

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

**INŻYNIERIA
SANITARNA**

**Z. 20
GLIWICE
1976**

SPIS TREŚCI

	str.
Część ogólna	3
1. Wstęp	3
2. Kinetyka enzymatycznego usuwania substancji organicznej	4
3. Teoria wzrostu mikroorganizmów	6
4. Krytyczna ocena kinetyki procesu bioutleniania osadem czynnym i teza pracy	8
Część doświadczalna	10
Kinetyka bioutleniania osadem czynnym na podstawie badań technologicznych	10
1. Metodyka oceny efektywności procesu osadu czynnego	10
2. Badania technologiczne	11
Pomiary respiracyjne dla oceny kinetyki bioutleniania osadem czynnym	16
1. Charakterystyka substratu i osadu czynnego	20
2. Kinetyka utleniania substratu	21
Dyskusja	25
Wnioski	28
Rysunki	30
Tabele	54
Literatura	64
Streszczenia	68

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 483

JAN SUSCHKA

**KINETYKA PROCESU CIĄGŁEGO
BIOUTLENIANIA OSADEM CZYNNYM**

GLIWICE

1976

REDAKTOR NACZELNY WYDAWNICTW UCZELNIANYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Jan Bandrowski

REDAKTOR DZIAŁU

Stanisław Mierzwiński

REDAKTOR ZESZYTU

Wacław Kuszniak

SEKRETARZ REDAKCJI

Jan Znamirowski

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Kujawska 2

Nakł. 120+125 Ark. wyd. 4,78 Ark. druk. 4,5 Papier offsetowy kl. III 70x100, 80 g
Oddano do druku 8.04. 1976 Podpis. do druku 12.8 1976 Druk ukończ. we wrześniu 1976
Zamówienie 20*/76 Cena zł 12 —

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

KINETYKA PROCESU CIĄGŁEGO BIOUTLENIANIA OSADEM CZYNNYM

CZĘŚĆ OGÓLNA

Streszczenie. W wyniku wieloletnich prac badawczych związanych z procesem oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego ujawnia się celowość modyfikacji dotychczasowego podejścia do zagadnienia szybkości przebiegu reakcji biochemicznych, zwłaszcza w warunkach prowadzenia procesu w sposób ciągły.

Uzasadnionym parametrem technologicznym warunkującym szybkość reakcji biochemicznych może być szybkość dostarczania substratu do reaktora. Szybkość reakcji biochemicznych zależna zatem powinna być od obciążenia jednostki masy osadu czynnego.

Wielorakość przyczyn, skutkiem których są zmiany szybkości reakcji biochemicznych w procesie ciągłym stwarza celowość analizowania wyniku końcowego jakim jest wydajność osadu czynnego. Też pracy było więc porównanie wydajności osadu czynnego od jego obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń dla uzyskania możliwości modelowania procesu osadu czynnego.

Słuszność uzależnienia kinetyki usuwania zanieczyszczeń w procesie oczyszczania ścieków osadem od obciążenia tego osadu ładunkiem zanieczyszczeń, potwierdzona została analizą wyników kilkuletnich badań technologicznych zarówno w skali laboratoryjnej jak w skali ułamkowo-technicznej i technicznej. Jednocześnie zmianę szybkości utleniania substratu w zależności od warunków obciążenia osadu czynnego, do jakich osad ten był przystosowany, potwierdzono na podstawie przeprowadzonych pomiarów respirometrycznych. Stwierdzono przy tym wzrost szybkości reakcji biochemicznych wraz ze wzrostem aktywności osadu czynnego. Odpowiednim matematycznym ujęciem generalizującym zjawisko była wprowadzona zależność iloczynu stałej szybkości reakcji biochemicznych oraz stężenia substratu od aktywności osadu czynnego dla jednego rodzaju ścieków, niezależnie od ich stężenia początkowego.

Ograniczając się w niniejszej pracy do zakresu obciążeń osadu czynnego powyżej 0,15 g BZT₅/g.d można wyniki doświadczeń technologicznych ująć za pomocą zaproponowanego w pracy równania matematycznego i posłużyć się nim przy obliczeniach kinetyki biochemicznego utleniania osadem czynnym.

1. WSTĘP

Osadem czynnym oczyszcza się ścieki już prawie od 60 lat, jednak mechanizm działania tego procesu nie został dotychczas wystarczająco poznany. Efektywność usunięcia zanieczyszczeń i związane z tym parametry technologiczne procesu określić można w zadowalający sposób jedynie na podstawie eksperymentu. Dlatego też, badania technologiczne oczyszczania osadem czynnym stanowią najistotniejsze ogniwo umożliwiające określenie racjonalnych podstaw stosowania tego procesu. W procesie tym równocześnie przebiegają zjawiska fizyczne, chemiczne oraz biologiczne, utrudniające prace eksperymentalne pozwalające na uzyskanie prawidłowych informacji.

Dlatego obecnie stosuje się różne metody eksperymentowania. Przeważają tendencje upraszczania eksperymentu jak również interpretacji wyników badań. Dotyczy to przede wszystkim, przy założonej eliminacji zjawisk natury fizycznej oraz chemicznej, różnego ujmowania zjawisk bioutleniania jako przebiegających ze stałą szybkością.

Usuwanie substancji organicznej ze ścieków metodą osadu czynnego zachodzi co najmniej w dwóch kolejnych fazach [33, 41]. Początkowa faza, obejmująca szybkie usuwanie zawiesin, koloidów i części rozpuszczonych związków organicznych, przechodzi następnie w fazę drugą - powolnego i stopniowego usuwania pozostałych rozpuszczonych związków organicznych.

Procesy usuwania ze ścieków zawiesin i koloidów organicznych, polegające na zatrzymaniu ich na powierzchni kłaczków osadu czynnego, zostały wyczerpująco wyjaśnione i obecnie są powszechnie uznawane. Natomiast kinetyka procesu biosorpcji i usuwania przez mikroorganizmy rozpuszczonych substancji organicznych dotychczas nie została całkowicie i bez zastrzeżeń wyjaśniona.

Bardzo bogata literatura tego zagadnienia pozwala wyróżnić dwa sposoby zmierzające do określenia kinetyki reakcji biochemicznych w procesie oczyszczania metodą osadu czynnego. Mianowicie wyróżnić można w tym względzie teorię enzymatycznego usuwania substratu oraz teorię wzrostu mikroorganizmów. Aczkolwiek teorie te są zbliżone i różnią się jedynie metodyką badawczą przebiegu szybkości reakcji biochemicznych, to zdaniem autora pierwsza z wymienionych posiada większe znaczenie w technologii oczyszczania ścieków. Przy zastosowaniu w praktyce procesu osadu czynnego podstawowe znaczenie w pierwszej kolejności, odgrywa szybkość usuwania substancji organicznej, a w następnej dopiero przyrost masy mikroorganizmów, albowiem usuwanie substancji organicznych stanowiących zanieczyszczenie ścieków jest podstawowym zadaniem tego procesu.

2. KINETYKA ENZYMATYCZNEGO USUWANIA SUBSTANCJI ORGANICZNEJ

Pierwszą zadowalającą analizę matematyczną wpływu stężenia substratu na szybkość reakcji enzymatycznej dokonali w 1913 r. Michaelis i Menten [25, 52]. Przedstawili oni zależność szybkości usuwania substratu od jego stężenia za pomocą następującego równania:

$$v = v_{\text{maks}} \frac{S}{K_m + S} \quad (1)$$

gdzie:

- v - szybkość usuwania substratu, h^{-1} ,
- S - stężenie substratu, kg/m^3 ,
- v_{maks} - maksymalna szybkość usuwania substratu przy nieskończonym stężeniu substratu, h^{-1} ,
- K_m - stała, równa stężeniu substratu, odpowiadające połowie maksymalnej teoretycznej szybkości usuwania substratu (kg/m^3).

Przy małym stężeniu substratu reakcja jest określona równaniem pierwszego rzędu i uwidocznioma linią ciągłą na rys. 1

$$\frac{dS}{dt} = k \cdot S \quad (2)$$

Ogólne równanie enzymatycznych reakcji w zastosowaniu do procesów oczyszczenia ścieków przedstawione zostało przez Agardy [1], Hartmana [22] i innych autorów.

Pewnym ograniczeniem równania Michaelisa-Mentena jest fakt, że enzymatyczne przekształcenie substratu może być związane z powstawaniem szeregu odrębnych połączeń enzym-substrat o odmiennej budowie chemicznej.

Inne ograniczenie równania Michaelisa-Mentena związane jest z hamowaniem aktywności enzymatycznych. W przypadku hamowania niewspółzawodniczego inaktywacja enzymu zależy wyłącznie od stężenia inhibitora i uzyskana szybkość maksymalna jest zawsze mniejsza od szybkości maksymalnej uzyskiwanej w przypadku nieobecności inhibitora. Przykładem takiego hamowania może być oddziaływanie na enzym jonów metali ciężkich np. Hg^{2+} lub Ag^+ .

Hamowanie kompetycyjne, w którym inhibitor "współzawodniczy" z substratem o połączeniu się z enzymem zależy od stosunku stężeń inhibitora i substratu. Jeżeli stężenie substratu jest dostatecznie duże, to maksymalna szybkość reakcji jest taka sama jak w przypadku nieobecności inhibitora. Najczęściej inhibitorami współzawodniczącymi są produkty reakcji enzymatycznych.

Przeprowadzając reakcję biochemiczną w procesie oczyszczania ścieków osadem czynnym w reaktorach przepływowych z mieszadłem, nazywanych często reaktorami o pełnym wymieszaniu [7, 9, 27, 28], szybkość przebiegu reakcji określić można na podstawie bilansu materiałowego.

$$v = - \frac{dS}{dt} = \frac{S_a - S}{t} \quad (3)$$

w którym:

- S_a i S - stężenie substratu dopływającego i odpływającego lub w reaktorze, kg/m^3 ,
- v - szybkość reakcji, $kg/m^3 \cdot h^{-1}$,
- t - czas zatrzymania w reaktorze, h.

Wprowadzając do równania (3) zawartość części lotnych zawieszin osadu czynnego (X_a) uzyskuje się równanie

$$v = \frac{S_a - S}{X_a t} \quad (4)$$

Równanie to rozwiązać można dla dowolnego równania kinetycznego. Na przykład dla reakcji pierwszego rzędu, w której:

$$v = k S \quad (5)$$

otrzymuje się zależność

$$k S = \frac{S_a - S}{X_a t} \quad (6)$$

Dla reakcji drugiego rzędu

$$k S^2 = \frac{S_a - S}{X_a t} \quad (7)$$

W wyżej podanych równaniach (6) i (7) prawa ich strona wyraża zdolność wykorzystania substratu przez osad czynny w jednostce czasu. W niniejszej pracy dla uproszczenia przyjęto umownie nazwanie wyrażenia $\frac{S_a - S}{X_a t}$ wydajnością osadu czynnego.

Analizując reakcje biochemiczne w procesie osadu czynnego, w którym szybkość reakcji uwarunkowana jest najpowolniejszym etapem, można stwierdzić dość często występującą prostą zależność szybkości reakcji od stężenia substratu. Wskazuje to na przebieg reakcji biochemicznych według równań pierwszego rzędu.

Przy zawartości w ściekach więcej niż jednej substancji ulegającej biochemicznemu stopniowemu rozkładowi, a jednocześnie przy hamowaniu kompetycyjnym, przebieg reakcji może być zgodny z równaniami drugiego rzędu lub wyższego.

W przypadku przeprowadzania procesu oczyszczania ścieków w reaktorach o przepływie podłużnym, zmiany w stężeniu substratu wzdłuż komory napowietrzania określone mogą być równaniem:

$$\frac{dS}{dt} = -k X S, \quad (8)$$

które po scałkowaniu przyjmuje następującą formę:

$$S = S_a e^{-k X t}, \quad (9)$$

w którym:

t - oznacza czas zatrzymania w komorze reakcji.

Stosując równanie (9) dokonać można znacznego uproszczenia, przyjmując stałą ilość występujących czynnych mikroorganizmów wzdłuż całej komory reakcji.

3. TEORIA WZROSTU MIKROORGANIZMÓW

Zaproponowana przez Monoda [3] zależność pomiędzy granicznym stężeniem substratu, a szybkością wzrostu mikroorganizmów okazała się słuszną dla

znacznej liczby organizmów i substratów, nie może być jednak ważna dla tych substratów, które ograniczają wzrost przy małych stężeniach oraz są inhibitorami przy wyższych stężeniach. Typowym przykładem może być inhibowanie wzrostu *Nitrobacter* przez azotany oraz *Nitrosomonas* przez amoniak. W istocie zaproponowana przez Monoda zależność może być jedynie szczególnym przypadkiem bardziej ogólnych zależności, ponieważ nawet glukoza może inhibować wzrost przy jej wystarczająco dużym stężeniu. W ciągłym, a jednocześnie całkowicie mieszanym procesie, pracującym w warunkach zbliżonych do równowagi, stężenia inhibujące w zasadzie nie występują za wyjątkiem przypadku, gdy produkty reakcji mogą oddziaływać jako inhibitory współzawodniczące.

Szybkość rozmnażania się populacji bakteryjnej jest proporcjonalna do ilości obecnych komórek bakteryjnych, gdyż każda komórka ulega podziałowi z taką samą szybkością, co można przedstawić za pomocą równania:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X, \quad (10)$$

w którym:

μ - stała szybkość wzrostu mikroorganizmów, h^{-1} ,
 X - stężenie mikroorganizmów, kg/m^3 .

Określona szybkość rozmnażania mikroorganizmów jest częścią szybkości maksymalnej, która mogłaby występować w przypadku gdyby poszczególny substrat występował w nieograniczonej ilości. Jeżeli tylko jeden substrat występuje w stężeniach ograniczających wzrost, to szybkość rozmnażania się populacji bakteryjnej uzależniona jest od stężenia czynnika ograniczającego, zgodnie z równaniem Monoda w następujący sposób:

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S}, \quad (11)$$

w którym:

μ_m = stała wzrostu bakterii, h^{-1} ,
 K_s = stała,
 S = stężenie substratu, mg/dcm^3 .

Wzrost komórek oraz zużycie substratu można ująć równaniem:

$$X - X_0 = Y(S_a - S), \quad (12)$$

w którym:

Y - współczynnik wzrostu bakterii,
 X, X_0 - odpowiednio stężenie mikroorganizmów na końcu i początku reakcji

lub

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{dX}{\Delta X dt} \cdot$$

Za pomocą przedstawionych równań (11) i (12), każdy przebiegający w sposób ciągły proces wzrostu mikroorganizmów może być określony. Matematyczne rozwinięcie tych założeń dla tlenowego i beztlenowego biologicznego procesu oczyszczania ścieków podane zostało przez wielu autorów [10, 16, 19, 23, 34, 57].

4. KRYTYCZNA OCENA KINETYKI PROCESU BIOUTLENIANIA OSADEM CZYNNYM I TEZA PRACY

Zgodnie z uprzednio podanym uzasadnieniem przyjmuje się dość powszechnie z dużym przybliżeniem założenie, że szybkość występujących w praktyce procesów bioutleniania osadem czynnym można wyrazić za pomocą równania pierwszego rzędu (równ. 6).

Założenie takie, jak to już omówiono, posiada także pewne ograniczenia. Jeśli bowiem ogólna szybkość reakcji biochemicznych uwarunkowana jest szybkością reakcji najpowolniejszej w reakcji następczej, to jednocześnie ze względu na dużą złożoność substratu jaką reprezentują ścieki, decydujące znaczenie w danym okresie czasu posiada reakcja substancji najłatwiej się utleniającej. Dlatego też, w miarę postępującego przebiegu reakcji biochemicznej złożonego substratu, ogólna szybkość reakcji zmniejsza się niezależnie od zmian spowodowanych przez zmianę stężenia substratu. W konsekwencji więc, przyjmując, że opisywanie reakcji biochemicznych za pomocą równań drugiego lub wyższego rzędu jest przypadkowe i nieuzasadnione, nasuwa się wniosek następowania zmian współczynnika szybkości reakcji biochemicznych z równania pierwszego rzędu w miarę postępu reakcji.

Dla ścisłego ujęcia matematycznego procesu bioutleniania, należy znać zmiany składników substratu, tj. składników A, B, C ... oraz stężenie produktów pośrednich mogących stanowić ewentualnie inhibitor kompetycyjny. Jednakże współczesna chemiczna metodyka analityczna nie pozwala na wystarczająco dokładną identyfikację i ilościowe oznaczenie produktów pośrednich w większości przypadków.

Trudności te próbuje się pokonać przez wprowadzenie złożonych równań matematycznych, których liczne przykłady znaleźć można w literaturze fachowej [11, 39]. Wydaje się, że nie zachodzi tego rodzaju konieczność, natomiast prawidłowość stosowania ciągłego procesu osadu czynnego wymaga jak najbardziej idącego uproszczenia matematycznego dla wyrażenia przebiegu zjawisk usuwania substratu. Wydaje się, że zależność w tej postaci nie może być w pełni wykorzystana do analizy przypadków stosowania w praktyce procesu osadu czynnego w reaktorach przepływowych. Wynika to przede wszystkim z metodycznych trudności śledzenia zmian stężenia substratu. Analizę kinetyki jak również prostą ocenę efektywności procesu oczyszczania dokonuje się w większości przypadków w oparciu o niespecyficzne oznaczenie stężenia substratu, a najczęściej o pomiary zmian biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT.

Ponieważ szybkość biochemicznego rozkładu różnych substancji organicznych oznaczonych jako BZT jest niejednakowa, stąd należy krytycznie oceniać możliwość analogicznej jak w inżynierii chemicznej, interpretacji stężenia substratu w reaktorze przepływowym.

Przyjmuje się, że w komorach reakcji, w których zachodzi dobre wymieszanie, stężenie substratu wewnątrz komory jest wszędzie jednakowe i takie samo jak w cieczy odpływowej. Stężenie więc substratu w odpływie jest wartością warunkującą szybkość przebiegu reakcji.

Założenie to jednak w przypadku oczyszczania ścieków i określaniu stężenia substratu za pomocą biochemicznego zapotrzebowania tlenu budzi dość duże wątpliwości. Tendencja uwzględniania różnych czynników i reakcji pośrednich zmusza do potrzeby stosowania wielu współczynników niejednokrotnie trudnych do jednoznacznego wyznaczenia i w wyniku tego sprowadza się do błędnego modelowania procesu oczyszczania ścieków.

Dlatego też wychodząc z założenia, że w praktyce warunki prowadzenia procesu osadu czynnego sprowadzają się w zasadzie zawsze do stosowania zakresu stężeń substratu, w których szybkość przebiegu procesu usuwania substratu zależna jest od jego stężenia, wydaje się celowym korzystanie z tej zależności w najprostszej formie (równanie 2). Jednocześnie jednak należy wziąć pod uwagę, że szybkość reakcji biochemicznych zgodnie z równaniem Michaelisa-Mentena nie jest wartością stałą lecz rośnie do maksymalnej wg zależności określonej równaniem (1). Zależność ta, nie przypadkowo zresztą, podobna do równania wzrostu mikroorganizmów Monoda, odnosi się do warunków reaktorów pracujących okresowo. Wysuwanie tych wątpliwości jest bardzo trudne, ponieważ dotychczas przyjmuje się powszechnie, także w analizie kinetyki procesów biochemicznych oczyszczania ścieków, że szybkość reakcji biochemicznych w reaktorach z przepływem ciągłym zależy od stężenia substratu (BZT) w odpływie. Biorąc jednak pod uwagę niespecyficzność oznaczenia BZT, trudno jest przyjąć przedstawione założenia jako słuszne. Jeżeli bowiem w reaktorze przepływowym - komorze napowietrzania, wystąpi w miarę upływu czasu obniżenie się stężenia początkowego substratu (S_0) w ściekach dopływających, w porównaniu do stężenia końcowego substratu (S) w odpływie, a więc także i w reaktorze, to wówczas obok zmiany ilościowej zaistnieje także zmiana jakościowa. Jest bowiem mało prawdopodobne aby stężenie substancji organicznych zawartych w ściekach nieoczyszczonych oznaczonych jako początkowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu były reprezentowane w tych samych stosunkach w ściekach oczyszczonych. Z tego wynika, że szybkość przebiegu reakcji biochemicznych w reaktorze o przepływie ciągłym, oceniana na podstawie zmian w ściekach BZT nie może zależeć wyłącznie od stężenia substratu w odpływie z tego reaktora.

Oczywiście szybkości reakcji biochemicznych w reaktorze przepływowym nie można wiązać również ze stężeniem substratu w ściekach dopływających. W komorze napowietrzania bowiem, w zależności od natężenia przepływu ścieków i objętości komory, występować będzie odpowiednio różne rozcieńczenie.

W wyniku wieloletnich prac badawczych związanych z procesem oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego, ujawnia się celowość modyfikacji dotychczasowego podejścia do zagadnienia szybkości przebiegu reakcji biochemicznych, zwłaszcza w warunkach prowadzenia procesu w sposób ciągły.

Wydaje się, że uzasadnionym parametrem technologicznym warunkującym szybkość reakcji biochemicznych może być szybkość dostarczania substratu do reaktora. Szybkość reakcji biochemicznych zależna zatem powinna być od obciążenia jednostki masy osadu czynnego.

Wielorakość przyczyn, skutkiem których są zmiany szybkości reakcji biochemicznych w procesie ciągłym, stwarza celowość analizowania wyniku końcowego, jakim jest wydajność osadu czynnego. Tezą pracy jest więc porównanie wydajności osadu czynnego do jego obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń dla uzyskania możliwości modelowania procesu osadu czynnego. Przedstawiona teza analizowana była w niniejszej pracy na podstawie badań technologicznych oraz pomiarów respirometrycznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

KINETYKA BIOUTLENIANIA OSADEM CZYNNYM NA PODSTAWIE BADAŃ TECHNOLOGICZNYCH

1. Metodyka oceny efektywności procesu osadu czynnego

Niezależnie od skali badań w celu określenia przebiegu procesu oczyszczania ścieków należy zawsze wykonywać odpowiednie oznaczenia fizyczno-chemiczne prób ścieków:

- a) dopływających do komory napowietrzania,
- b) zatrzymanych w komorze napowietrzania,
- c) odpływających z osadnika wtórnego.

