższy stopień mineralizacji ścieków, tym bardziej zbliżają się do siebie wartości biochemicznego i chemicznego zapotrzebowania tlenu. I tak np. dla ścieków miejskich uzyskano stosunek BZT_p do ChZT w zależności od metody oznaczenia ChZT równy 2,61 przy metodzie nadmanganianowej i 2,28 przy dwuchromianowej. Dla ścieków mleczarskich stosunek ten wynosi odpowiednio 1,69 i 1,27.

Porównując BZT_p i ChZT ścieków koksowniczych otrzymano następujące zależności: 1,56 dla metody nadmanganianowej i 1,36 dla dwuchromianowej (tablica I).

Największe różnice między BZT_p i ChZT uzyskano dla ścieków piwowarskich, w przypadku których otrzymano wartości BZT_p kilkakrotnie wyższe od ChZT oznaczonego z $KMnO_4$. Wykazuje to wyraźnie, że substancje organiczne zawarte w ściekach piwowarskich utleniają się lepiej metodami biochemicznymi niż chemicznymi, co jest w pełni uzasadnione obecnością w nich znacznych ilości węglowodanów. Uzyskany w ten sposób stosunek BZT_p do ChZT wynosi w zależności od metody odpowiednio 4,08 i 2,78.

Jedynie w wypadku ścieków włókienniczych stosunek BZT_p do ChZT jest niższy od jedności i wynosi średnio 0,49 dla metody nadmanganianowej i 0,16 dla dwuchromianowej. Świadczy to wyraźnie o tym, że ścieki te nawet po długim okresie czasu, mimo, że nastąpiła już adaptacja mikroflory zaszczepiającej (rysunek 1), utleniają się biochemicznie znacznie gorzej niż pod wpływem substancji chemicznych.

Porównując pełne biochemiczne zapotrzebowanie tlenu z pięciodobowym, uzyskano dla poszczególnych ścieków również bardzo urozmaicone wartości. W przypadku ścieków miejskich stosunek ten mieścił się w granicach 1,73 do 2,26 (średnio 2,01). Dla ścieków mleczarskich stosunek ten był nieco mniejszy, bo w granicach 1,46 do 2,19 (średnio 1,77), co spowodowane było prawdopodobnie dużymi wahaniami stężenia ścieków i stąd wynikłymi różnicami w wielkości stopnia zanieczyszczenia. Stosunkowo wy-

soki stosunek BZT_p do BZT_5 uzyskano dla ścieków piwowarskich. Mieścił się on w granicach 1,85 do 2,06 (średnio 1,97) i potwierdził w pełni poprzednie twierdzenie o stosunkowo łatwym biochemicznym utlenianiu się składników tych ścieków.

Wysoki stopień mineralizacji uzyskano również dla ścieków koksowniczych, dla których stosunek BZT_p do BZT_5 kształtował się w granicach 2,06 do 2,51 (średnio 2,26).

Bardzo niski stopień biochemicznego utlenienia ścieków włókienniczych wynoszący po 5 dniach zaledwie kilkanaście %, gdy dla innych badanych ścieków mieścił się on w granicach około 60%, spowodował, że stosunek BZT_p do BZT_5 wypadł wyjątkowo duży, gdyż wynosił 4,70 do 5,58 (średnio 5,24). Wykazuje to wyraźnie, jak zawodnym sposobem oznaczania stopnia zanieczyszczenia ścieków przemysłowych jest BZT_5, gdyż w przypadku ścieków włókienniczych dopiero po 9 dniach uzyskano zużycie tlenu będące na poziomie zużycia tlenu dla ścieków miejskich po 5 dniach, których skład w tym przypadku nie gwarantuje również nieobecności substancji toksycznych (ścieki z miejskiej oczyszczalni ścieków miasta uprzemysłowionego, jakim jest Zabrze).

Jak widać z przedstawionych doświadczeń, stosunek BZT_p do BZT_5 kształtuje się podobnie dla ścieków miejskich, mleczarskich, piwowarskich i koksowniczych, gdyż wynosi średnio odpowiednio 2,01 dla ścieków miejskich, 1,77 dla mleczarskich, 1,93 dla piwowarskich i 2,28 dla koksowniczych, co może świadczyć o mniej więcej jednakowym stopniu mineralizacji tych ścieków.