Częstotliwość pobierania próbek i oznaczeń wskaźników zanieczyszczenia ścieków może być różna. Ze względu na dużą zmienność jakościową i ilościową w czasie, a także w celu uzyskania wystarczająco pewnych informacji nadających się do statystycznego opracowania, pożądana jest dość znaczna częstotliwość wykonywania oznaczeń. Zaleca się przeprowadzenie badań po wstępnym okresie przystosowania przez okres 20-30 dni określonego ogólnie terminem "wpracowanie osadu czynnego". Dla oceny kinetyki bioutleniania osadem czynnym interesujący jest przede wszystkim stopień usunięcia zanieczyszczeń ze ścieków. Jeżeli zanieczyszczenia zawarte w ściekach określa się umownie za pomocą wskaźników BZT₅, ChZT lub CWO (Całkowity Węgiel Organiczny), to stopień obniżenia stężeń wskaźników, określa efektywność oczyszczania ścieków.

Badania technologiczne zmierzające do oceny szybkości usuwania zanieczyszczeń przeprowadza się najczęściej w skali laboratoryjnej przy użyciu

bardzo różnorodnej aparatury, od urządzeń całkowicie prostych do bardziej złożonych [18, 43, 44].

Podstawowe znaczenie, przy wyborze laboratoryjnych urządzeń do badań nad oczyszczaniem ścieków metodą osadu czynnego, ma ich wielkość. Dobór minimalnej wielkości urządzeń z jednej strony ograniczony jest możliwością dokładnego dozowania małych ilości ścieków i recyrkulacji z osadnika wtórnego małych ilości osadu czynnego, z drugiej natomiast strony wpływem na precyzyjność badań, objętości pobranych do analiz kontrolnych próbek ścieków i osadu czynnego.

W celu uniknięcia więc przynajmniej części tych niedomagań wywołanych wielkością laboratoryjnych komór napowietrzania coraz częściej stosuje się odpowiednie komory o objętości większej od 10 dm^3 , jako zespolone z osadnikiem wtórnym, wprowadzając tlen do roztworu za pomocą sprężonego powietrza lub przy użyciu mechanicznych urządzeń napowietrzających.

Przykładem zastosowania zespolonej komory napowietrzania z osadnikiem wtórnym mogą być urządzenia dla przeprowadzonych przez autora badań nad oczyszczaniem ścieków fenolowych [44].

Do wspomnianych badań zastosowano prostopadłościenny zbiornik o objętości czynnej ok. 42 dm^3 . Początkowo badania z ciągłym przepływem ścieków przeprowadzono przy jednym kieszeniowym osadniku wtórnym. W późniejszym okresie celem poprawienia efektu sedymentacji zawieszin osadu czynnego skonstruowano urządzenie badawcze z dwoma osadnikami kieszeniowymi. Osad czynny zawracany był samoczynnie z osadników wtórnych do komory napowietrzania poprzez szczeliny w pobliżu dna.

2. Badania technologiczne

Kinetykę procesu ciągłego bioutleniania zanieczyszczeń osadem czynnym oceniono w niniejszej pracy na podstawie kilku przykładów - badań laboratoryjnych, ułamkowo-technicznych oraz w skali technicznej. W zależności od substratu stosowanego w badaniach, omawia się kolejno doświadczenia nad kinetyką oczyszczania ścieków przemysłu koksowniczego, z produkcji żywic fenolo-formaldehydowych, z produkcji kaprolaktamu oraz ścieków mieszanych przemysłowo-komunalnych.

Do badań [44] nad oczyszczaniem ścieków fenolowych metodą osadu czynnego zastosowano ścieki, z których wstępnie odzyskano znaczną część fenoli metodą benzolowo-ługową oraz usunięto amoniak lotny i amoniak związany. Charakterystykę ścieków doprowadzanych do komory napowietrzania przedstawiono w tabeli 1.

Przeprowadzone badania obejmowały cztery serie doświadczeń. Przy stałym stężeniu ścieków fenolowych zmienny był czas zatrzymania ścieków w laboratoryjnej komorze napowietrzania (48, 24, 12 i 6 godz.). Odpowiadało to obciążeniu hydraulicznemu komory napowietrzania: 0,5; 1,0; 2,0 i $4,0 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{d}$.

Obciążenie objętościowe komory napowietrzania ładunkiem zanieczyszczeń jako utlenialność wynosiło odpowiednio 0,6; 1,1; 2,2 i 4,0 kg O₂/m³.d.

Kinetykę przebiegu bioutleniania ścieków fenolowych osadem czynnym oceniano na podstawie zmian utlenialności. Po statystycznym uporządkowaniu wyników z czterech serii (tabela 2) celem wyznaczania stałej szybkości reakcji biochemicznych k , próbowano dla wartości medialnych zastosować równanie pierwszego rzędu w odniesieniu do ciągłego procesu osadu czynnego:

$$\frac{S_0 - S}{X_a} = k S \quad (6)$$

Wyniki przedstawiono graficznie na rys. 2. Widoczna jest trudność w ustaleniu jednej wartości stałej szybkości reakcji biochemicznych dla wszystkich serii badań. W granicznych przypadkach wartości stałej k wynoszą odpowiednio 0,000037 i 0,000087 h⁻¹ (mg/dm³)⁻¹. Choć we wszystkich seriach badań utrzymywano optymalne warunki przebiegu procesu osadu czynnego między innymi przez wystarczające natlenienie oraz intensywne mieszanie zawartości komory napowietrzania, otrzymane wartości stałej k nie charakteryzują jednoznacznie kinetyki procesu ciągłego bioutleniania ścieków fenolowych. Wsunięto przypuszczenie potrzeby opisu zjawiska za pomocą innego wyrażenia matematycznego. Przeprowadzone próby ujęcia szybkości usuwania zanieczyszczeń za pomocą równań wyższego rzędu nie doprowadziły do pozytywnych rezultatów. Analizując zmienność stałej szybkości reakcji biochemicznych zwrócono uwagę na występującą prawidłowość wzrostu wartości tej stałej w miarę wzrostu obciążenia osadu czynnego (rys. 3). Podobny przebieg stwierdzono dla zależności iloczynu szybkości reakcji biochemicznych i stężenia substratu w komorze napowietrzania (kS) od obciążenia jednostki masy osadu czynnego. Przedstawiając wyniki badań jako zależność odwrotności iloczynu kS i odwrotności obciążenia, uzyskano liniowy przebieg funkcji (rys. 4). Rezultaty badań ująć można zatem zależnościami:

$$kS = 2,5 \frac{L}{2,7 + L} \quad (14)$$

Wprowadzając do równania dowolną wartość obciążenia masy osadu czynnego, obliczyć można stałą szybkość reakcji biochemicznych usuwania zanieczyszczeń ze ścieków fenolowych. Na podstawie znajomości stałej szybkości reakcji biochemicznej obliczyć można następnie stężenie substratu w ściekach oczyszczonych.

Można wysunąć pewne zastrzeżenia odnośnie interpretacji wyników badań szybkości przebiegu procesu usuwania zanieczyszczeń ze ścieków fenolowych. Wynikać one mogą z wyrażania stężeń zanieczyszczeń za pomocą utlenialności a nie za pomocą biochemicznego zapotrzebowania tlenu. Wiadomo przecież, że nie wszystkie zanieczyszczenia zawarte w ściekach, a oznaczane jako

utleniałość, są podatne na biochemiczne utlenianie. W omawianym jednak przypadku znacznie większa ilość wykonanych oznaczeń utleniałości anizeli BZT pozwoliła na statystyczne ujęcie wyników. Na podstawie jednego przykładu nie można wyprowadzić wniosków z przedstawionego ujęcia szybkości usuwania zanieczyszczeń ze ścieków w procesie ich oczyszczania osadem czynnym. Dlatego też przytacza się inne przykłady wraz z próbą interpretacji wyników w sposób podany dla ścieków fenolowych. Takim przykładem są badania w skali ułamkowo-technicznej zmierzające do określenia efektywności oczyszczania ścieków koksowniczych [15]. Były to oczywiście także ścieki fenolowe, ponieważ jednak pochodziły z innego zakładu koksowniczego, dla rozróżnienia określa się je jako ścieki koksownicze.

Omawiane ścieki koksownicze pozbawione były smoły, część fenoli usunięto w procesie ekstrakcji benzenem, a ponadto odpędzono z nich amoniak wolny i związany. Ścieki miały stosunkowo wysoką temperaturę (55 do 60°C), zawierały cyjanki w granicach 5,0-7,5 mg/dm³, rodanki 300-700 mg/dm³ oraz tiosiarczany 200-550 mg/dm³.

Stosowano obciążenia hydrauliczne w zakresie 2,4-12,0 m³/m³.d w ośmiu seriach doświadczalnych (tab. 3).

Zależność efektywności usunięcia BZT₅ od obciążenia określoną przybliżoną krzywą pokazano na rys. 5. Wyznaczenie stałej szybkości reakcji biochemicznych nie jest jednoznaczne, a wartość $k = 0,0000136 \text{ h}^{-1} (\text{mg/dm}^3)^{-1}$ (rys. 6) przyjętą należy jako orientacyjną. Lepszą korelację uzyskuje się przy ujęciu uzyskanych wyników za pomocą funkcji:

$$\frac{1}{k S} = f\left(\frac{1}{L}\right) \quad (15)$$

Przedstawioną na rys. 7 prostą wyrazić można równaniem:

$$k S = 10,0 \frac{L}{18,6 + L} \quad (16)$$

Kolejno przebadano także ścieki fenolowe, powstałe przy produkcji żywic fenoloformaldehydowych. Kinetykę ich bioutleniania osadem czynnym sprawdzono w skali technicznej na oczyszczalni ścieków [24]. Ścieki po zbiorniku wyrównawczym doprowadzono w sposób ciągły do rowu cyrkulacyjnego, a następnie klarowano w osadniku wtórnym.

Kontrolując efekt pracy omawianej oczyszczalni ścieków oznaczano w ściekach zawartość fenoli oraz formaldehydu [45], a także zmiany ChZT (tab. 4). Nie oznaczono BZT₅ ze względu na obecność formaldehydu utrudniającego dobór odpowiedniego rozcieńczenia. Wyniki czterech miesięcy badań służące do obliczenia stałej k przedstawiono na rys. 8 jako $f(S) = \frac{S_a - S}{k a t}$. Zauważyć można wyjątkowo duży rozrzut wyników, uniemożliwiający wyznaczenie stałej szybkości reakcji biochemicznych dla tych ścieków. Krzywe przedstawione na rys. 8 posiadają jedynie charakter poglądowy. Przedstawienie jednak tych samych wyników jako funkcji odwrotności iloczynu $k \cdot S$ od od-

wrotności obciążenia osadu czynnego doprowadziło do istotnej zgodności (rys. 9) z liniowym przebiegiem funkcji.

Kolejnym przykładem są wyniki z badań w skali laboratoryjnej oraz technicznej, zmierzające do określenia możliwości zwiększenia efektywności oczyszczania ścieków z produkcji kaprolaktamu [46, 51].

Ścieki pochodzą z procesu produkcji kaprolaktamu z fenolu. Oprócz kaprolaktamu, ścieki zawierały pośrednie i uboczne produkty np. cykloheksanol, cykloheksanon, oksym cykloheksanonu, trójchloroetylen, a także głównie siarczan amonowy. Charakterystykę ścieków doprowadzanych do komór napowietrzania podano w tabelicy 5.

Ponieważ wybudowana biologiczna oczyszczalnia ścieków z produkcji kaprolaktamu [46, 51] pozwoliła jedynie na częściowe ich oczyszczenie przeprowadzono badania laboratoryjne zmierzające do określenia szybkości usuwania zanieczyszczeń w drugim i trzecim stopniu oczyszczania osadem czynnym. Ścieki oczyszczane w skali technicznej osadem czynnym w pierwszym stopniu stanowiły substrat badań w skali laboratoryjnej. Ich skład podano w tabeli 6.

Efektywność drugiego stopnia oczyszczania ścieków osadem czynnym badano przy 6 i 12 godzinach zatrzymania. Trzeci stopień osadu czynnego badano przy 3 i 6 godzinach zatrzymania w komorze napowietrzania.

Stwierdzono, że w drugim i trzecim stopniu biologicznego oczyszczania uzyskuje się podobne efekty usunięcia zanieczyszczeń wyrażone za pomocą $ChZT$ i BZT_6 (tab. 7). Efekty zmniejszenia BZT_5 wykazywały tendencję obniżania się w miarę wzrostu obciążenia osadu czynnego (rys. 10).

W pierwszych i następnych stopniach oczyszczania osadem czynnym wyraźnie widać różnice w uzyskanych efektach usuwania BZT_5 . Różnica ta mogła wiązać się z usuwaniem w dalszych stopniach oczyszczania, trudniej rozkładalnych substancji organicznych. Jednak w danym przypadku sądzić można, że związane to było prawdopodobnie z dużymi wartościami BZT_5 ścieków nieoczyszczonych i pobierania tlenu przez związki siarki lub związki organiczne. Stwierdzono również, że już krótkie przewietrzanie ścieków bez udziału osadu czynnego wpływało na wyraźną zmianę BZT_5 ścieków.

Proces ten można opisać matematycznie stosując równanie pierwszego rzędu. Uzyskane efekty oczyszczania ścieków można przedstawić jako zależność wyrażenia $\frac{S_a - S}{X_a \cdot t}$ od stężenia zanieczyszczeń w oczyszczonych ściekach (rys. 11). Z pewnym przybliżeniem wykreślić można prostą ujmującą wyniki badań laboratoryjnych biologicznego oczyszczania w drugim i trzecim stopniu osadu czynnego oraz prostą ujmującą wyniki badań w skali technicznej stanowiącej pierwszy stopień oczyszczania osadem czynnym. Obliczone na tej podstawie stałe szybkości k w przypadku drugiego biologicznego stopnia oczyszczania ścieków osadem czynnym wynoszą $0,000053 \text{ h}^{-1} (\text{mg}/\text{dm}^3)^{-1}$. Dla pierwszego stopnia biologicznego oczyszczania osadem czynnym wspomnianą stałą wyrazić można wartością $0,000125 \text{ h}^{-1} (\text{mg}/\text{dm}^3)^{-1}$.

Powstała różnica wynika między innymi z ujmowania za pomocą BZT₅ ścieków nieoczyszczonych również substancji ulegających chemicznemu utlenianiu lub usunięciu przy przewietrzaniu ścieków. Dlatego też przy przedstawieniu wyników w postaci zależności $k \cdot S = f\left(\frac{1}{L}\right)$ uzyskuje się dwie linie proste, pozornie wskazujące na dwójaką szybkość reakcji biochemicznych (rys. 12).

Omawiane ścieki powstawały przy produkcji kaprolaktanu z fenolu. Podobne ścieki z produkcji kaprolaktanu, lecz na bazie benzenu, oczyszczono metodą osadu czynnego w skali laboratoryjnej [59]. Przeciętne stężenie charakterystycznych zanieczyszczeń przedstawiono w tabeli 8. Próby określenia stałej k można uważać za nieudane (tab. 9), (rys. 13). Uzyskano bowiem bardzo znaczny rozrzut wyników, co w pewnym stopniu tłumaczyć można dość dużą różnicą w obciążeniu hydraulicznym laboratoryjnej komory napowietrzania. W badaniach stosowano 6, 9, 12, 15 i 18 godzin napowietrzania w komorze. Przedstawiając te same wyniki w sposób wykreślny (rys. 14) w zależności $k \cdot S = f\left(\frac{1}{L}\right)$ uzyskano równanie:

$$k \cdot S = 6,7 \frac{L}{6,9 + L} \quad (17)$$

Jedynie dwie serie badań dla względnie małych obciążeń odbiegają od podanego równania.

Badania omawiane poprzednio prowadzono w różnej skali i w różnych okresach czasu od kilku tygodni do kilku miesięcy.

Najdłużej i wszechstronniej przeprowadzono badania na Stacji Doświadczalnej w Klimzowcu [47, 48]. Badania technologiczne przeprowadzono początkowo z mieszaniną ścieków, zawierającą 70% ścieków z rzeki Rawy oraz 30% ścieków z kanału Johanka (tab. 10), a następnie tylko ze ściekami z rzeki Rawy (tab. 11).

Rzeka Rawa prowadziła ścieki bytowo-gospodarcze z osiedli mieszkaniowych oraz przemysłowe z zakładów przemysłowych ciężących do tej rzeki. Ponieważ w okresie przeprowadzanych badań tylko część ścieków komunalnych dostawała się bezpośrednio do rzeki Rawy, mieszanina 70% wód Rawy i 30% kanału Johanka symulować miała charakter ścieków przyszłościowych. Ścieki płynące kanałem Johanka stanowiły bowiem w przeważającej mierze ścieki bytowo-gospodarcze.

Efektywność oczyszczania wymienionej mieszaniny ścieków sprawdzano przy uwzględnieniu zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania w ciągu 1,00; 1,53; 2,55 i 4,50 godzin (tab. 12).

Próby oczyszczania ścieków z rzeki Rawy wykonano przy zatrzymaniu w komorze napowietrzania przez: 1,09; 1,53; 2,50; 4,50 i 6,40 godzin (tab. 13) (rys. 15 i 16).

Nieco lepsze efekty oczyszczania ścieków z rzeki Rawy niż mieszaniny ścieków z rzeki Rawy i z kanału Johanka należy przypisać temu, że pierwsze doświadczenia przeprowadzono przy zwiększonej zawartości zawieszin o-

sadu czynnego w komorze napowietrzania w pierwszym doświadczeniu. Podczas prób nad oczyszczaniem ścieków z rzeki Rawy starano się utrzymać zawartość lotnych części osadu czynnego w granicach od 3000 do 4000 mg/dm³. Odpowiednie zawartości osadu czynnego w przypadku oczyszczania mieszaniny ścieków w stosunku 70% Rawa + 30% z kanału Johanka wahały się najczęściej w granicach od ok. 1600-2800 mg/dm³.

Wpływ stężenia zawiesiny osadu czynnego na efekt oczyszczania ścieków widoczny jest wyraźnie na rys. 15 i 17, stała szybkości $k = 0,00063$ dla ścieków pobranych z rzeki Rawy oraz $k = 0,00066 \text{ h}^{-1}(\text{mg}/\text{dm}^3)^{-1}$ dla mieszaniny ścieków 70% z rzeki Rawy + 30% z kanału Johanka. Praktycznie uzyskano więc w obydwu przypadkach identyczne wartości stałej szybkości reakcji biochemicznych. Stałe te, obliczone w odniesieniu do ChZT z próbek sączonych i niesączonych dla ścieków z rzeki Rawy, były nieco mniejsze i wynosiły 0,00043 i 0,00048 $\text{h}^{-1}(\text{mg}/\text{dm}^3)^{-1}$.

Na podstawie wyników przedstawionych na rys. 18 można ponadto zauważyć, że w pewnym stopniu, niezależnie od czasu napowietrzania ścieków ok. 18 i 30% substratu wyrażonego jako ChZT z próbek sączonych i niesączonych nie może być usunięta metodą osadu czynnego.

Z analiz danych na rys. 15 i 16 wynika, że przy zatrzymaniu ścieków w komorze napowietrzania dłużej niż 4,5 godziny trudne byłoby uzyskanie wyraźnie lepszych efektów usunięcia BZT₅ lub ChZT. Ponadto, jak można było stwierdzić, przedłużenie czasu zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania prowadzi do pojawienia się nitryfikacji osadu czynnego, a w związku z tym znacznego pogorszenia jakości oczyszczonych ścieków. Przedstawiając uzyskane wyniki jako zależność $\frac{1}{kS} = f\left(\frac{1}{L}\right)$ uzyskuje się jedną prostą linię wspólną dla ścieków z rzeki Rawy oraz dla mieszaniny ścieków (70% z Rawy oraz 30% z kanału Johanka) (rys. 19). Odpowiednie równanie jest następujące:

$$kS = 4,0 \frac{L}{4,5 + L}. \quad (18)$$

Dla najczęściej stosowanego obciążenia osadu czynnego w zakresie od 0,3 do 0,5 g/g d BZT₅ uzyskano zgodność wcześniej omówionej stałej szybkości reakcji biochemicznej z równaniem (18).

POMIARY RESPIRACYJNE DLA OCENY KINETYKI BIOUTLENIANIA OSADZEM CZYNNYM

Najlepszą metodą pomiaru szybkości usuwania substratu jest pomiar zmian stężenia tego substratu. Dotychczasowe jednak metody analityczne pozwalają jedynie w przypadku złożonego substratu jakim są ścieki na pomiar wielkości zastępczych, jak BZT lub ChZT. Tak przeprowadzone pomiary nie są selektywne i prowadzą do oznaczania zarówno substratu jak i pośrednich produktów reakcji. Biorąc to pod uwagę Benedek [4] wprowadził do rów-

nań kinetycznych pojęcie minimalnego stężenia substratu (oznaczonego jako BZT) nieusuwalnego w procesie oczyszczania metodą osadu czynnego.

Dlatego dalej trwają wysiłki zmierzające do opracowania efektywnej metody oceny aktywności osadu czynnego. Dotychczas znany jest szereg metod oznaczania aktywności osadu czynnego [35].

Pomiar aktywności osadu czynnego przez liczenie ilości bakterii jest najmniej dokładny i dlatego też stosowany jest bardzo rzadko.

Oznaczenie aktywności osadu czynnego za pomocą TTC jest metodą względnie nową [12, 14, 20, 31 i 38] lecz nie zawsze jest ona wystarczająco specyficzna [29].

Oznaczanie zawartości azotu organicznego w osadach [53] także może być miernikiem aktywności osadu czynnego. Jednak i do tej metody można mieć zastrzeżenia, ponieważ oznacza się azot organiczny równocześnie, w substracie organicznym i w biomacie.

Ubytki specyficznego substratu można śledzić przez pomiary respirometryczne przy zastosowaniu aparatu Warburga [58] lub przy użyciu Saproematów służących do badań kinetyki bioutleniania zanieczyszczeń [21]. Największe zastosowanie znalazły jednak membranowe czujniki tlenowe [8, 32, 42, 56]. Membranowe czujniki tlenowe umożliwiły opracowanie skróconej metody oznaczania BZT. Należy tu metoda Vernimmena i współprac. [30, 55] krótkotrwałego zapotrzebowania tlenu (STOD - Short Term Oxygen Demand). Kayser [26], rozwijając tego rodzaju pomiary, zamiast jednakowej dawki substratu wstrzykiwał co pewien czas, np. co 1/2 min. określoną ilość ścieków, uzyskując dokładniejsze wyniki ilości pobranego tlenu.

Istotną modyfikację w pomiarach zaproponował Suschka [49]. Farkas [13], badając utlenienie prostych substratów np. kwasu octowego, fenolu, uzyskał po wyczerpaniu substratu wyraźne załamywanie się krzywej poboru tlenu. Okres czasu od momentu doprowadzenia substratu do uzyskania złamania krzywej poboru tlenu, przy uwzględnieniu stężenia dodanego substratu, Farkas [13] określił aktywnością osadu czynnego (A).

$$A = \frac{S_a}{t}, \quad (19)$$

w którym:

- A - aktywność osadu czynnego, $\text{mg/dm}^3 \text{ h}^{-1}$,
- S_a - stężenie dodanego substratu, mg/dm^3 ,
- t - czas utleniania, h.

Ciekawą modyfikację w metodyce pomiarów aktywności osadu czynnego wprowadził Reynolds [50]. Autor ten porównywał szybkość poboru tlenu w napowietrzonej komorze osadu czynnego z szybkością poboru tlenu w zбочnikowanym naczyniu, po wprowadzeniu substratu do badanego układu.

Na tej podstawie stwierdził podobieństwo uzyskanej zależności ilości doprowadzanego substratu i szybkości poboru tlenu do równania Michaelisa-Mentena. Zaznaczyć tu należy, że przeprowadzone pomiary przy zastosowaniu

osadu czynnego - wygłodzonego, pozostawionego na 12 lub 24 godzin bez dozowania substratu - a więc w warunkach endogennej respiracji, odnoszą się do warunków okresowego prowadzenia oczyszczania osadem czynnym. Porównanie ilości pobranego tlenu w wyniku doprowadzenia substratu do osadu czynnego z wartościami BZT₅ dokonał Brouzes [51].

W badaniach przedstawionych w niniejszej pracy wprowadzono nową interpretację wyników respirometrycznych [49]. Mierzono pobór tlenu przez osad czynny, znajdujący się w warunkach równowagi tlenowej, podczas gdy zmianę szybkości poboru tlenu w miarę utleniania substratu wykorzystywano do obliczenia współczynników szybkości reakcji biochemicznych. Obliczone wartości współczynników posłużyły następnie do oceny aktywności osadu czynnego. Zastosowany respirometr charakteryzował się prostą budową. Może to być dowolne naczynie z zanurzonym czujnikiem tlenowym z mechanicznym mieszadłem do mieszania zawartości tego naczynia. Do pomiarów używano różne naczynia respirometryczne.

Większość pomiarów przeprowadzono w czasie badań technologicznych nad oczyszczaniem ścieków mieszanych na Stacji Doświadczalnej w Klimzowcu [47, 48]. Większość pomiarów wykonano przy użyciu kolby stożkowej o objętości 300 ml, zanurzonej w wannie termostatycznej. Do mieszania zastosowano mechaniczne mieszadło laboratoryjne wyposażone w szklany pręt o spłaszczonych końcówce. Sprężone powietrze o natężeniu przepływu równym 300 dm³/h doprowadzono poprzez zawężoną na końcu rurkę szklaną. Pomiar respirometryczny przeprowadzono w stałej temperaturze 20°C. Używano czujnik tlenowy firmy Beckman. Zmiany stężenia tlenu w czasie rejestrowano na taśmie.

Znaczną część pomiarów respirometrycznych przeprowadzono przy zastosowaniu naczynia respirometrycznego o pojemności 600 ml [52]. Tlen mierzono przy użyciu sondy tlenowej firmy Yellow Springs Instrument Co-Model 54. Zmiany stężenia tlenu w czasie rejestrowano w sposób ciągły (rys. 20).

Przyjętą w badaniach technikę pomiaru substratowego poboru tlenu oparto na pomiarze poboru tlenu przez ścieki, wprowadzane do mieszaniny ścieków z osadem czynnym w warunkach równowagi tlenowej. Napowietrzając osad czynny przez pewien okres czasu, dochodzi się do momentu, w którym ilość dostarczanego tlenu równa jest ilości pobieranego tlenu. Moment ten określony tutaj został jako równowaga tlenowa, przedstawia ją odcinek B na rys. 21. Krzywą na odcinku A (rys. 21) określić można równaniem:

$$\frac{dc}{dt} = K_L a (C_S - C) - R_r, \quad (20)$$

w którym:

- $K_L a$ - współczynnik przenikania tlenu, h⁻¹,
- C_S - stężenie tlenu w stanie nasycenia w badanych ściekach, mg/dm³,
- C - stężenie tlenu po czasie t , mg/dm³,
- R_r - szybkość poboru tlenu (odcinek C), mg/dm³ h.

Na odcinku B następuje zrównoważenie szybkości doprowadzenia tlenu i poboru, co można wyrazić:

$$K_L a (C_S - C) = R_T \quad (21)$$

lub w postaci:

$$K_L a (C_S - C_T) = R_T, \quad (22)$$

w którym: C_T - stężenie tlenu w ściekach w warunkach równowagi.

Jeżeli w warunkach równowagi, odpowiadających odcinkowi B, doprowadzony zostanie nowy ładunek substratu, to nastąpi obniżenie stężenia tlenu na skutek jego poboru w wyniku przebiegu procesów biochemicznych.

Fole F na rys. 21 odpowiada określonej ilości pobranego tlenu. Znając szybkość natlenienia ścieków określoną współczynnikiem $K_L a$ oraz szybkość poboru tlenu R_T , można łatwo obliczyć substratowy pobór tlenu, a wartość tę nazwać można również skróconym biochemicznym zapotrzebowaniem tlenu (S-BZT) wyrażonym jako:

$$S - BZT = (K_L a (C_S - C_T) - R_T) t \frac{1000}{V}, \quad (23)$$

gdzie:

t - czas poboru tlenu przez dodany substrat, h,

V - objętość dodanej ilości substratu, dm^3 ,

C_T - średnie stężenie tlenu w ściekach w warunkach równowagi mg/dm^3 .

Wartość $K_L a$ obliczyć można z krzywej A, przy czym uwzględnić należy pierwszą część krzywej do wartości stężeń tlenu nie przekraczających 70% nasycenia. Wartość R_T oblicza się również z pierwszej części krzywej do wartości stężeń tlenu nie mniejszych od 50% nasycenia.

Sposób dokładnego oznaczenia objętości dozowanego substratu (V) nie wymaga wyjaśnienia. Najistotniejszymi wartościami, wymagającymi bardzo dużej staranności wyznaczenia, są wartości C_S i C_T . Wartość C_T określa się poprzez splanimetrowanie powierzchni (rys. 21), a następnie podzielenie tej wartości przez wartość czasu poboru tlenu. Wartość C_S określić można doświadczalnie np. po zatruciu próbki osadu czynnego sublimatem. Prawdliwość doboru wartości C_S należy sprawdzić według przekształconego równania (22)

$$C_S = \frac{R_T + K_L a C_T}{K_L a} = C_T + \frac{R_T}{K_L a}. \quad (24)$$

Niezależnie od możliwości wykorzystania równania (24) do obliczeń wartości S-BZT można również zastosować nieco inne równanie.

Podstawiając do równania (20) równanie (22) otrzymuje się

$$\frac{dC}{dt} = K_L a(C_S - C) - K_L a(C_S - C_R), \quad (25)$$

stąd:

$$\frac{dC}{dt} = K_L a(C_R - C). \quad (26)$$

Posługując się uproszczonym równaniem (26), substratowy pobór tlenu lub też umownie S-BZT obliczyć można z równania:

$$S\text{-BZT} = K_L a(C_R - C_t) t (1000/V) \text{ mg/dm}^3. \quad (27)$$

Zastosowanie powyższego równania posiada szereg zalet. Przede wszystkim nie budzi już wątpliwości określenie różnicy $(C_R - C_t)$ na podstawie splanimetrowania powierzchni F . Powierzchnia F na rys. 21 przedstawia faktycznie jedynie część tlenu zużytą na biochemiczne utlenianie dodanego substratu. Pozostała część doprowadzonego substratu zużyta na przyrost masy komórkowej wykorzystana jest następnie jako energia metabolizmu po wyczerpaniu substratu.

Celem zmierzenia całkowitej ilości tlenu zużytej przez substrat, zastosowano dwa równoległe respirometry. Do doświadczeń użyto naczyń o objętości $1,0 \text{ dm}^3$. Do każdego z respirometrów wprowadzono dokładnie wymieszaną próbkę osadu czynnego o objętości $0,5 \text{ dm}^3$ (rys. 20). Po około 10 min. napowietrzania mierzono w osobnym naczyniu o objętości $0,12 \text{ dm}^3$ szybkość poboru tlenu przez próbkę osadu czynnego z dwóch naczyń respirometrycznych. Następnie do jednego z naczyń respirometrycznych dodawano $0,025$ lub $0,050 \text{ dm}^3$ badanego substratu. Chwilowe obniżenie się stężenia tlenu mierzono początkowo w sposób ciągły, później okresowo mierzono szybkość poboru tlenu przez osad czynny na przemian w obydwóch respirometrach. W wyniku tych doświadczeń można sądzić, że zmierzono prawdopodobnie całkowite zapotrzebowanie tlenu przez osad czynny (rys. 22).

1. Charakterystyka substratu i osadu czynnego

Do badań respirometrycznych użyto w większości przypadków ścieki mieszanane, dopływające do oczyszczalni w Klimzowcu, omawiane już przy ocenie kinetyki usuwania zanieczyszczeń na podstawie badań technologicznych [47, 48] oraz ścieki z przemysłu chemicznego [50]. Charakterystykę ścieków chemicznych z produkcji tworzyw sztucznych podano w tab. 14.

Do substratu dodawano pożywkę do uzyskania stosunku $BZT_5:N:P$ jak $100:5:1$, aby brak pożywek nie stanowił czynnika hamującego. Jako źródło azotu użyto azotan amonowy, a jako źródło fosforu użyto dwufosforan sodowy.

Ponieważ przypadek oczyszczania ścieków z przemysłu chemicznego nie był analizowany w tej pracy wcześniej, to w tab. 15 podano parametry przyjęte przy badaniach technologicznych przeprowadzonych w skali laboratoryjnej. W badaniach przewidywano ciągłe obciążenie osadu czynnego ładunkiem ChZT w zakres od 0,4 do 1,6 g ChZT/g.d. W komorach napowietrzania utrzymywano zawartość zawieszin osadu czynnego w pobliżu wartości 2500 mg/dm³. Zmiany obciążenia uzyskiwano przez zmianę czasu zatrzymania.

2. Kinetyka utleniania substratu

Na podstawie pomiarów respirometrycznych obliczono szybkość poboru tlenu w różnych okresach badań (rys. 23, 24 i 25).

Przy pomiarach zużycia tlenu pomiędzy punktami równowagi jak pokazano na rys. 21, gdzie szybkość poboru tlenu przed i po dodaniu substratu jest jednakowa, nie uwzględniono zjawiska przyrostu masy osadu czynnego. Dlatego też powierzchnia F_2 na rys. 25 obejmuje także pewną ilość tlenu zużytą prawdopodobnie na endogenne utlenienie wyrosłych bakterii.

Ilość substratu usuniętego ze ścieków wyrażoną przez wartość zużycia tlenu można również przedstawić w postaci krzywej kumulowanej poboru tlenu (rys. 26 i 27). Przyjmując te krzywe jako wyniki badań periodycznych obliczono stałe szybkości reakcji biochemicznych. Wiadomo bowiem, że proste substraty są usuwane w doświadczeniach periodycznych zgodnie z reakcją zerowego rzędu. W przypadku jednak mieszaniny substratów, z których każdy usuwany jest z różną prędkością, występuje maksymalna prędkość do momentu usunięcia najszybciej usuwalnych substancji. Jednocześnie całkowita prędkość usuwania substratów będzie malała. Dlatego też całkowitą prędkość usuwania substratów można interpretować zgodnie z równaniem pierwszego bądź drugiego rzędu [53].

W periodycznych reakcjach biologicznych, w których wszystkie substancje usuwane są względnie szybko, stałą szybkości reakcji biochemicznych obliczyć można wg następującego równania:

$$S/S_a = e^{-ktX} \quad (9)$$

lub

$$k = \frac{1}{X \cdot t} \cdot \ln \frac{S}{S_a} \quad (9a)$$

W przypadku, kiedy część substratu usuwana jest bardzo wolno, reakcje periodyczne wyrazić można za pomocą zależności identycznej z równaniem reakcji 1 rzędu dla procesów ciągłych przy pełnym mieszanii:

$$\frac{S}{S_a} = \frac{1}{1+kX_a \cdot t} \quad (6a)$$

Linkowa postać powyższego równania może być następująca:

$$\frac{S}{S_a} = \frac{1}{k t X_a} + 1 \quad (28)$$

Nachylenie prostej w układzie S_a/s do czasu zatrzymania t określa wartość stałej szybkości reakcji biochemicznych.

Próby przyporządkowania do powyższych równań, mierzonych zmian szybkości poboru tlenu przez mikroorganizmy celem bioutleniania dodanego substratu nie doprowadziły do zadowalających wyników (rys. 28). Uzyskana krzywa nie była zgodna z równaniem (28). Wydaje się, że reakcje biochemiczne związane z bioutlenianiem substratu posiadają charakter bardziej złożony i nie mogą być ujęte za pomocą równania (6a).

Interpretując zmiany szybkości poboru tlenu jako usunięcie substratu zgodnie z równaniem (9a), tylko w niektórych przypadkach uzyskano linię prostą w korelacji $\log S = f(t)$.

Reakcja pierwszego rzędu (równanie 15) nie określa więc mierzoną szybkość usuwania substratu. Równocześnie jednak można sądzić, zakładając poprawność zastosowania równania pierwszego rzędu, że dodany substrat usuwany był z co najmniej dwoma różnymi prędkościami (rys. 29 i 30). Jedną można przyjąć umownie jako szybkość bezpośredniego biochemicznego utleniania, drugą natomiast jako szybkość utleniania substancji organicznej uprzednio zaakumulowanej lub przekształconej w masę komórkową.

Wyciąganie takich wniosków na podstawie przebiegu usuwania substratu (rys. 29 i 30) jest dużym uproszczeniem. Porównanie czasu, w którym następuje załamanie krzywych na tych rysunkach, z czasem, w którym uzyskuje się punkt równowagi tlenowej (rys. 25) wykazuje dużą różnicę. Równanie pierwszego rzędu nie określa zatem całkowicie dokładnie przebiegu mierzonych procesu. Jednak dla potrzeb praktyki oraz ze względu na prostotę obliczenia stałej szybkości reakcji biochemicznych z równania pierwszego rzędu, występujące niedokładności nie odgrywają istotnej roli. Dlatego też w niniejszej pracy posługiwano się obliczonymi na tej podstawie wartościami k .

Przed przystąpieniem do analizy zależności stałej szybkości reakcji biochemicznych od warunków pracy osadu czynnego, pobranego do pomiarów respirometrycznych, zwrócić należy uwagę na warunki prowadzenia tych pomiarów.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że ilość substratu doprowadzanego do naczynia respirometrycznego nie wpływa ani na wartości substratowego poboru tlenu (S -BZT) ani na wartości współczynnika k (rys. 31), który zmieniał się w zakresie od 0,064 do 0,073 h^{-1} .

Bardzo istotny wpływ na kinetyczną interpretację pomiarów respirometrycznych wykazuje szybkość doprowadzania tlenu do naczynia pomiarowego. Szybkość natleniania ścieków zależy przede wszystkim od natężenia doprowadzonego powietrza i wyrazić ją można całkowitym współczynnikiem przenikania tlenu $K_L a$. Zmieniając wartość $K_L a$ uzyskuje się dla tej samej ilości doprowadzonego substratu podobne wartości substratowego poboru tlenu

(S-BZT), a jednocześnie ulegają zmianom zarówno czas utleniania substratu jak i obliczone współczynniki szybkości reakcji biochemicznej (tab. 16).

Zwiększając szybkość wprowadzenia tlenu K_L a od 39 do 108 h^{-1} , uzyskano odpowiednie zwiększenie stałej szybkości reakcji biochemicznych od $0,90 \times 10^{-3}$ do $1,83 \times 10^{-3}$ i jednocześnie zmniejszenie czasu utleniania substratu. Z uzyskanych danych sądzić można, że zwiększanie szybkości wprowadzenia tlenu prowadzi bezpośrednio do zwiększenia szybkości utleniania substratu. Oznacza to, że dwukrotne zwiększenie szybkości wprowadzanego tlenu wpływa w przybliżeniu na dwukrotne zmniejszenie niezbędnego czasu utleniania substratu. Zaobserwowana zależność jest zgodna z wypowiedzią Pasveera [37], że "... możliwe jest przez zwiększenie turbulencji i ilości dostarczonego tlenu, nawet dwudziesto, pięćdziesięcio lub stukrotne zwiększenie szybkości biochemicznego utleniania".

Wprawdzie niektórzy autorzy [24, 26] wyrażają odmienny pogląd odnośnie możliwości intensyfikacji procesu oczyszczania ścieków przez intensyfikację natleniania, to jednak wiąże się to zapewne z trudnościami technicznymi i niepoprawną interpretacją wyników. Wydają się to potwierdzać wyniki z zastosowania czystego tlenu do natleniania ścieków [2]. W tych próbach przez zwiększenie zakresu stężenia tlenu udało się w sposób istotny zwiększyć efektywność ich oczyszczania.

Możliwość wielokrotnego zmniejszenia czasu napowietrzania ścieków, co równoznaczne jest ze zwiększeniem szybkości usuwania substratu, odnosi się do wysoko obciążonego osadu czynnego. W przypadku obciążenia osadu w warunkach konwencjonalnych [24] uzyskano zaledwie kilku lub kilkunasto procentowe zmniejszenie niezbędnego czasu zatrzymania, jednocześnie jednak uzyskano kilkakrotne zmniejszenie nadmiaru osadu czynnego przy zwiększonym stężeniu rozpuszczonego tlenu w mieszaninie ścieków i osadu czynnego. Jest to więc całkowicie zgodne ze stwierdzonym w niniejszej pracy wzrostem szybkości bioutleniania substratu wraz ze wzrostem szybkości natleniania ścieków.

Na podstawie mierzonych zmian zużycia tlenu stwierdzono, że osad czynny, pracujący w warunkach wyższego obciążenia, cechuje się większym zużyciem tlenu oraz wyższą chwilowo szybkością poboru tlenu. To samo zaobserwował Blok [5] w serii doświadczeń respirometrycznych mających na celu scharakteryzowanie kinetyki procesu osadu czynnego. Wspomniana poprzednio chwilowa szybkość poboru tlenu nazwana tutaj została całkowitą maksymalną szybkością poboru tlenu (TR_{\max}), obliczona jako suma szybkości poboru tlenu dla najniższego punktu krzywej obniżki stężenia tlenu i średniej wartości szybkości poboru tlenu z wartości mierzonej przed dodatkiem substratu oraz po jego wyczerpaniu. Można łatwo wykazać, że ta maksymalna szybkość poboru tlenu wzrasta dla określonego substratu wraz ze wzrostem "aktywności" osadu czynnego (R_T) (rys. 32). Każdą krzywą uzyskano dla jednej mieszaniny ścieków z określonego dnia. Osad użyty w pomiarach respirometrycznych pobierano z jednej z czterech doświadczal-

nych komór napowietrzania [50] pracujących w warunkach różnych obciążeń. Stwierdzono też, że wzrost dodatkowego ładunku prowadzi do wzrostu całkowitej maksymalnej szybkości poboru tlenu (TR_{max}). Zwiększając obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń przez doprowadzenie mieszaniny ścieków o stałym stężeniu, lecz przy różnej objętości, uzyskano wzrost wartości poboru tlenu TR_{max} pokazany na rys. 33. Obciążenie osadu czynnego substancjami organicznymi wyrażono w mg BZT doprowadzonego do litrowej próbki osadu czynnego. Z rys. 33 wynika też wzrost całkowitej maksymalnej szybkości poboru tlenu wraz ze wzrostem "aktywności" osadu czynnego.

Najbardziej interesujące wnioski udało się wyciągnąć z zależności pomiędzy obliczoną stałą szybkości reakcji biochemicznych k , a "aktywnością" osadu czynnego. Doświadczalnie stwierdzono wzrost stałej k wraz ze wzrostem "aktywności" osadu czynnego, uwarunkowany w tym przypadku wzrostem obciążenia osadu ładunkiem organicznych zanieczyszczeń (rys. 34 i 35)

Aczkolwiek stężenie ścieków przemysłowych użytych w niniejszych badaniach zmieniało się w ciągu doby, to jednak skład jakościowy ścieków pozostawał bez większych odchyłeń (rys. 36). Obliczając szybkość reakcji utleniania z równania:

$$v = k S \quad (2)$$

ująć można omawiane wyniki za pomocą jednej krzywej (rys. 37).

Opierając się na proporcjonalnej zależności wzrostu specyficznego poboru tlenu od wzrostu stężenia substratu analizowano wyniki pomiarów respirometrycznych za pomocą równania podobnego do równania Michaelisa-Mentena. Modyfikację w odniesieniu do równania stanowi zastąpienie stężenia substratu S specyficznym poborem tlenu R_r .

Wyniki pomiarów respirometrycznych i wartości szybkości reakcji biochemicznych dla ścieków z przemysłu chemicznego [50] oraz ścieków mieszanych [48] przedstawiono na rys. 38. Wykreślone krzywe ująć można za pomocą równań:

a) dla ścieków przemysłu produkcji tworzyw sztucznych [50]

$$v = 0,5 \frac{R_r}{220 + R_r} \quad (29)$$

b) dla ścieków komunalno-przemysłowych z rzeki Rawy [48]

$$v = 0,5 \frac{R_r}{140 + R_r} \quad (30)$$

Przedstawione w ten sposób wyniki pomiarów respirometrycznych sugerują możliwość szybszego usuwania zanieczyszczeń organicznych przez osad czynny wypracowany dla wyższych obciążeń ładunkiem tych zanieczyszczeń.