Gorzej przedstawia się ten stosunek w odniesieniu do ścieków włókienniczych, gdyż wynosi średnio 5,17, a więc jest on ponad dwukrotnie większy od uzyskanego dla czterech wymienionych wyżej rodzajów ścieków. Tak niski stopień utlenienia i powolny przebieg mineralizacji ścieków włókienniczych prowadzić może do fałszywych wniosków przy obliczaniu obciążenia odbiornika, liczonego na podstawie BZT_5, a co za tym idzie do znacznych zakłóceń w bilansie tlenowym odbiornika, a więc i do większych szkód w gospodarce wodnej. Ścieki te są zresztą tylko przykładem możliwości jakie stwarza wiele ścieków

przemysłowych przy oparciu interpretacji stopnia zanieczyszczenia na oznaczeniu BZT, którego dyskusja dokładności ze względu na błędy pomiarowe, nie wchodziła w zakres niniejszej pracy.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wyznaczenie stosunku BZT_5 do ChZT jest wykonalne, mieści się w dość wąskich granicach, a więc pozwala na wyliczenie z tego stosunku wartości BZT_5. Jest to szczególnie korzystne dla ścieków przemysłowych, gdzie ze względu na znaczne ilości substancji toksycznych zawartych w tych ściekach, trzeba dla oznaczenia BZT stosować do zaszczepiania specjalnie adaptowane kultury. Ponadto skraca czas konieczny dla stwierdzenia stopnia zanieczyszczenia, co ma niewątpliwe znaczenie np. przy kontroli pracy urządzeń oczyszczających. Wymaga jednak wielokrotnego przeprowadzania równoległych oznaczeń tych wielkości i z konieczności daje wyniki przybliżone, mogące jednak znaleźć zastosowanie w kontroli ruchowej.

Streszczenie i wnioski

1. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu poszczególnych rodzajów ścieków metodą jodanową dało najwyższe wyniki.

2. Stosunek BZT_5 do ChZT, szczególnie oznaczonego amerykańską metodą standartową z dwuchromianem potasu, zawarty jest w wąskich granicach i pozwala obliczyć przybliżoną wielkość BZT_5 z oznaczonego ChZT.

3. Stwierdzono, że czym wyższy stopień mineralizacji ścieków, tym bliższe są sobie wielkości BZT i ChZT.

4. Ścieki miejskie, mleczarskie, piwowarskie i koksownicze utleniają się biochemicznie stosunkowo łatwo, w przeciwieństwie do ścieków włókienniczych, które ulegają biochemicznemu utlenieniu tylko w niewielkim stopniu.

LITERATURA

[1] McKINNEY R.E.: Microbiology for Sanitary Engineers", McGraw Hill Boo Company, New York, (1962).

[2] MEINCK F., STOOFF H., KOHLSCHUTTER H.: Industrie Abwasser Gustaw Fischer Verlag, Stuttgart, (1956).

[3] DOŻAŃSKA W., KONGIEL-CHABŁO J.: "Badania nad wpływem chromu na przebieg procesów biochemicznych w ściekach", Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 37, 15 (1963).

[4] POPOWA E.S.: "Wlijanie chroma, swinca i niekotorych organiczeskich sojedinienij na BPK, stocznoj żidkosti" w "Oczistka promyszlennych stocznych wod", Moskwa (1957).

[5] OPARINA O.P.: "Wlijanie miedi na biochimiczeskoje potreblenie kisłoroda", w "Sanitarnaja ochrana wodojomow ot zagriaznienija promyszlennymi stocznymi wodami", wyp. 1, Moskwa, (1949).

[6] ZDYBIEWSKA M., STRUTYŃSKA B.: Wpływ niektórych substancji organicznych na wskaźniki zanieczyszczenia odbiornika" - Przemysł Chemiczny, 42, 250 (1963).

[7] MEINCK F.:"Über den Einwohnergleichwert industrieller Abwasser" - Gesundheits Ingenieur, 76, 225, (1955).

[8] ARENSZTEIN A.M. DMITIEWA A.A., SWICYNA J.A.: "Wyjasnienije toksiczeskowo diejstwa niekotorych organiczeskich kisłot, efirow fosfornoj kisłoty i aminow na mikroorganizmy wieduszczije biochimiczeskuju oczistku stocznych wod" w "Biochimiczeskaja oczistka stocznych wod predprijatij chimiczeskoj promyszlennosti", Moskwa (1962).

[9] ŁUKINYCH N.A., LIPMAN B.L. ŁYCENKO T.M.: "Wlijanije alkilosulfata i alkilosulfonatow na biochimiczeskije procesy oczistki stocznych wod" - Gorodskaja Kanalizacja, Nr 2, Moskwa, (1963).

[10] MEISSNER B.: "Der kaliumpermanganatverbrauch in der Wasseranalyse" - Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 8, 14, (1958).

[11] GUBIN A., HOFFMAN W.: "Die kaliumpermanganatzahl als Mittel Beurteiligung der im Wasser gelosten organischen Substanz" - Mitt. Verein. Grosskesselbezitzer, 53, 108 (1958).

[12] JAKUBOWSKA L.: "Oznaczanie utlenialności dwuchromianowej wód naturalnych" - Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 37, 52, (1964).

[13] ZDYBIEWSKA M.: "Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu w ściekach" Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 34, 254, (1960).