Przy wprowadzaniu do równania kinetycznego szybkości poboru tlenu należy zwrócić uwagę na związane z tym ograniczenia. Stwierdzono bowiem, że nawet po względnie długim okresie "głodowania" osadu czynnego, pobiera on tlen na utlenianie biomasy mikroorganizmów. Dlatego też dla bardzo małych stężeń substratu należy oczekiwać [52] odchylenia od zależności $k = f(R_T)$. Odnosi się to jednak wyłącznie do tak małych obciążeń osadu czynnego, które klasyfikują ten proces do modyfikacji zwanej przedłużoną aeracją. W przeprowadzonych badaniach stosowano obciążenia zawsze wyższe od 0,15 g BZT₅/g.d. Stwierdzenie to posiada duże znaczenie dla prawidłowej oceny wyników badań.

DYSKUSJA

Liczne doniesienia sugerują [17, 39], że kinetykę bioutleniania substratu w procesie oczyszczania ścieków można ująć za pomocą równań matematycznych różnego rzędu. Rząd tych równań matematycznych wynika z przeprowadzonego eksperymentu i nie wykazuje wystarczająco udokumentowanych podstaw teoretycznych. Najczęściej dla oceny szybkości usuwania substratu w procesie ciągłym stosuje się równanie kinetyczne pierwszego rzędu:

$$\frac{dS}{dt} = k S \quad (2)$$

lub dla zdefiniowanego przedziału czasu:

$$k S = \frac{S_a - S}{t} \quad (3)$$

Praktyczne znaczenie powyższego równania jest ograniczone. Bowiem decydujący wpływ na szybkość usuwanego substratu ma ilość mikroorganizmów biorących udział w reakcjach biochemicznych. Ze względów technicznych trudne jest osiągnięcie stężenia zawiesin osadu czynnego, powyżej którego dalszy ich wzrost nie wykazywałby wpływu na ilość usuwanego substratu. Dlatego też, jak to już podano, do równania (3) wprowadzono wielkość stężenia zawiesin osadu czynnego i przez to uzyskuje ono postać:

$$\frac{S_a - S}{X_a} = k S \quad (6)$$

Podana w ten sposób zależność określa jednostkową szybkość przereagowania substratu z jednostką masy osadu czynnego. Jest to więc wydajność lub zdolność przetwórcza osadu czynnego. Oznaczając wydajność osadu czynnego symbolem W można więc wyrazić:

$$W = \frac{S_a - S}{X_a} \quad (31)$$

oraz

$$W = k S. \quad (31a)$$

Przez analogię do zasad wzrostu mikroorganizmów oraz reakcji enzymatycznych można przypuszczać, że istnieje górna granica wydajności osadu czynnego oraz, że zależność matematyczna wyrażająca zmiany jego wydajności powinna mieć podobną postać jak równanie Michaelisa-Mentena.

W warunkach prowadzenia procesu ciągłego miernikiem określającym szybkości przebiegu reakcji jest stężenie substratu w komorze reakcji, równe stężeniu substratu w odpływie. W przypadku jednak reakcji biochemicznych szybkość ich uwarunkowana jest szybkością tworzenia kompleksu enzym-substrat (ES). W warunkach stosunkowo małych stężeń substratu w porównaniu do stężenia enzymu, szybkość tworzenia kompleksu (ES) zależy od ilości dostarczonego substratu w jednostce czasu, $\frac{S}{t}$.

Dlatego też szybkość całkowita reakcji biochemicznych będzie funkcją natężenia substratu dostarczanego w jednostce czasu do jednostki enzymu. Zastępując umownie wartość stężenia enzymu przez stężenie części lotnych zawieszin osadu czynnego, można wyrazić czynnik warunkujący szybkość reakcji biochemicznych jako obciążenie osadu czynnego substancją organiczną

$$L = \frac{S}{X \frac{a}{t}}. \quad (32)$$

Wydajność osadu czynnego wyrazić wtedy można krytycznym równaniem:

$$W = W_{\text{maks}} \frac{L}{K_w + L}. \quad (33)$$

Symbol K_w - stała wydajności - oznaczać będzie obciążenie osadu czynnego, przy którym wartość wydajności równa będzie połowie wydajności maksymalnej, tzn. $W = 1/2 W_{\text{maks}}$.

Zaproponowane równanie krytyczne wyraża zależność między szybkością usuwania substratu w ciągłym procesie oczyszczania ścieków a szybkością dostarczania substratu. Zależność ta powinna przebiegać podobnie jak na rys. 1, a oś rzędnych przedstawiać będzie wartości wydajności $(\frac{S}{X \frac{a}{t}})$, natomiast oś odciętych wartości obciążenia osadu czynnego $(\frac{S}{X \frac{a}{t}})$.

Słuszność sugestii takiego ujęcia kinetyki usuwania zanieczyszczeń w procesie oczyszczania ścieków osadem czynnym potwierdza analiza wyników kilkuletnich ciągłych badań technologicznych zarówno w skali laboratoryjnej jak w skali ułamkowo-technicznej i technicznej.

Dotychczas wyniki badań interpretowano wykorzystując do tego równanie (6), mając na celu określenie wartości stałej szybkości reakcji biochemicznych. Wyznaczenie wartości stałej k związane zawsze było z pewnymi wątpliwościami wynikającymi z rozrzutu uzyskiwanych wyników. Niezależnie od ro-

dzaju badanych ścieków stwierdzany rozrzut wyników umożliwił jedynie przybliżoną ocenę wartości stałej k (rys. 2, 6, 8, 11, 13, 17). Przy przedstawianiu wyników badań często posługiwano się zakresem zmienności stałej k dla danego rodzaju ścieków. Kiedy dysponowano większą liczbą danych, stosowano elektroniczną technikę obliczeniową celem wykreślenia odpowiedniej krzywej. Trudności w jednoznacznym wyznaczeniu wartości stałej k nasunęły wątpliwości czy matematyczne ujęcie zjawiska za pomocą równania (6) jest prawidłowe. Zwrócono przy tym uwagę, że wartość stałej k wzrasta wraz ze wzrostem obciążenia osadu czynnego. Przykładowo analiza wyników z badań oczyszczania ścieków fenolowych [44] na rys. 3 wyraźnie wskazuje na wspomnianą zależność. W przypadku tym przy zmianie obciążenia osadu czynnego w granicach od 0,17 do 0,50 g BZT₅/g.d uzyskano około dwukrotny wzrost wartości k (rys. 3). Podobnie bardzo znaczną lub nawet większą, zmianę wartości stałej k wraz ze zmianą obciążenia osadu czynnego wykazano dla wszystkich badanych ścieków.

Wyjątek w tych przypadkach stanowiły ścieki komunalno-przemysłowe z rzeki Rawy [47], dla których przy zmianie obciążenia od 0,2 do 1,8 kg BZT₅/g.d. uzyskano jedynie ok. 25 procentowy wzrost wartości stałej k . Zmianę szybkości utleniania substratu w zależności od warunków obciążenia osadu czynnego, do jakich osad ten był przystosowany, potwierdzono na podstawie przeprowadzonych pomiarów respirometrycznych. Aczkolwiek pomiary respirometryczne wykonywano okresowo a odpowiednio obliczone wartości szybkości reakcji biochemicznych określały periodyczny przebieg utleniania substratu, to jednak bezpośrednie pobieranie osadu czynnego z urządzeń pracujących w sposób ciągły pozwoliło na stwierdzenie zmian stałej k również w odniesieniu do procesu prowadzonego w sposób ciągły. Stwierdzono przy tym wzrost szybkości reakcji biochemicznych wraz ze wzrostem aktywności osadu czynnego. Pojęcie aktywności osadu czynnego wyraża w tym przypadku szybkość poboru tlenu, mierzona w respirometrze bezpośrednio po pobraniu próbki z komory napowietrzania. Wartość tę wyrażono ilością tlenu zużywanego na jednostkę masy zawiesziny osadu czynnego. Tlen był tutaj substratem, który wchodzi w reakcję bioutleniania proporcjonalnie do ilości rozkładanych substancji organicznych.

Wprowadzając zależność iloczynu stałej szybkości reakcji biochemicznych oraz stężenia substratu do aktywności osadu czynnego, stwierdzono możliwość ujęcia wyników za pomocą jednej krzywej dla jednego rodzaju ścieków, niezależnie od ich stężenia początkowego (rys. 37). Równocześnie stwierdzono możliwość matematycznego określenia zależności $k S = f(R_r)$ za pomocą równania:

$$W = W_{\text{maks}} \frac{R_r}{R_w + R_r} \quad (34)$$

Jest to forma matematyczna podobna do zaproponowanej w wyniku analizy rezultatów badań technologicznych określona równaniem (33).

Zwraca uwagę duża zgodność pomiarów respirometrycznych z prostą określoną równaniem (34) (rys. 38), analogicznie, jak w przypadku wyników badań technologicznych.

Zgodność zmian szybkości reakcji biochemicznych ze zmianą obciążenia osadu czynnego wg równania (33) nie była specyficzną cechą przeprowadzonych przez autora badań. Analizując wyniki prac szeregu badaczy wykazać można możliwość matematycznego ich wyrażenia wg zaproponowanego równania. Przykładem szczególnie istotnym mogą być wyniki przedstawione przez Gaudego [17] z badań technologicznych przy obciążeniu osadu czynnego w wyjątkowo szerokim zakresie od 4 do 314 g ChZT/g.d.

Zaproponowana przez autora (niniejszej pracy) zależność okazała się słuszna zarówno w zakresie obciążeń konwencjonalnych jak i wysokich. Nie analizowano przypadków stosowania procesu osadu czynnego poniżej obciążenia 0,15 g BZT₅/g.d gdyż obciążenie osadu czynnego poniżej tej wartości charakteryzują pracę osadu czynnego w procesie przedłużonej aeracji. Ograniczając się w niniejszej pracy do zakresu obciążeń osadu czynnego powyżej 0,15 g BZT₅/g.d, można wyniki doświadczeń technologicznych ująć za pomocą zaproponowanego równania matematycznego i posłużyć się nim przy obliczeniach kinetyki biochemicznego utleniania osadem czynnym.

Na podstawie wyznaczonej doświadczalnie wartości W_{maks} oraz K_w , można obliczyć wydajność osadu czynnego dla planowanego obciążenia osadu a następnie stężenia substratu w ściekach oczyszczonych wg równania:

$$S = S_a - W X_a t \quad (35)$$

W ten sposób można przewidzieć efekt oczyszczania przy założonych parametrach pracy osadu czynnego.

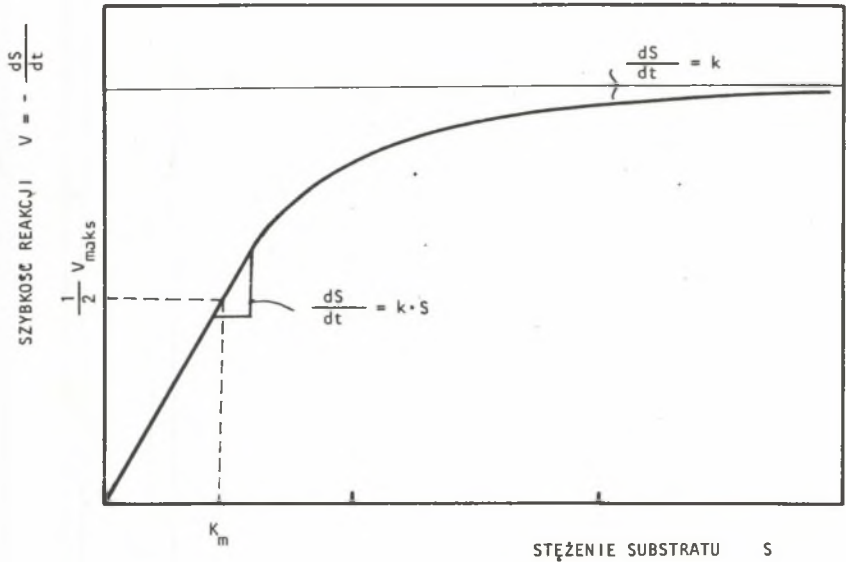
WNIOSKI

Szybkość procesu bioutleniania osadem czynnym, jak wykazano, nie zależy w sposób bezpośredni od stężenia substratu (wyrażonego wartościami BZT₅ lub ChZT) w komorze napowietrzania. Stężenie to w komorach napowietrzania pełnego wymieszania odpowiada stężeniu w ściekach oczyszczonych.

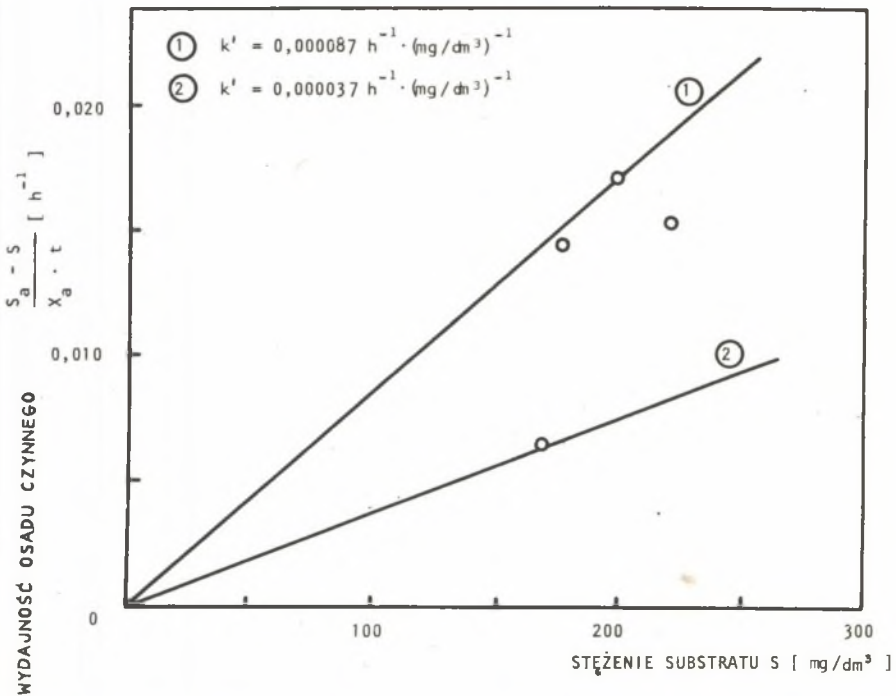
Stwierdzono to na podstawie analizy efektywności oczyszczania osadem czynnym różnych ścieków w warunkach ciągłych. Przeprowadzone przez autora pomiary respirometryczne i ich interpretacja doprowadziła do implikacji zależności szybkości procesu ciągłego bioutleniania osadem czynnym od obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń zawieszin osadu czynnego. Istotnie, wykazano możliwość powiązania szybkości procesu ciągłego bioutleniania osadem czynnym z szybkością dostarczania substratu do komory napowietrzania. Zaproponowano ujęcie wspomnianej zależności za pomocą odpowiedniego równania krytycznego:

$$W = W_{\text{maks}} \frac{L}{K_w + L}$$

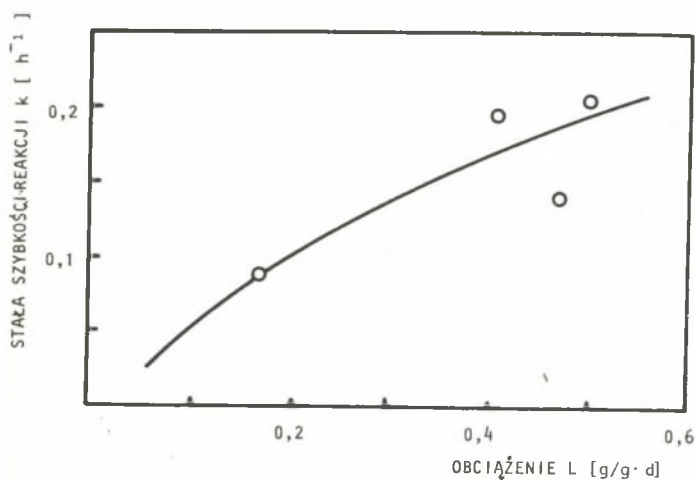
Słuszność zaproponowanego równania krytycznego potwierdzono dla zakresu obciążeń ładunkiem zanieczyszczeń zawieszin osadu czynnego, powyżej 0,15g BZT₅/g d. wynikami badań prowadzonymi w warunkach ciągłych w różnej skali doświadczalnej. Zaproponowana zależność umożliwia modelowanie procesu ciągłego bioutleniania osadem czynnym.



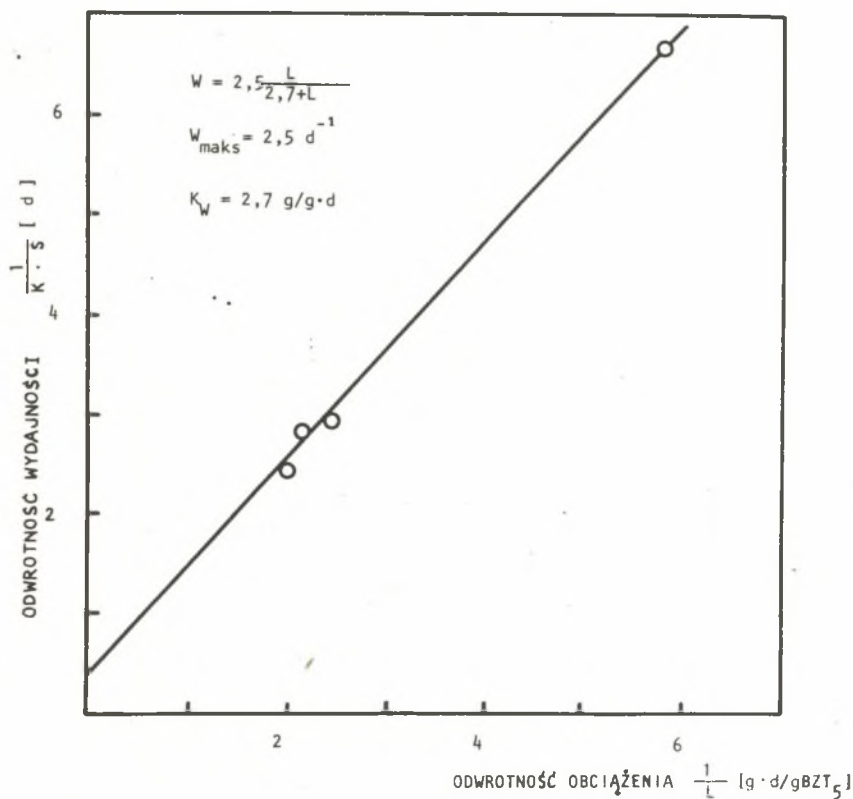
Rys. 1. Zależność szybkości reakcji enzymatycznej od stężenia substratu



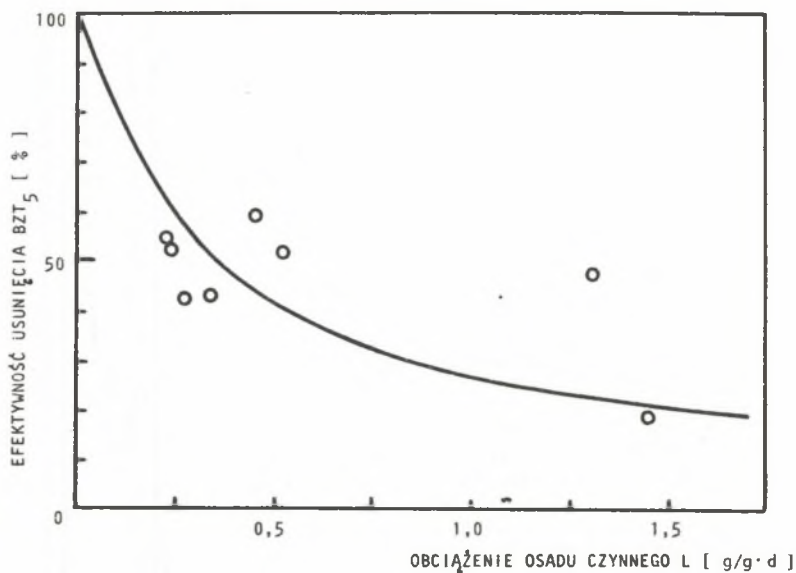
Rys. 2. Zależność wydajności osadu czynnego od stężenia substratu (utlenialności) w ściekach oczyszczanych - ścieki fenolowe [44]



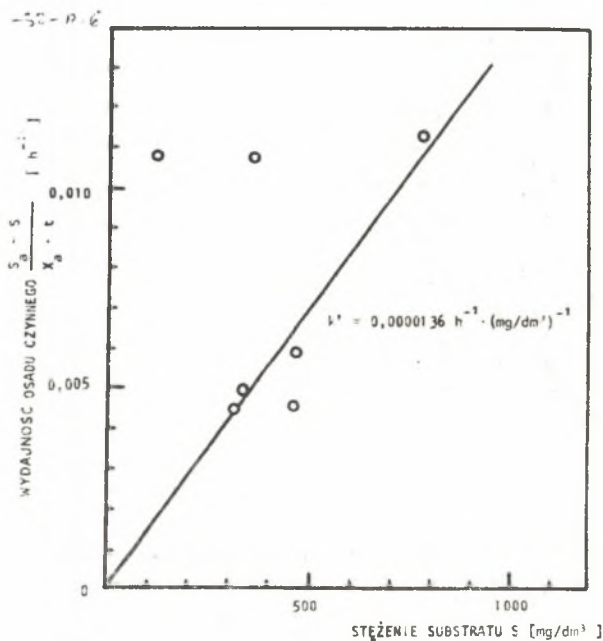
Rys. 3. Zależność stałej szybkości reakcji biochemicznych od obciążenia osadu czynnego dla ścieków fenolowych



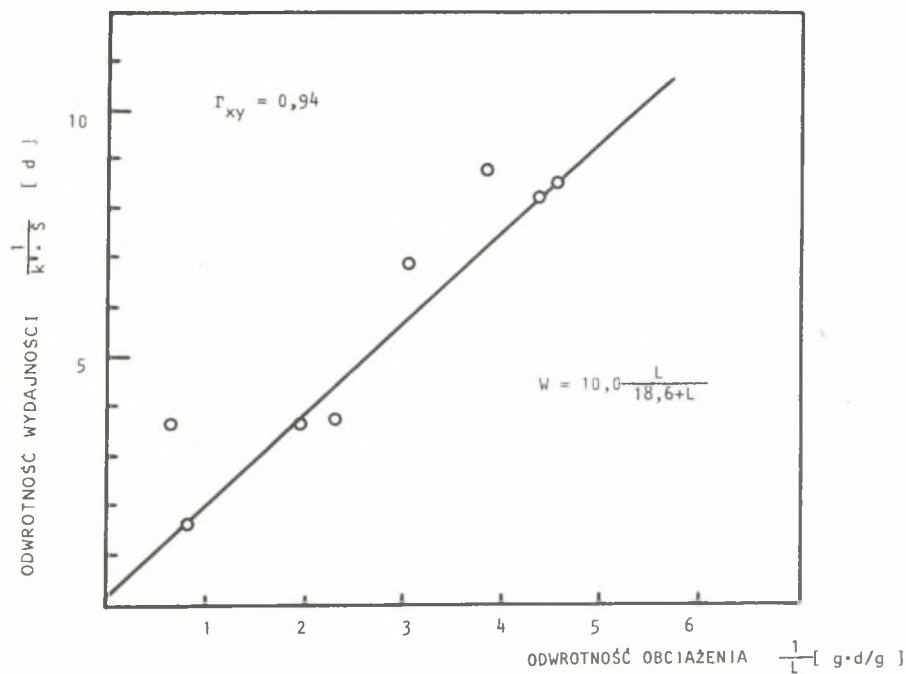
Rys. 4. Wyznaczanie maksymalnej wydajności osadu czynnego dla ścieków fenolowych



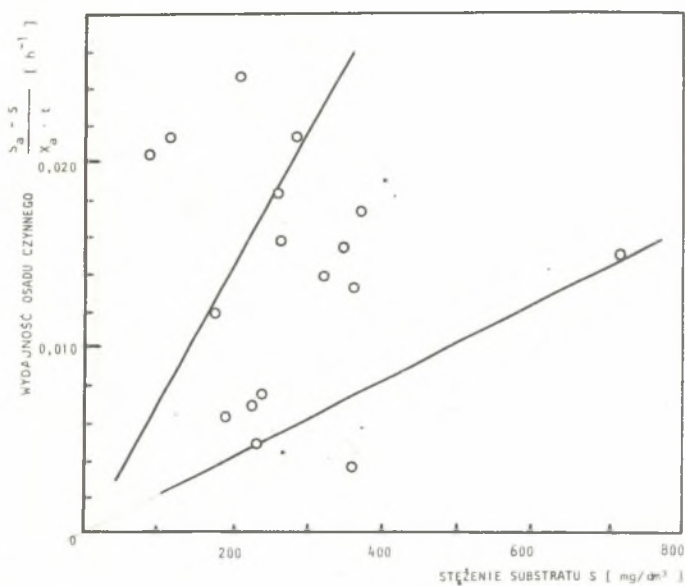
Rys. 5. Zależność efektywności usunięcia BZT₅ od obciążenia osadu czynnego przy oczyszczaniu ścieków koksowniczych [15]



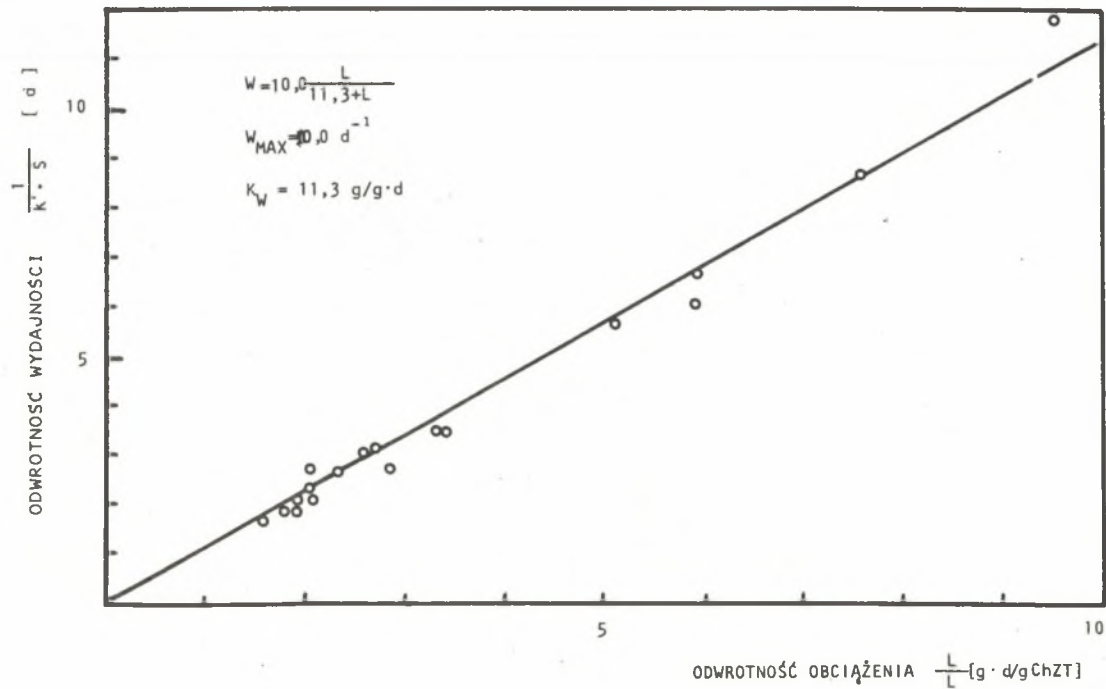
Rys. 6. Zależność wydajności osadu czynnego od stężenia substratu (BZT₅) w ściekach oczyszczonych



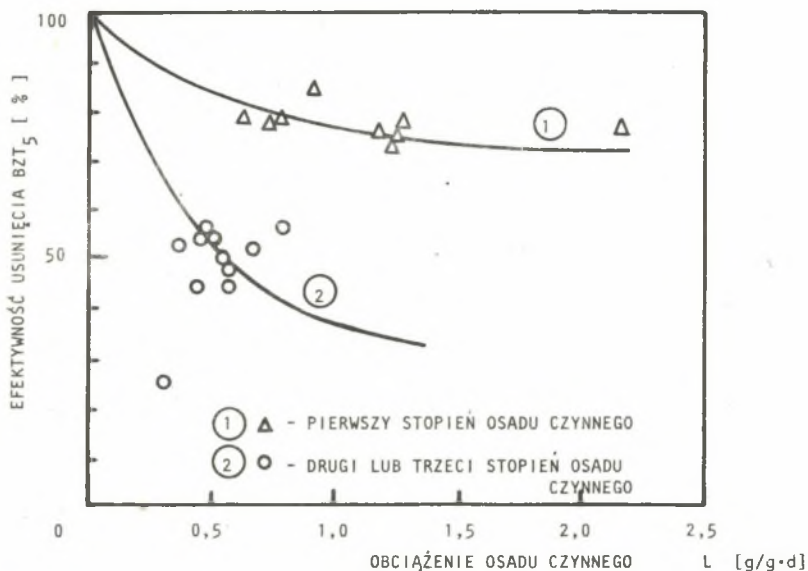
Rys. 7. Wyznaczanie maksymalnej szybkości reakcji biochemicznych dla ścieków koksowniczych



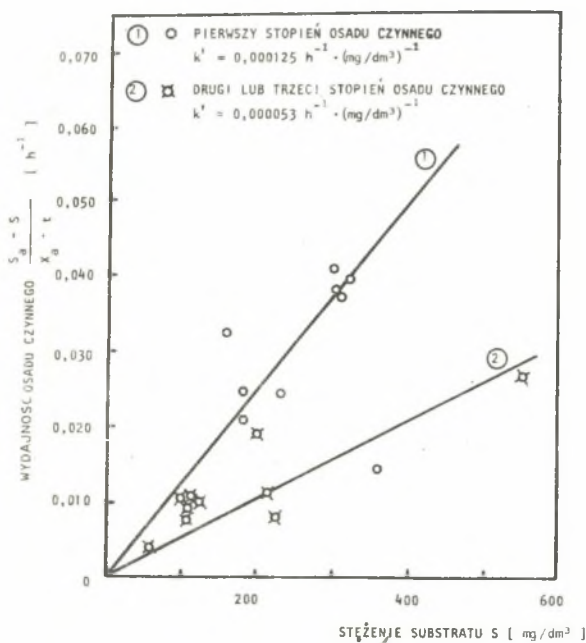
Rys. 8. Zależność wydajności osadu czynnego od stężenia substratu w ściekach oczyszczonych, ścieki fenolo-formaldehadowe [45]



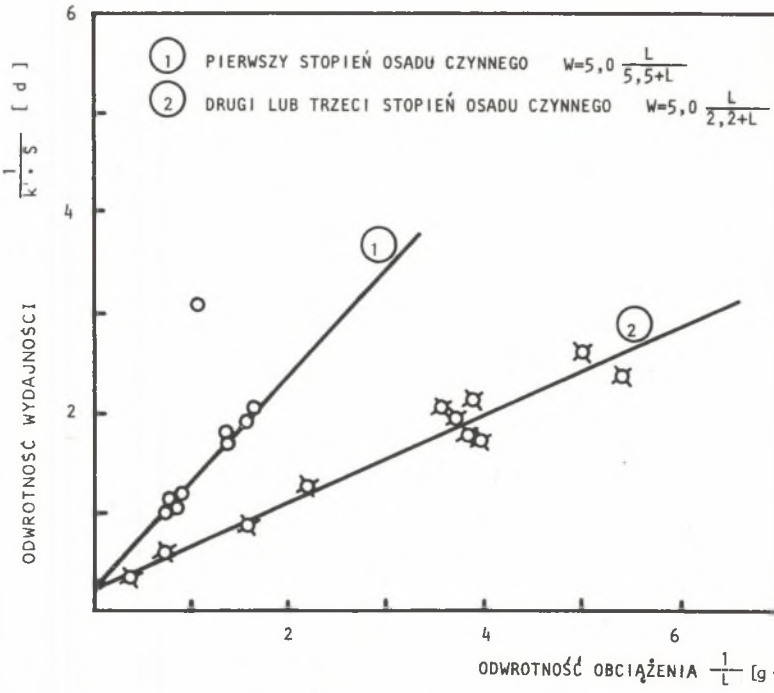
Rys. 9. Wyznaczanie maksymalnej wydajności osadu czynnego dla ścieków z produkcji żywic fenolo-formaldehydowych



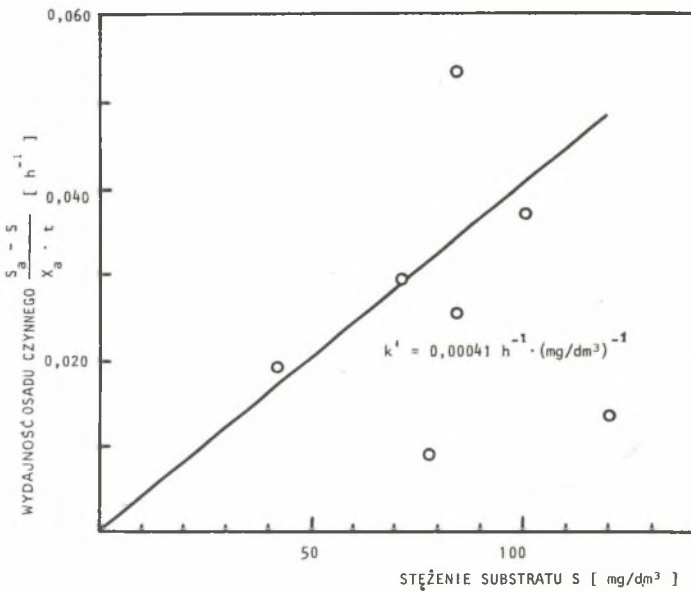
Rys. 10. Zależność efektu usunięcia BZT₅ od obciążenia osadu czynnego w procesie biologicznego oczyszczania ścieków w produkcji kaprolaktamu [46]



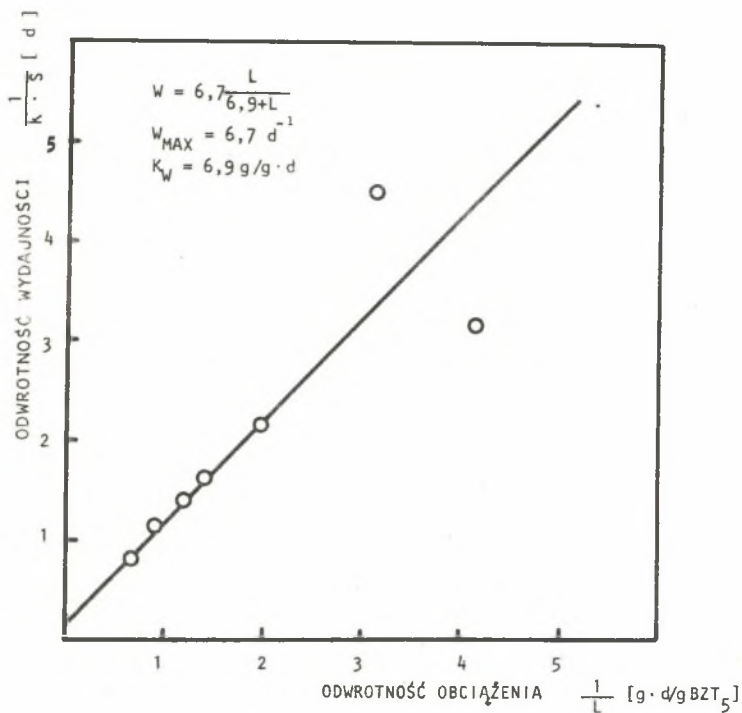
Rys. 11. Zależność wydajności osadu czynnego od stężenia substratu (BZT₅) w ściekach oczyszczonych - z produkcji kaprolaktamu [46]



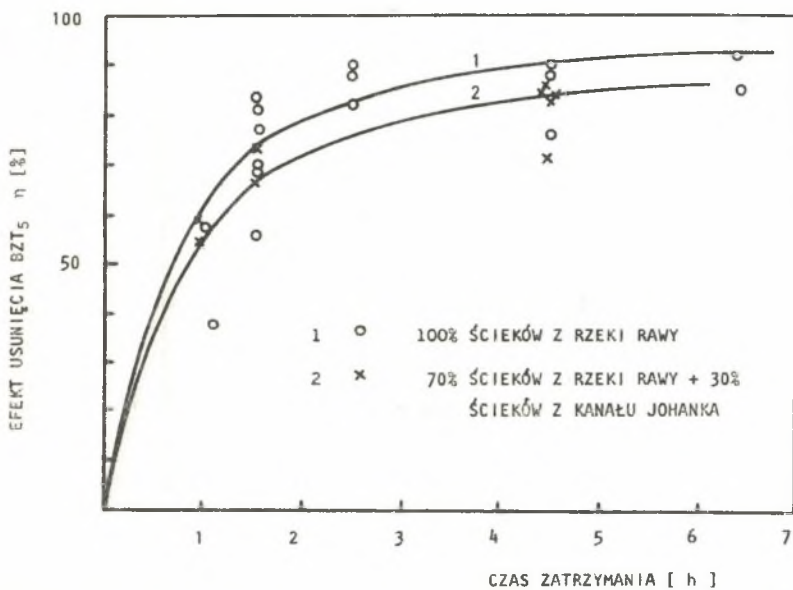
Rys. 12. Wyznaczanie maksymalnej wydajności osadu czynnego dla ścieków z produkcji kaprolaktamu [46]



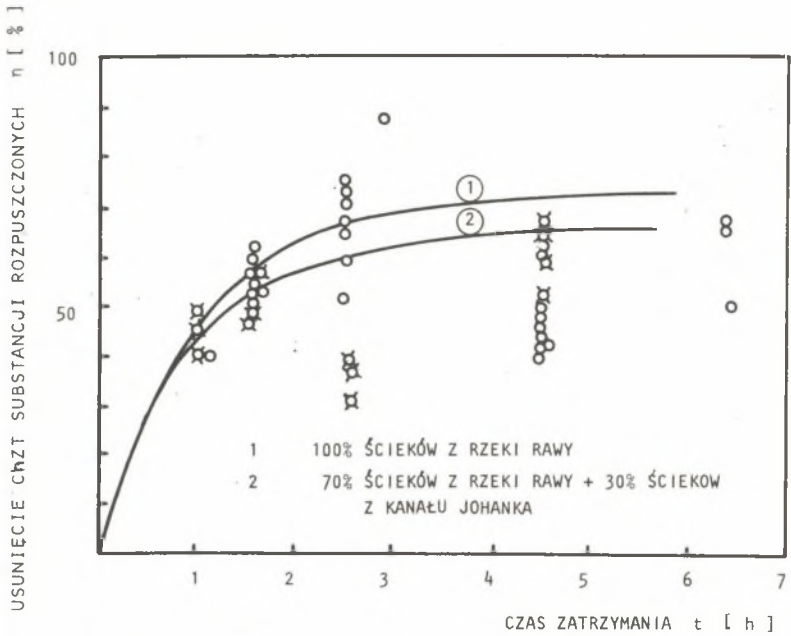
Rys. 13. Zależność wydatku osadu czynnego od stężenia substratu w oczyszczonych ściekach z produkcji kaprolaktamu z benzenu [59]



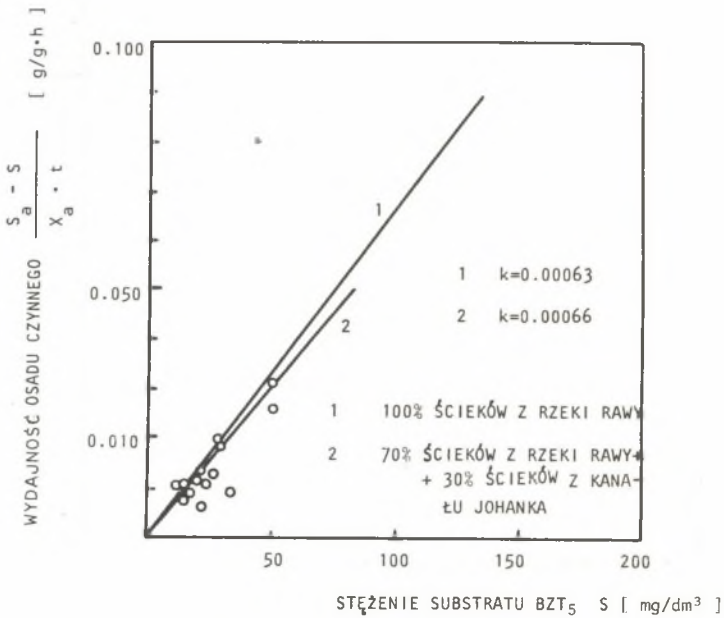
Rys. 14. Wyznaczenie maksymalnego wydatku osadu czynnego dla ścieków z produkcji kaprolaktamu z benzenu [59]



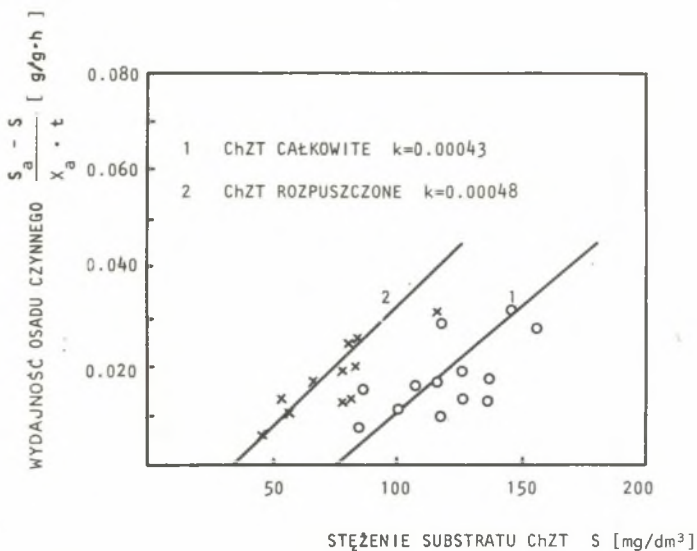
Rys. 15. Wpływ czasu zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania na efekt usunięcia BZT₅ [48]



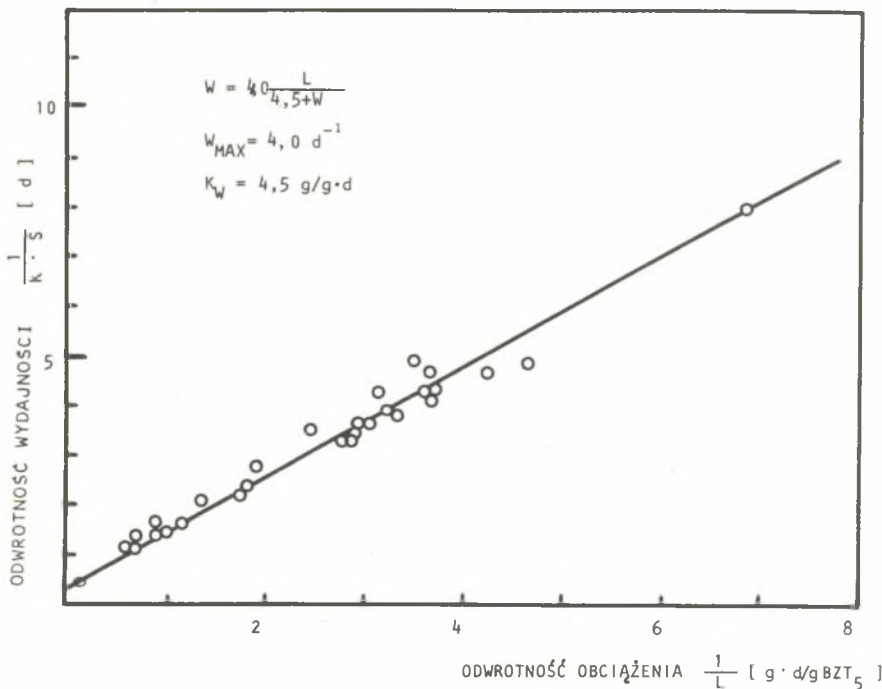
Rys. 16. Wpływ czasu zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania na efekt usunięcia ChZT [48]