[14] DZJADIO A.M.: "Istinnaja okislajemost stocznych wod i mietod ich opredielenija" Wodosnabżenije i sanitarnaja tiechnika, 13, 117, (1938).

[15] HERMANOWICZ W., JASIŃSKA M.: "Utlenialność niektórych związków spotykanych w ściekach" Przemysł Chemiczny, 8, 512, (1962).

[16] Zbiorowe: "Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes", American Public Health Association, New York, (1955).

[17] BAZJAKINA N.A.: "Oczistka koncentrirowannych stocznych wod", Moskwa, (1955).

[18] Zbiorowe: "Prijemy sanitarnowo izuczenija wodojomow", Moskwa, (1960).

[19] Zbiorowe: "Standard Methods for the Examination Water and Sewage", American Public Health Association, New York, (1946).

[20] BOGATYRIEW O.: "Opredielenije bichromatnym mietodom chimiczeskowo potreblenija kisłoroda" w "Oczistka promyszlennych stocznych wod", Moskwa, (1960).

[21] ŁURIE J.J., RYBNIKOWA A.I.: "Chimiczeskij analiz proizwodstwiennych stocznych wod", Moskwa, (1960).

[22] JUST J., HERMANOWICZ W.: "Fizyczne i chemiczne badanie wody do picia i celów gospodarczych", PZWL, Warszawa, (1964).

[23] PRZYŁĘCKI H.: "Badanie wody, ścieków, osadów i gazów", tom I, PWT, Warszawa, (1954).

[24] BIAŁOZIERSKI A., PROSKURIANOW N.: "Ćwiczenia z biochemii roślin", PWR I L, Warszawa, (1954).

[25] KRIUKOW P.A., NOWIKOS I.I.: "Mierkurometriczeskij mietod opredielenija koncentracji jonow chłora" w "Sowremiennyje mietody chimiczeskowo analiza prirodnoj wody", Moskwa (1955).

[26] WEINBERGER L.: "Thesis Massachusetts Institute of Technology", Cambridge, Mass. (1949).

[27] Zbiorowe: "Deutsche Einheitverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung", Verlag Chemie, Weinheim, (1960).

[28] DOŻAŃSKA W.: "Występowanie i oznaczanie cyjanków w ściekach" - Roczniki Państwowego Zakładu Higieny, 8, 517, (1957).

[29] MADERA V., HAMAČKOVA J., EFFENBERGER M., PAWLIK M.: "Příručka pro analýzu vody", Statni Nakladatelství Technické Literatury, Praha, (1961).

[30] DOŻAŃSKA W., KONGIEL-CHABŁO I.: Badania nad wpływem sulfapolu-50 na przebieg procesów biochemicznych w ściekach" - Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 38, 122, (1964).

[31] JAKOWLEW S.W., LASKOW J.M., JULIN J.: "Wlijanie powierchnostnoaktiwnych wieszczestw na biochimiczeskuju oczistku stocznych wod tekstilnych predprijatij" Wodosnabżenije i sanitarnaja tiechnika, Nr 9, 12, (1963).

ЗАВИСИМОСТЬ БИОХИМИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Р е з ю м е

Предложено результаты опытов зависимости некоторых показателей загрязнения сточных вод, как перманганатная окисляемость, химическое потребление кислорода с бихроматом и иодатом калия. Доказано, что более высокая степень окисления загрязнений получается при применении иодатного метода.

Кроме того, в исследованиях по определению зависимости между химическим (ХПК) и биохимическим потреблением кислорода (БПК), так после пятисуточного как и полного - доказано, что существует точная зависимость этих величин и несмотря на некоторую разновидность результатов, результат в среднем нескольких серий определений позволяет установить коэффициент пересчёта, который можно применять особенно при контроле работы очистных сооружений, когда, например, в аварийных моментах это позволяет быстро ориентироваться в состоянии загрязнений, попадающих в водоем.

CORRELATION OF THE BIOCHEMICAL AND CHEMICAL OXYGEN DEMAND FOR SEVERAL KINDS OF WASTE WATERS

S u m m a r y

Experimental results concerning the correlation of such water pollution indexes as the permanganate value, COD determined with potassium bichromate and with potassium iodate were reported.

It was shown that the highest degree of the oxydation of organic matter is achieved by means of iodate method. During the investigation on determining the correlation between COD and BOD (5 day and ultimate value) it was observed an exact relation of those values. The average values from several se-

ries of these determinations allowed the establishment of some calculation coefficients, which can be used particularly for the control of the treatment processes. In some break-down cases it allow to obtain a quick information about the concentration of organics influent.

This research concerned sewage, dairy wastes, brewery wastes, cokery wastes and textile industry waste waters. It brought the results particularly interesting for determination of ultimate BOD values in a presence of some compounds such as the detergents which can affect the biochemical processes and BOD determinations.

Especially in industrial waste waters BOD values did not characterise the pollution degree and COD determination proved to be more adequate for organic matter determination.