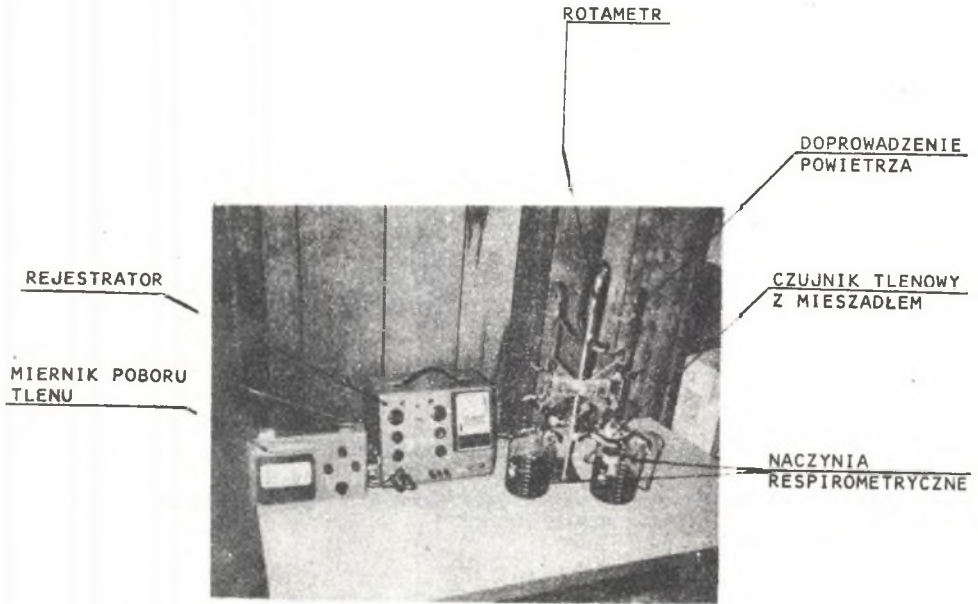
Rys. 17. Wyznaczenie stałej k szybkości reakcji biochemicznych dla ścieków komunalno-przemysłowych



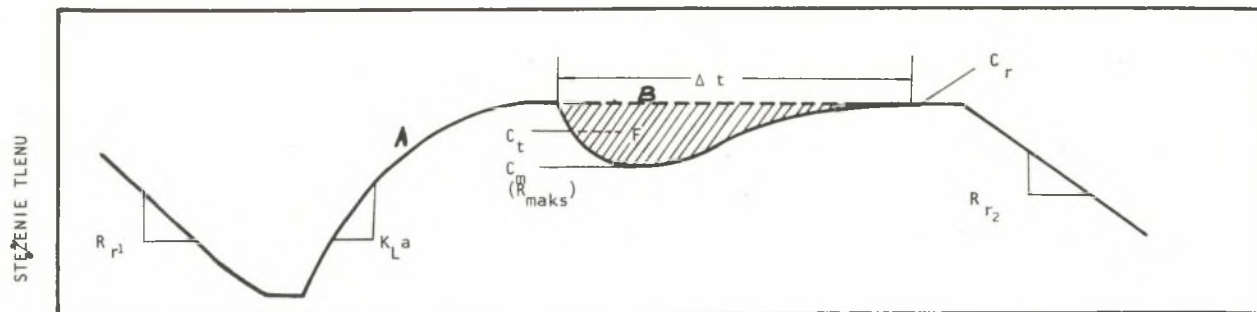
Rys. 18. Wyznaczenie stałej k usunięcia ChZT dla ścieków komunalno-przemysłowych [48]



Rys. 19. Wyznaczanie maksymalnej wydajności osadu czynnego dla ścieków mieszanych na podstawie badań na stacji doświadczalnej w Klimzowcu [48]

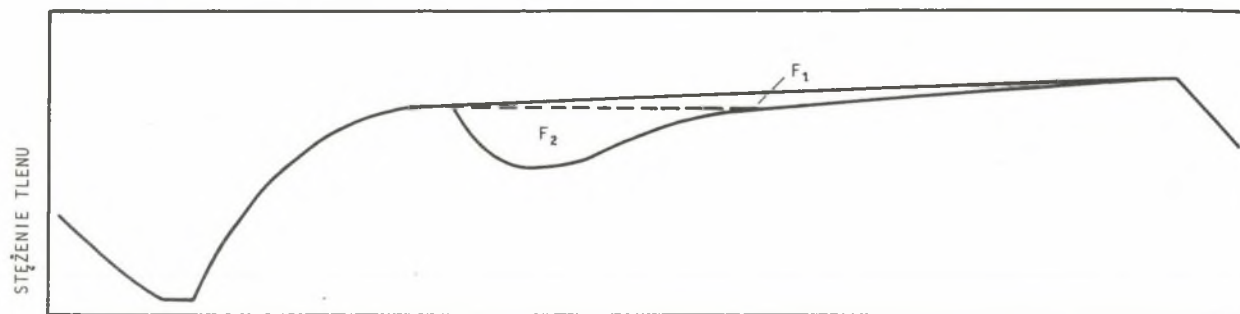


Rys. 20. Zestaw respirometryczny stosowany w badaniach



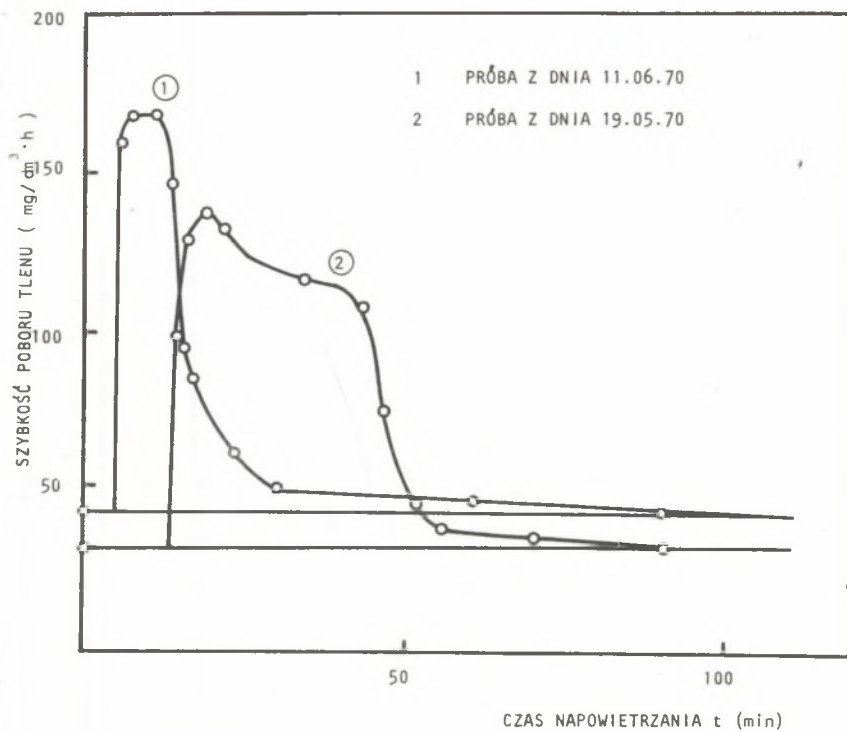
CZAS

Rys. 21. Krzywa poboru tlenu uzyskana przy użyciu jednego respirometru
 F - powierzchnia określająca pobraną ilość tlenu, Δt - przedział czasu, C_r stężenie tlenu w stanie nasyce-
 nia, C_t - średnie stężenie tlenu, C_m - stężenie minimalne w czasie poboru tlenu

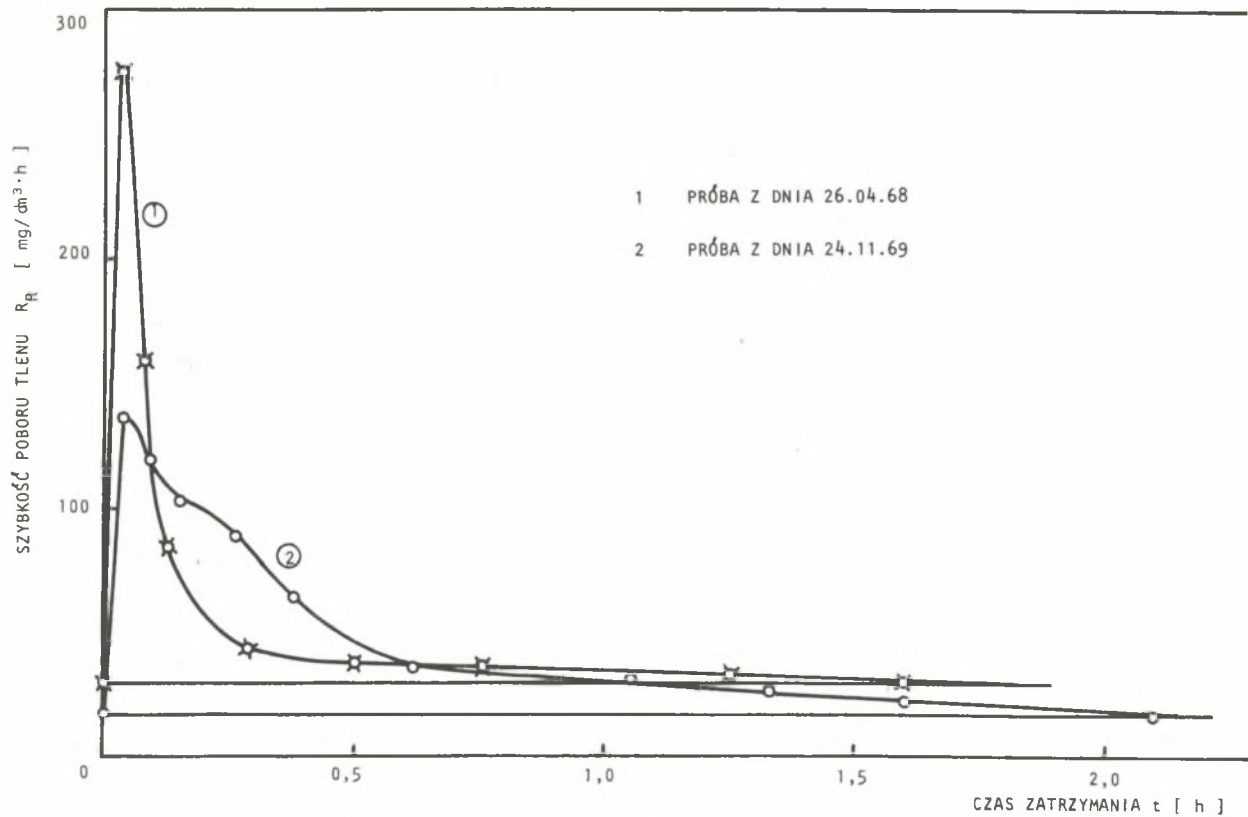


CZAS

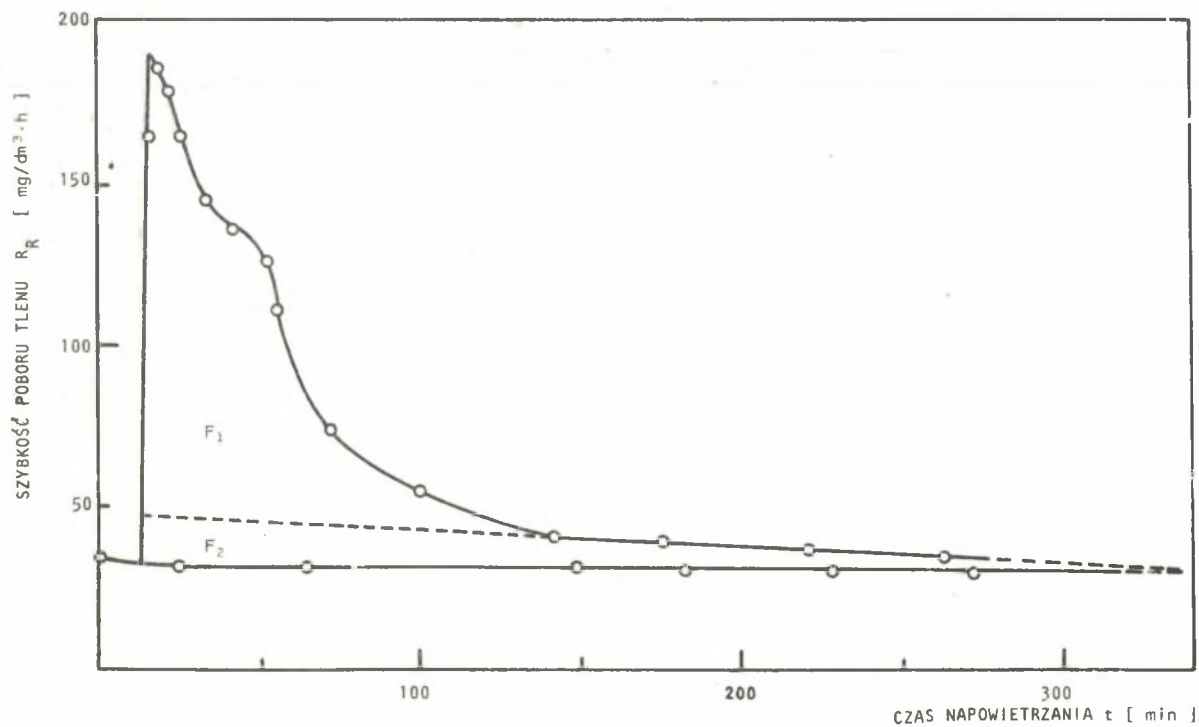
Rys. 22. Krzywa poboru tlenu uzyskana przy użyciu dwóch respirometrów
 F_1 - pobór tlenu przez substrat zatrzymany w osadzie czynnym, F_2 - bezpośredni pobór tlenu przez substrat



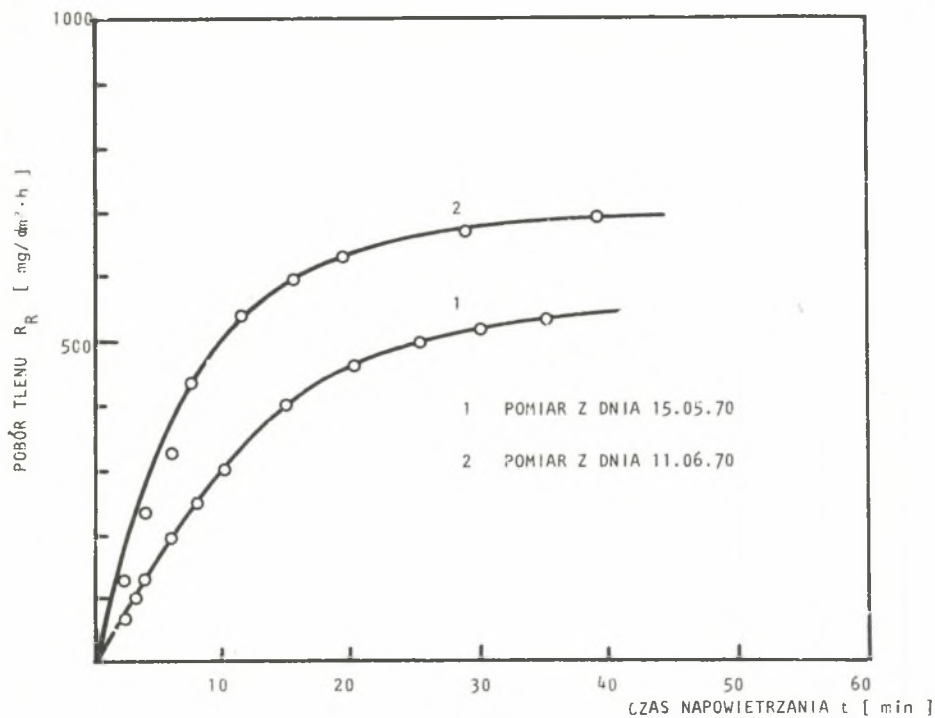
Rys. 23. Respirogramy dla ścieków przemysłowych



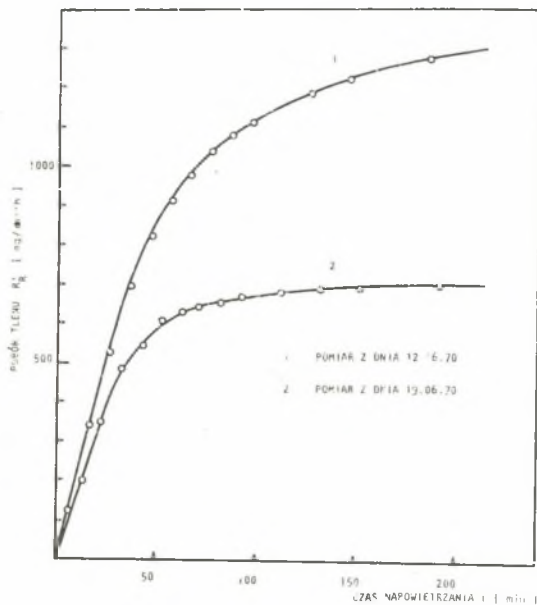
Rys. 24. Respirogramy dla ścieków mieszanych



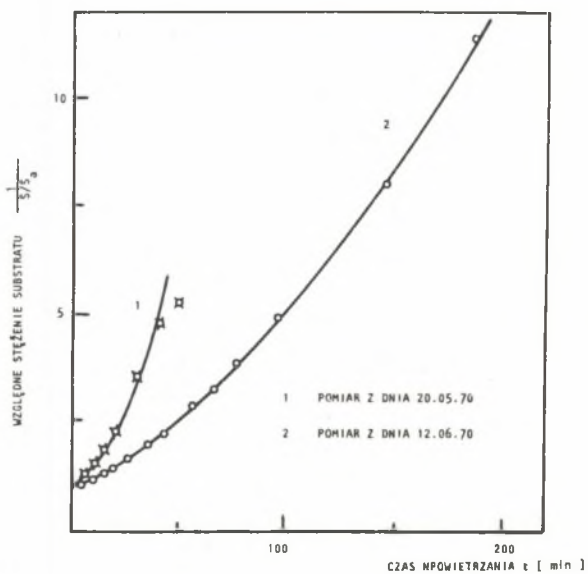
Rys. 25. Całkowity pobór tlenu przez ścieki z przemysłu chemicznego



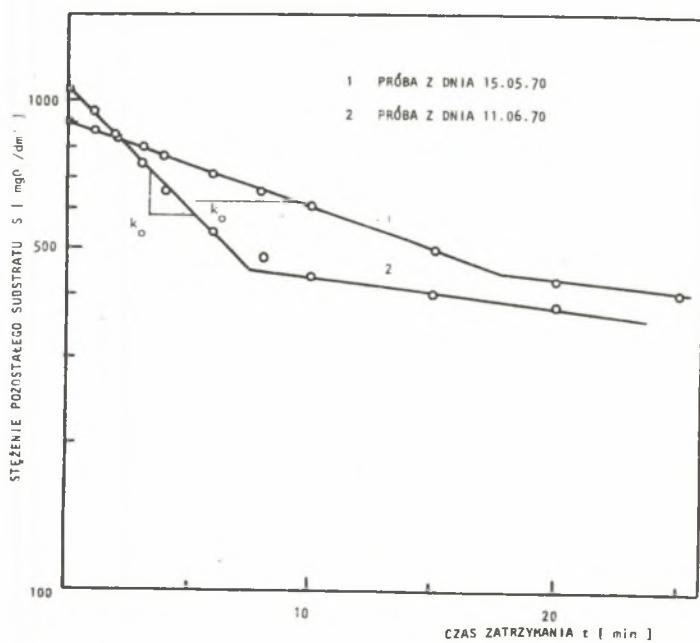
Rys. 26. Kumulowany pobór tlenu [50]

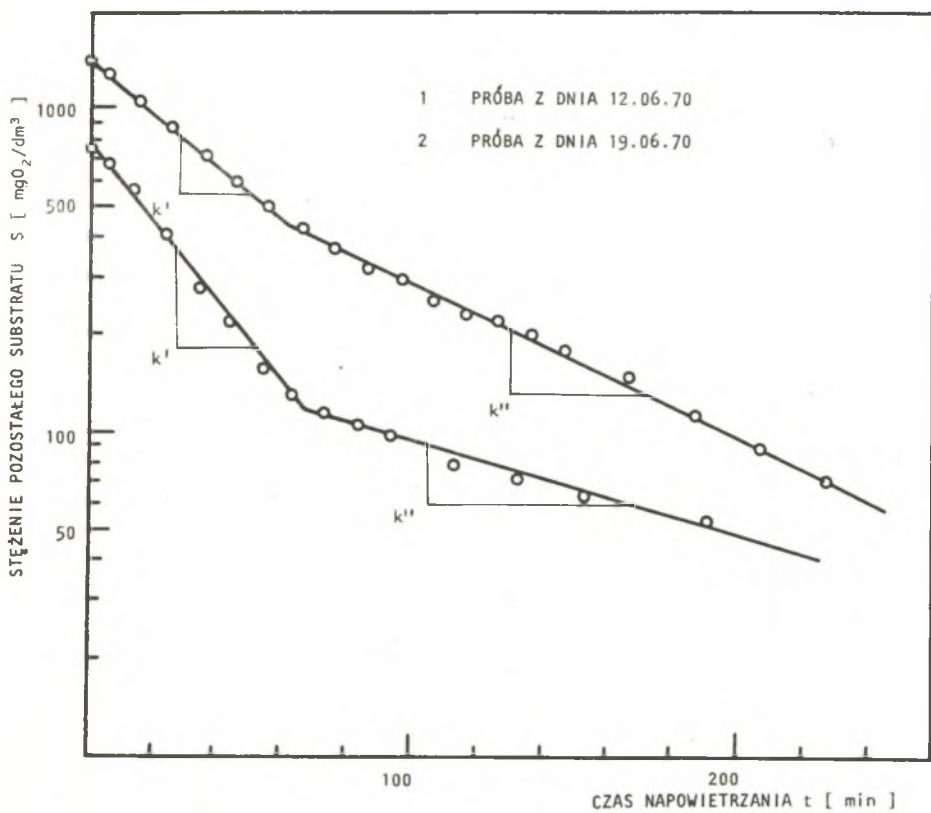


Rys. 27 Kumulowany pobór tlenu

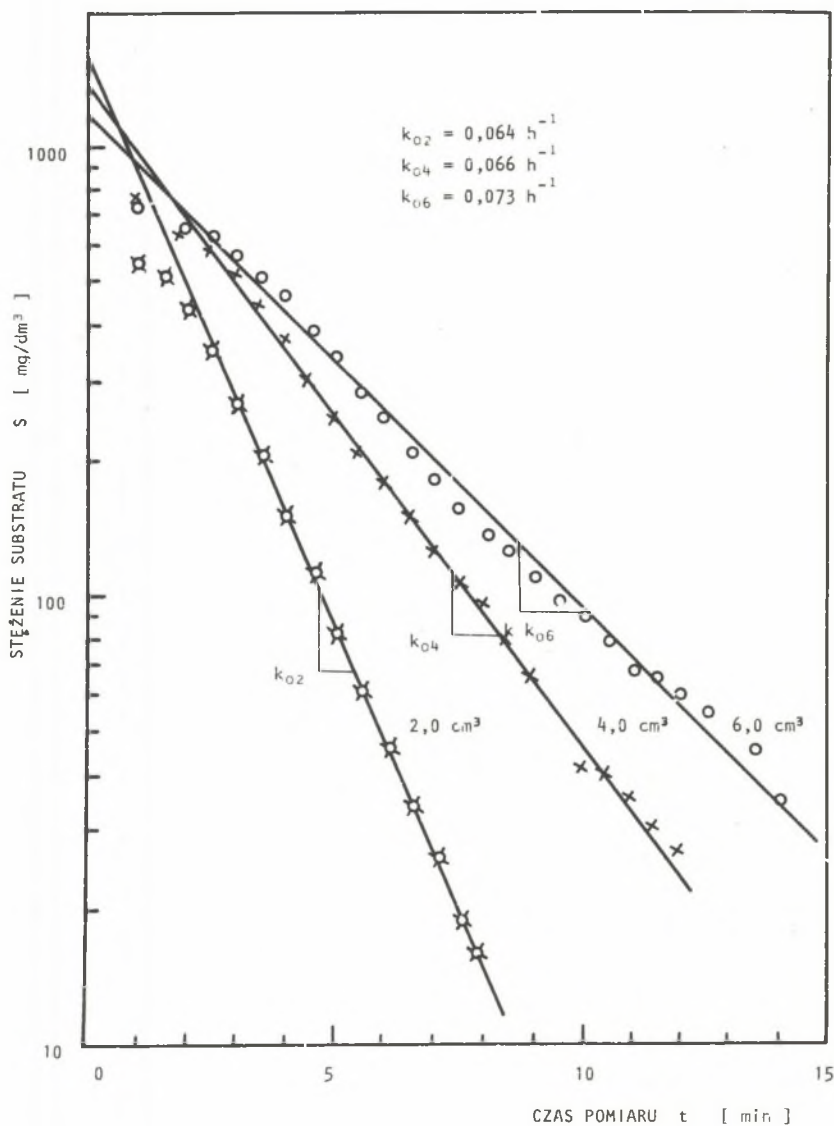


Rys. 28. Wyznaczanie stałej reakcji opóźnianych

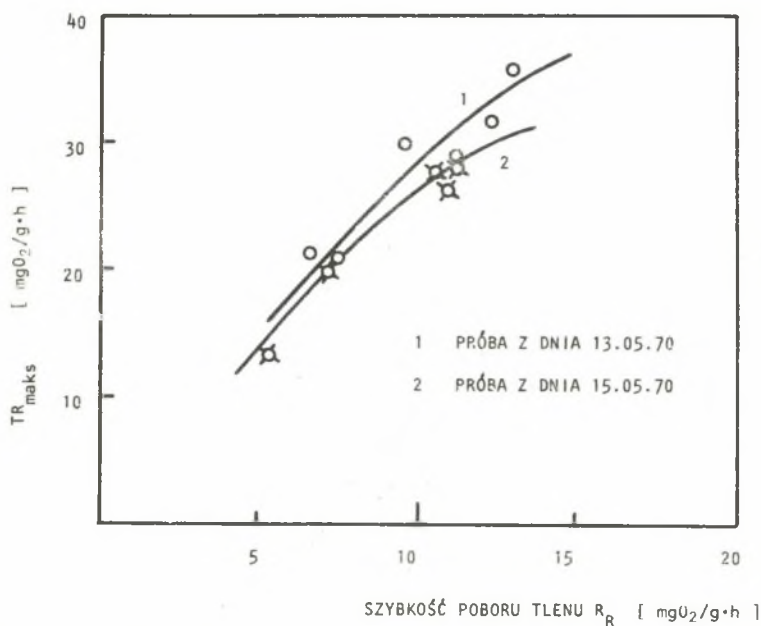
Rys. 29. Wyznaczanie stałej szybkości reakcji biochemicznych k



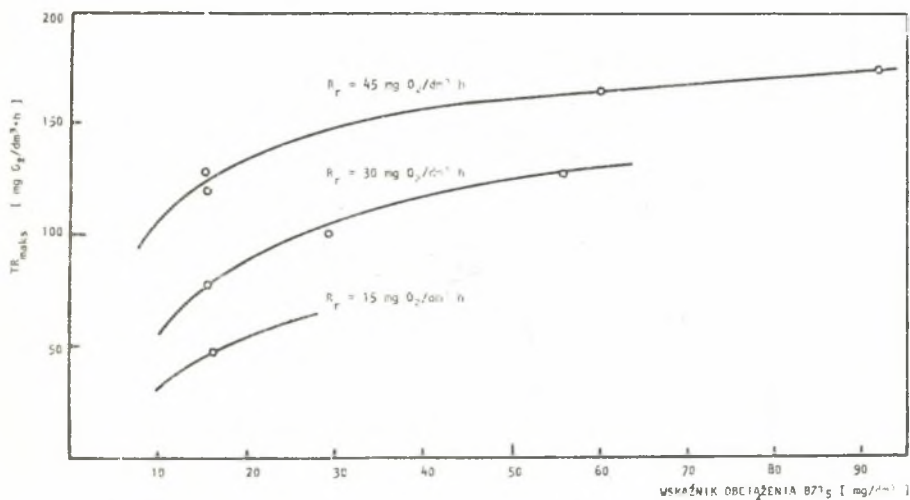
Rys. 30. Wyznaczanie stałej szybkości reakcji biochemicznej k



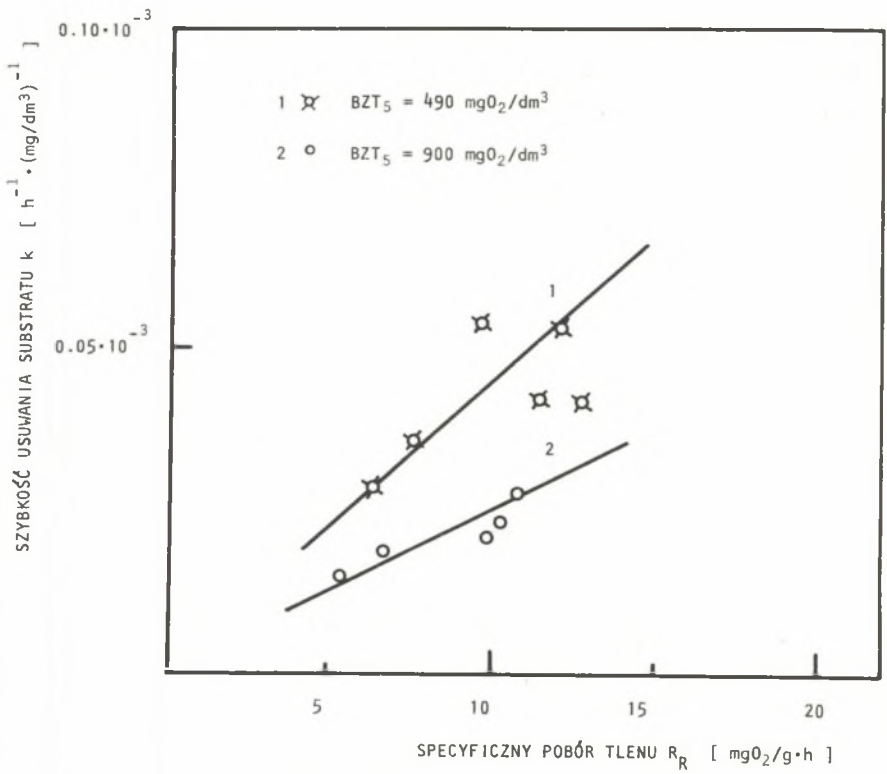
Rys. 31. Ocena wpływu ilości doprowadzonego substratu do respirometru na mierzone wartości stałej szybkości reakcji biochemicznych



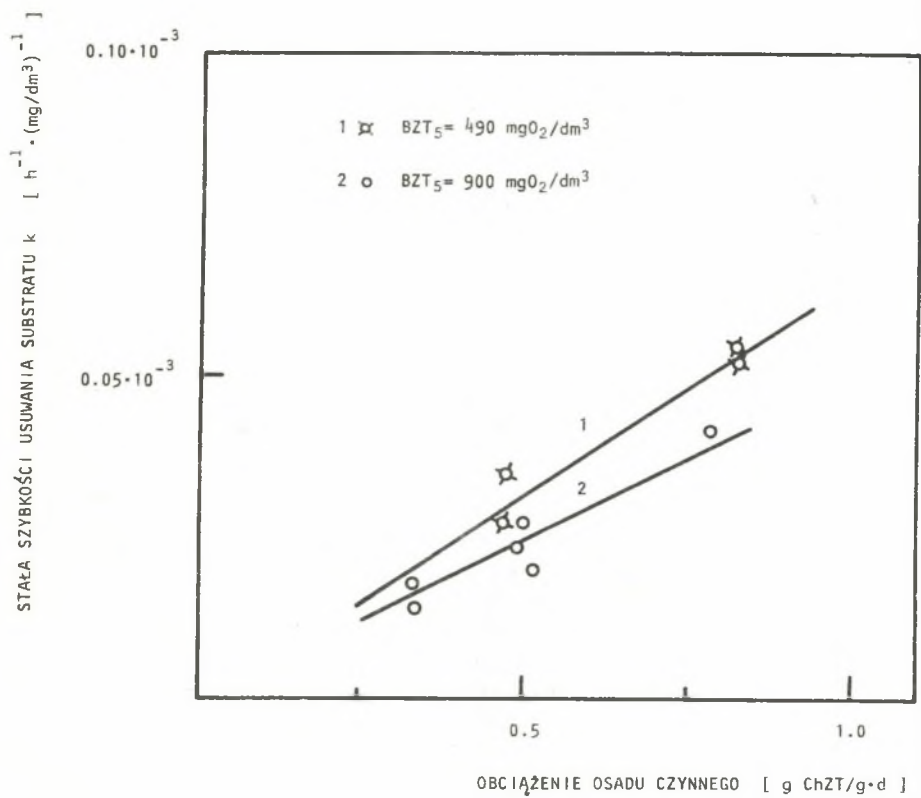
Rys. 32. Zależność maksymalnego poboru tlenu TR_{maks} od poboru tlenu przed doprowadzeniem substratu



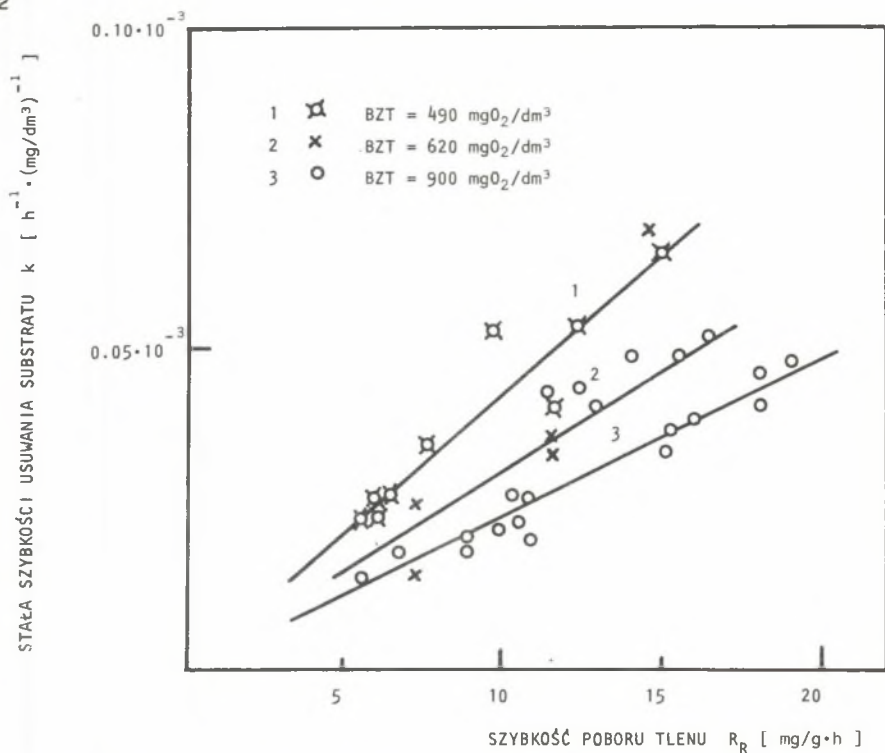
Rys. 33. Zmiany maksymalnego poboru tlenu w zależności od obciążenia osadu czynnego



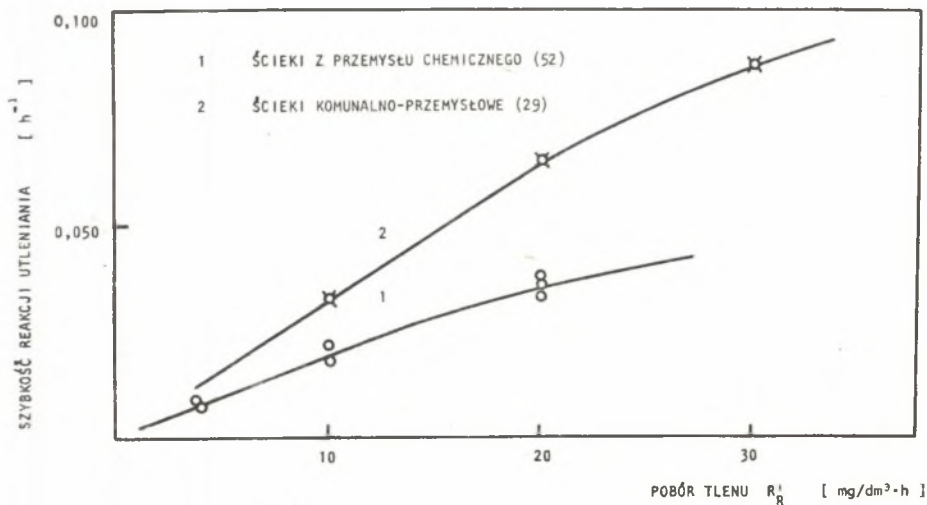
Rys. 34. Zależność wartości k od szybkości poboru tlenu R_R



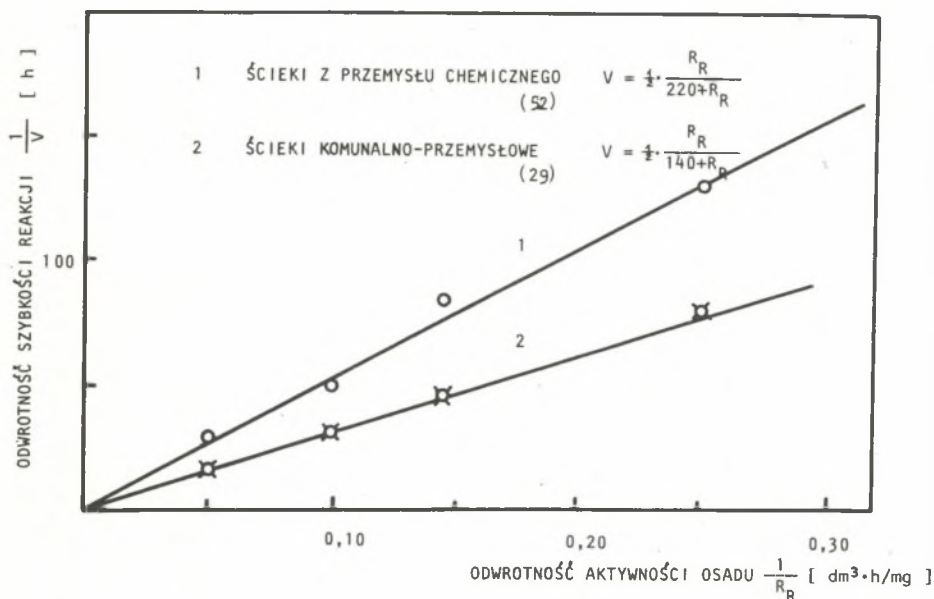
Rys. 35. Wpływ obciążenia osadu na wartość stałej szybkości k



Rys. 36. Zależność wartości k od szybkości poboru tlenu R_R



Rys. 37. Zależność szybkości reakcji biochemicznych od aktywności osadu czynnego R_R



Rys. 38. Zależność odwrotności szybkości reakcji biochemicznych od odwrotności aktywności osadu czynnego

Tabela 1

Charakterystyka ścieków fenolowych [44]

Rodzaj zanieczyszczenia	Jednostki	Wartości	
		średnie	maksymalne
Odczyn	pH	8,5	10
Utlenialność	mg/dm ³ O ₂	1100	2300
ChZT	"	1500	2400
BZT ₅	"	1000	1500
Fenole lotne	mg/dm ³	30-50	200
Fenole ogólne	"	150	500
Cyjanki	"	25	150
Tiosiarczany	"	600	1200
Sucha pozostałość	"	6000	9000

Kinetyka bioutleniania w procesie oczyszczania ścieków fenolowych [44]

Seria badań	Utlenialność		Czas za-trzymania	Lotna zawiesina osadu czynnego	Efekt usunięcia utlenialności	Obciążenie osadu czynnego	Odwrotność obciążenia	Wydażność osadu czynnego	Odwrotność wydażności
	dopływ	odpływ							
-	S_a	S	t	X_a	η	L	$\frac{1}{L}$	$\frac{S_a - S}{X_a \cdot t}$	$\frac{X_a \cdot t}{S_a - S}$
-	mg/dm ³	mg/dm ³	h	mg/dm ³	%	g/g.d	g.d/g	h ⁻¹	d
1	1200	168	48	3500	86	0,172	5,80	0,00615	6,80
2	1100	176	24	2700	84	0,407	2,46	0,01430	2,92
3	1100	198	12	4400	82	0,500	2,00	0,01710	2,45
4	1000	270	6	8500	73	0,470	2,13	0,01460	2,85

Tabela 3

Kinetyka bioutleniania w procesie oczyszczania ścieków koksowniczych [15]

Seria badań	BZT ₅		Czas za-trzymania	Lotna zawiesina osadu czynnego	Efekt usunięcia BZT ₅	Obciążenie osadu czynnego	Odwrotność obciążenia	Wydażność osadu czynnego	Odwrotność wydażności
	dopływ	odpływ							
-	S_a	S	t	X_a	η	L	$\frac{1}{L}$	$\frac{S_a - S}{X_a \cdot t}$	$\frac{X_a \cdot t}{S_a - S}$
-	mg/dm ³	mg/dm ³	h	mg/dm ³	%	g/g.d	g.d/g	h ⁻¹	d
1	761	402	5	2900	47	1,25	0,80	0,02480	1,64
2	295	122	5	3220	59	0,44	2,28	0,01070	3,80
3	781	386	5	7360	51	0,51	1,97	0,01070	3,80
4	704	337	5	15340	52	0,22	4,55	0,00478	8,51
5	786	456	5	14500	42	0,26	3,84	0,00461	8,82
6	638	309	5	13300	52	0,23	4,34	0,00435	8,22
7	827	474	10	6020	43	0,33	3,04	0,00587	6,92
8	987	795	2	8520	19	1,39	0,72	0,01130	3,61

Tabela 4

Kinetyka bioutleniania w procesie oczyszczania ścieków fenolowych z produkcji formaldehydu [45]

Serie badań	ChZT		Czas zatrzymania	Lotna zawiesina osadu czynnego	Efekt usunięcia ChZT	Obciążenie osadu czynnego	Odwrotność obciążenia	Wydajność osadu czynnego	Odwrotność wydajności
	dopływ	odpływ							
	S _a	S	t	X _a	η	L	$\frac{1}{L}$	$\frac{S_a - S}{X_a \cdot t}$	$\frac{X_a \cdot t}{S_a - S}$
	mg/dm ³	mg/dm ³	h	mg/dm ³	%	g/g.d	d	h ⁻¹	d
1	2440	352	141	1130	86	0,369	2,71	0,0132	3,15
2	2740	175	147	1474	94	0,303	3,30	0,0118	3,53
3	1910	264	132	796	86	0,427	2,29	0,0156	2,67
4	3155	113	142	1020	96	0,527	1,90	0,0212	1,97
5	2900	724	145	1010	75	0,479	2,09	0,0149	2,79
6	2200	318	162	840	86	0,389	2,57	0,0138	3,02
7	2175	370	151	700	83	0,495	2,02	0,0171	2,43
8	2440	236	154	1973	90	0,192	5,22	0,0073	5,75
9	2820	228	156	2550	92	0,170	5,88	0,0069	6,04
10	1760	229	158	2003	87	0,132	7,55	0,0048	8,69
11	1630	186	161	1445	89	0,168	5,96	0,0062	6,72
12	1720	359	161	2430	79	0,105	9,50	0,0035	11,95
13	2120	87	155	642	96	0,510	1,96	0,0204	2,04
14	2990	278	152	838	91	0,565	1,77	0,0213	1,96
15	2120	344	161	728	84	0,256	2,81	0,0151	2,75
16	1370	53	159	700	96	0,296	3,38	0,0118	3,53
17	2650	209	151	658	92	0,641	1,56	0,0246	1,70
18	2980	254	149	1000	91	0,481	2,08	0,0183	2,28

Tabela 5

Srednie stężenia charakterystycznych wskaźników ścieków z produkcji kaprolaktamu z fenolu [51]

Lp.	Wskaźnik	Jednostki	Wartości średnie
1.	BZT ₅	mg/dm ³ O ₂	1410
2.	ChZT ^{x)}	"	1290
3	Utlenialność nadmanganiowa	"	1300
4	Sucha pozostałość ogólna	mg/dm ³	3770
5	Siarczany	mg/dm ³	830
6	Chlorki	"	20
7	Fenole	"	5,1

x) Oznaczano bez dodatku katalizatora.

Tabela 6

Srednie stężenia charakterystycznych wskaźników zanieczyszczeń ścieków z produkcji kaprolaktamu po pierwszym stopniu oczyszczania metodą osadu czynnego [46]

Lp.	Wskaźnik	Jednostki	Wartości średnie
1	BZT ₅	mg/dm ³ O ₂	380
2	ChZT ^{x)}	"	320
3	Utlenialność nadmanganiana- nowa	"	250
4	Sucha pozostałość (ogólna)	mg/dm ³	3000
5	Siarczany	"	1880
6	Chlorki	"	10
7	Fenole	"	0,1

x) Oznaczono bez dodatku katalizatora.

Tabela 7

Kinetyka bioutleniania w procesie oczyszczania ścieków z produkcji kaprolaktamu otrzymanego z fenolu [46, 51]

Seria badań	BZT ₅		Czas zatrzymania	Lotna zawiesina osadu czynnego	Efekt usunięcia BZT ₅	Obciążenie osadu czynnego	Odwrotność obciążenia osadu	Wydajność osadu czynnego	Odwrotność wydajności
	dopływ	odpływ							
	S _a	S	t	X _a	η	L	$\frac{1}{L}$	$\frac{S_a - S}{X_a \cdot t}$	$\frac{X_a \cdot t}{S_a - S}$
	mg/dm ³	mg/dm ³	h	mg/dm ³	%	g/g.d	d	h ⁻¹	d
I stopień oczyszczania osadem czynnym									
1	1250	300	13,5	1870	76	1,200	0,84	0,0378	1,11
2	1330	300	13,5	1870	78	1,272	0,79	0,0409	1,02
3	1140	305	12,0	1870	73	1,222	0,82	0,0372	1,12
4	1350	320	10,2	2550	76	1,245	0,80	0,0396	1,05
5	746	355	10,7	2550	52	0,658	1,53	0,0143	2,91
6	1070	230	13,5	2550	78	0,746	1,34	0,0242	1,72
7	877	180	13,2	2580	79	0,624	1,60	0,0203	2,05
8	1110	165	11,4	2540	85	0,914	1,10	0,0325	1,28
9	836	182	9,6	2520	78	0,755	1,32	0,0246	1,69
II stopień oczyszczania osadem czynnym									
1	1300 ^{x)}	200	6,0	3120	85	1,670	0,60	0,0588	0,71
2	1320	220	6,0	1625	83	3,260	0,31	0,1112	0,37
3	480	210	12,0	1930	56	0,494	2,04	0,0116	3,59
4	390	220	12,0	1830	44	0,425	2,35	0,0075	5,55
5	240	110	6,0	1920	54	0,500	2,00	0,0118	3,69
6	220	116	6,0	1570	47	0,583	1,78	0,0110	3,86
7	480	200	6,0	2450	57	0,785	1,27	0,0191	2,18
8	220	104	6,0	2322	53	0,300	2,63	0,0083	5,00
III stopień oczyszczania osadem czynnym									
1	275	125	6,0	2300	55	0,475	2,11	0,0109	3,84
2	178	100	3,0	2440	44	0,583	1,72	0,0106	3,94
3	72	54	3,0	1890	25	0,305	3,28	0,0032	13,05

x) Próbę wstępnie przewietrzoną.

Srednie stężenie charakterystycznych wskaźników zanieczyszczeń ścieków z produkcji kaprolaktamu z benzenu [59]

Lp.	Rodzaj zanieczyszczenia	Jednostki	Wartość średnia
1	BZT ₅	mg/dm ³ O ₂	550
2	ChZT	"	2720
3	Utlenialność nadmanganianowa	"	527
4	Sucha pozostałość ogólna	mg/dm ³	13100
5	Fenole	"	6,2

Tabela 9

Kinetyka bioutleniania w procesie oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego z produkcji kaprolaktamu na bazie benzenu [59]

Seria badań	BZT ₅		Czas za-trzymania	Lotna za-wiesina osadu czynnego	Efekt usunięcia BZT ₅	Obciążenie osadu czynnego	Odwrotność obciążenia	Wydaźność osadu czynnego	Odwrotność wydaźności
	dopływ	odpływ							
-	S _a	S	t	X _a	η	L	$\frac{1}{L}$	$\frac{S_a - S}{X_a \cdot t}$	$\frac{X_a \cdot t}{S_a - S}$
	mg/dm ³	mg/dm ³	h	mg/dm ³	%	g/g.d	d	h ⁻¹	d
1	474	100	9	1118	79	1,130	0,88	0,0370	1,13
2	474	71	12	1136	85	0,833	1,19	0,0296	1,41
3	474	84	6	1232	82	1,535	0,65	0,0532	0,78
4	343	42	15	1073	88	0,511	1,95	0,0194	2,15
5	632	84	18	1191	87	0,705	1,42	0,0255	1,64
6	252	78	6	3140	69	0,319	3,14	0,0093	4,50
7	351	120	6	2890	66	0,485	4,12	0,0133	3,13

Tabela 10

Charakterystyka mieszaniny ścieków (70% z rzeki Rawy + 30% z kanału Jo-hanka) doprowadzanych do komory osadu czynnego

Lp.	Oznaczenia	Jednostka	Srednie wartosci
1	Temperatura	°C	9-25
2	pH	-	7,0
3	Utlenialność nadmanganianowa	mg/dm ³ O ₂	72
4	ChZT	"	211
5	ChZT z próbki sączonej	"	159
6	BZT ₅	"	106
7	Zawiesiny ogólne	mg/dm ³	124
	lotne	mg/dm ³	68
8	Azot amonowy	mg/dm ³ N.NH ₄	15,90
9	Azot azotanowy	mg/dm ³ N.NO ₃	0,15
10	Fosforany	mg/dm ³ PO ₄	2,36
11	Fenole	mg/dm ³	4,20
12	Cyjanki	mg/dm ³ CN	1,60
13	Żelazo	mg/dm ³ Fe	25,0
14	Ekstrakt eterowy	mg/dm ³	27,3

Tabela 11

Charakterystyka ścieków z rzeki Rawy doprowadzonych do komory osadu czynnego

Lp.	Oznaczenia	Jednostka	Srednie wartosci
1	Temperatura	°C	10-26
2	pH	-	7
3	Utlenialność nadmanganianowa	mg/dm ³ O ₂	72
4	ChZT	mg/dm ³ O ₂	240
5	ChZT z próbki sączonej	"	187
6	BZT ₅	"	133
7	Zawiesiny ogólne	mg/dm ³	120
8	lotne	"	56
8	Zasadowość m	mval	4,0
9	Azot amonowy	mg/dm ³ N.NH ₄	29,30
10	Azot azotanowy	mg/dm ³ N.NO ₃	0,16
11	Fosforany	mg/dm ³ PO ₄	2,30
12	Fenole	mg/dm ³	17,50
13	Cyjanki	mg/dm ³ CN	0,35
14	Żelazo	mg/dm ³ Fe	25,0
15	Ekstrakt eterowy	mg/dm ³	11,2

Kinetyka bioutleniania w procesie oczyszczania mieszaniny ścieków komunalnych i przemysłowych (70% z rzeki Rawy + 30% z kanału Johanka) [48]

Seria badań	BZT ₅		Efekt usunięcia BZT ₅	Obciążenie osadu czynnego	Odwrotność obciążenia osadu czynnego	Wydajność osadu czynnego	Odwrotność wydajności
	dopływ	odpływ					
	S _a	S	η	L	$\frac{1}{L}$	$\frac{S_a - S}{X_{a \cdot t}}$	$\frac{X_{a \cdot t}}{S_a - S}$
	mg/dm ³	mg/dm ³	%	g/g.d	d	h ⁻¹	d
1	103	95	8	11,10	0,09	0,0304	1,37
2	150	34	71	0,526	1,90	0,0153	2,73
3	74	32	57	1,110	0,90	0,0261	1,60
4	59	16	73	0,319	3,13	0,0097	4,30
5	54	18	67	0,412	2,43	0,0118	3,53
6	103	32	69	0,742	1,35	0,0200	2,08
7	126	54	57	1,640	0,61	0,0387	1,08
8	125	57	54	1,450	0,69	0,0325	1,28
9	126	53	58	1,540	0,65	0,0400	1,04
10	113	17	85	0,356	2,81	0,0125	3,34
11	103	16	84	0,279	3,59	0,0098	4,75
12	124	20	84	0,346	2,89	0,0121	3,45
13	124	20	84	0,350	2,86	0,0126	3,31

Kinetyka bioutleniania w procesie oczyszczania ścieków z rzeki Rawy [48]

Seria badań	BZT ₅		Efekt usu- nięcia BZT ₅	Obciążenie osadu czyn- nego	Odwrotność obciążenia	Wydażność osadu czynnego	Odwrotność wydażności
	dopływ	odpływ					
	S _a	S	η	L	$\frac{1}{L}$	$\frac{S_a - S}{X_{a,t}}$	$\frac{X_{a,t}}{S_a - S}$
	mg/dm ³	mg/dm ³	%	g/g.d	d	h ⁻¹	d
1	138	34	75	0,274	3,65	0,0086	4,74
2	129	20	85	0,303	3,30	0,0107	3,90
3	113	13	89	0,224	4,46	0,0083	4,91
4	122	14	89	0,303	3,30	0,0099	4,22
5	152	13	91	0,214	4,67	0,0082	4,98
6	134	22	84	0,146	6,83	0,0051	8,00
7	121	22	82	0,309	3,24	0,0107	3,90
8	134	22	84	0,327	3,06	0,0114	3,66
9	130	14	99	0,271	3,69	0,0100	4,17
10	141	16	89	0,237	4,23	0,0087	4,69
11	137	25	82	0,338	2,96	0,0115	3,63
12	147	28	81	0,579	1,73	0,0196	2,13
13	123	28	77	0,562	1,78	0,0181	2,31
14	189	50	74	1,000	1,00	0,0308	1,36
15	155	49	68	0,878	1,14	0,0260	1,60

Tabela 14

Stężenie podstawowych wskaźników w badanej mieszaninie ścieków [50]

Lp.	Wskaźnik	Jednostki	Wartości		
			maksymalne	minimalne	średnie
1	BZT	mg/dm ³ O ₂	1880	930	1470
2	ChZT	"	4000	1400	2287
3	Sucha pozostałość	mg/dm ³	9100	4700	6800
4	Zawiesina	"	75	18	30
5	Azot całkowity ^{x)}	mg/dm ³ N	20,0	8,7	13,4
6	Fosfor ^{x)}	mg/dm ³ P	83	37	52

^{x)} Przed doprowadzeniem pożywek.

Tabela 15

Parametry doświadczeń laboratoryjnych nad oczyszczaniem ścieków z przemyśłu chemicznego metodą osadu czynnego [50]

Lp.	Parametry	Jednostka	Komora napowietrzania			
			1	2	3	4
1	Obciążenie osadu czynnego ładunkiem ChZT	g/g.d	0,4	0,8	1,2	1,6
2	Czas zatrzymania	d	2,0	1,5	1,0	0,5
3	Przepływ ścieków	dm ³ /d	4,0	5,3	8,0	16,0

Tabela 16

Zmiany stałej szybkości reakcji biochemicznych ze zmianą intensywności natleniania [47]

Szybkość natleniania	Szybkość reakcji biochemicznych	Czas utleniania substratu	Substratowy pobór tlenu
$K_L a$	k	t_z	S-BZT
h^{-1}	$h^{-1} \cdot (mg/dm^3)^{-1}$	h	$mg/dm^3 O_2$
108	$1,85 \times 10^{-3}$	0,46	80
105	$1,64 \times 10^{-3}$	0,65	76
55	$0,92 \times 10^{-3}$	0,92	88
39	$0,90 \times 10^{-3}$	0,90	78

LITERATURA

- [1] Agardy F.J., Cole R.D. i Pearson K.A.: Kinetic and activity parameters of anaerobic fermentation systems. Sanitary Engineering Research Laboratory, Report 63-2 University of California: Berkeley, 1963.
- [2] Albertsson J.G. i McWhirter J.R., Robinson E.K. i Wahldieck N.P.: Investigation of the use of high purity oxygen aeration in the conventional activated sludge process. Water Pollution Control Research Series May, 1970.
- [3] Andrews, J.F.: Dynamic model of the anaerobic digestion process. J. San. Eng. Div. Proc. ASCE, SA1, 93.1969.
- [4] Benedek P., Farkas P. i Horvath, Discussion - Comparative biological waste treatment design. Advances in water pollution research, Proc. 2 nd. Inter. Conf. Water Pollution Res. Tokyo, Vol. 2, 1964.
- [5] Blok J.: Respirometric measurements on activated sludges. Water Research 8, 11-18, 1974.
- [6] Brouzes P.: Cinétique de la métabolisation des polluants vitesse de délimination de la DBO. Techniques et sciences municipales 6, 239-249 1972.
- [7] Bruce A.M. i Boon A.G.: Aspects of high - rate biological treatment of domestic and industrial waste-water. Public Works and Municipal Services Congress. 1970.
- [8] Ceglarski R. i Rybiński J.: Własne doświadczenia w zakresie zastosowania niektórych czujników tlenowych do pomiaru BZT i respiracji osadu czynnego. XI. Konf. Nauk. Techn. Katowice, 1968.
- [9] Downing A.L., Boon A.G. i Bayley R.W.: Aeration and biological oxidation in the activated - sludge process. J. Inst. Sew. Purif. 66, 1962.
- [10] Downing A.L., Painter H.A. i Knowles G.: Nitrification in the activated sludge process. J. Process Institute of Sewage Purification, 2-25, 1969 r.
- [11] Eckhoff D.W. i Jenkins D.: Activated sludge systems kinetics of the steady and transient states. Sanitary Engineering. Research Laboratory College Report 67-12, University of California, 1967.
- [12] Farkas P.: Determination of sludge activity possibility of controlling activated sludge plants. Third Inter. Conf. Water Pollution Research Monachium 1966.
- [13] Farkas P.: Method for measuring aerobic decomposition activity of activated sludge in an open system. Fourth Inter. Conf. Water Pollution Research, Praga 1968.
- [14] Ford D.L., Yang J.T. i Eckenfelder W.W.: Dehydrogenase enzyme as a parameter of activated sludge activities. Proceed 21 st. Ind. Wastes Conf. Purdue University, Lafayette, 534-543, 1966.
- [15] Gańczarczyk J. i Suschka J.: Activated sludge pilot - plant treatment of phenolic waste waters. XXXV Congress International De Chimie Industrielle, Warszawa 1964.
- [16] Gates W.E. i Marlar J.T.: Graphical analysis of batch culture data using the Monod expressions. J. Water Pollut. Control Feder. 40,11, R469-R476, 1968.

- [17] Gaudy A.F., Ramanathan M. i Rao B.S.: Kinetic behavior of heterogenous populations in completely mixed reactors. National Meeting of the American Chemical Society, New York, Sept. 1966.
- [18] Gomółka E.: Rozwój laboratoryjnych urządzeń strumieniowych do napowietrzania osadu czynnego. Nowa technika w Inż. Sanit. Wodociągi i Kanalizacja, Arkady, Warszawa 1970.
- [19] Guntier L.J., Judina L.F., Kazarowicz N.M. i Malkiewicz M.P.: Biochemiczne charakterystyki aktywnego iła w procesie izdatia zagrarnienia isstocznych wod.
- [20] Halasz A.: Zusammenhang zwischen Dehydrogenase aktivitat und Wachstumsrate des Belebtschlammes. Schweiz. Zeitschrift für Hydrologie 34, 1, 94-104, 1972.
- [21] Halasz A.: Versuch zur Bestimmung von μ_{max} und K_s mit dem Saproamat - Verfahren. Schweiz. Zeitschrift für Hydrologie 34, 1, 105-114, 1972.
- [22] Hartmann L. i Laubenberg C.: Toxicity measurements on activated sludge. J. San. Eng. Div. Proc. ASCE, SA2, 247-257, 1968.
- [23] Jones G.L.: Bacterial growth kinetics: Measurement and significance in the activated - sludge process. Water Research, 7, 10, 1475-1492, 1973.
- [24] Kalinske A.A.: Effect of dissolved oxygen and substrat concentration on the uptake rate of microbial suspensions. J. Water Pollut. Control Feder. 43, 1, 73-80, 1971.
- [25] Karlson P.: Zarys biochemii PWN, Warszawa 1971.
- [26] Kayser R.: Ermittlung der Sauerstoffzufuhr von Abwasserbelüftern unter Betriebsbedingungen. Veröffentlichungen des Inst. für Stadtbauwesen, Techn. Hochschule Braunschweig. 1967.
- [27] Kehr D. i Von d Emde. W. Experiments on the high rate activated - sludge process. J. Water Pollut. Control Feder. 32, 1066, 1960.
- [28] Keshavan K., Behn V.C. i Ames W.F.: Kinetics of aerobic removal of organic wastes. J. San. Eng. Div. Proc. ASCE 90, SA1, 99-126, 1964.
- [29] Kosarewicz O., Wysokińska E.: Przydatność oznaczania enzymu dehydrogenazy za pomocą TTC do kontroli procesu oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. Prace Badawcze IGW, 1971.
- [30] Lamb I.C., Westgarth W.C., Rogers J.L. i Vernimmen A.: A technique for evaluating the biological treatability of industrial wastes. J. Water Pollut. Control Feder. 36, 10, 1263-1284, 1964.
- [31] Lenhard D., Nourse L.D. i Schwartz H.M.: The measurement of dehydrogenase activity of activated sludges advances in water pollution research, Proc. 2 nd Inter Conf. Water Pollut. Res. Tokyo. Vol. 2 1964
- [32] Mancy K.H. i Westgarth W.C.A.: Galvanic cell oxygen analyzer J. Water Pollut. Control Feder. 34, 1037, 1962.
- [33] McKinney R.E., Horwood M.P.: Fundamental approach to the activated sludge process. I. Floc producing bacteria Sew. Ind. Wastes 24, 117, 1952.
- [34] Middlebrooks R.J. i Garland C.F.: Kinetics of model and field extended - aeration waste water treatment units. J. Water Pollut. Control Feder. 40, 4, 586-612, 1968.
- [35] Montgomery A.C.: The determination of biochemical oxygen demand by respirometric methods. Water Research 1, 631-662, 1967.
- [36] Okun A.D. i Lynn W.R.: Preliminary investigations into-the effect of oxygen tension on biological sewage treatment. Biological treatment of Sewage and Industrial Wastes: Vol. 1, Aerobic Oxidation, Reinhold Pub. Corp. New York, 1956.
- [37] Pasveer A.: Oxygen supply as the limiting factor in activated sludge purification. Biological treatment of Sewage and Industrial Wastes: Vol. 1 Aerobic Oxidation, Reinhold Publ. Corp. New York. 1956.

- [38] Przewłocki J.: Kontrola procesu oczyszczania ścieków osadem czynnym za pomocą testu TTC. *Gaz, Woda i Technika Sanit.* 44, 3, 103-106, 1970.
- [39] Reynolds T.D. i Yang J.T.: Model of the completely mixed activated sludge process. *Procee. 21st Industrial Waste Conference* 696-713 Purdue Univ. USA, 1966, str. 696, 713.
- [40] Reynolds L.F.: Formal discussion - Method for measuring aerobic decomposition activity of activated sludge in an open system. *Fourth. Inter. Conf. Water Pollut. Research, Praga, 1968.*
- [41] Schwabe-Nowak J.: Zmienność aktywności mikroorganizmów w eksperymentalnym procesie biochemicznego procesu rozkładu substancji organicznych. *Rozprawy Hydrotechniczne* 26, 121-181, 1970.
- [42] Stracke G.: Kontinuerliche Messung des im Wasser gelosten Sauerstoffes. *Vom Wasser*, 25, 181, 1958.
- [43] Suschka J.: Urządzenia do laboratoryjnych badań nad oczyszczaniem ścieków metodą osadu czynnego. *Gospodarka Wodna* 27, 131-136, 1967.
- [44] Suschka J.: Zastosowanie mechanicznych urządzeń napowietrzających do laboratoryjnych badań nad oczyszczaniem ścieków koksowniczych. *Prace Instytutów Hutniczych* 19, 2, 115-119, 1967.
- [45] Suschka J. i Zieliński J.: Biologiczne oczyszczanie ścieków fenolowych z produkcji żywic fenolo-formaldehadowych. *Chemik* 22, 4, 133-137, 1969.
- [46] Suschka J., Halska A., Szewiōła J. i Zieliński J.: Próby intensyfikacji procesu biologicznego oczyszczania ścieków z produkcji kaprolaktamu. Część I, XII *Konf. Nauk. Techn.* 269-298. Katowice, 1969.
- [47] Suschka J.: Rozruch i wstępna eksploatacja doświadczalnej stacji oczyszczania ścieków. XII *Konf. Nauk. Techn.* Katowice, 1969
- [48] Suschka J.: Badania technologiczne procesu oczyszczania ścieków w skali ułamkowo-technicznej na Stacji Doświadczalnej w Klimzowcu. *Konf. Nauk. Techn. IGW - Warszawa* 1970.
- [49] Suschka J.: Short term biochemical oxygen demand. *Water Research* (w druku).
- [50] Suschka J.: Sprawozdanie dla Światowej Organizacji Zdrowia ze stażu naukowego w Stanach Zjednoczonych A.P. i Anglii. *CUGW Warszawa* 1970.
- [51] Szewiōła J. i Zieliński J.: Biologiczna oczyszczalnia, ścieków przemysłowych z produkcji kaprolaktamu. *Gospodarka Wodno-Ściekowa* 4, 36-39, 1968.
- [52] Tench H.B. i Morton A.Y.: The application of enzyme kinetics to activated sludge research, *J. Inst. Sew. Purif.* 478-486, 1973.
- [53] Tench H.B.: Sludge activity and the activated - sludge process. *Wat. Pollut. Control.* 408-420, 1968.
- [54] Tuček F. i Chudoba J.: Purification efficiency in aeration tanks with complete mixing and piston flow. *Water Research* 3, 559-570, 1969.
- [55] Vernimmen A.P., Henken E. i Lamb I.C.: A Short term biochemical oxygen demand test. *J. Water Pollut. Control Feder.* 39, 6, 1006-1020, 1967.
- [56] Welner A.H., Melder H.A. i Laenie A.A.: Issledowanie skorosti potreblenia kisloroda aktywnym izom w aeratenkach - smisitelach". *Wodosnabzhenie - i Sanit. Technika*, 1, 12-14, 1973.
- [57] Wuhrmann K.: Research developments in regard to concept and base values of the activated sludge system. *Advances in Water Quality Improvement.* University of Texas Press. Austin, 1968.
- [58] Wuhrmann K.: Biologische und biochemische Grundlagen der biologischen Abwasserreinigung. *Biologische Verfahren der Abwasserreinigung, Vortragsveroffentlichungen, Heft 28, Haus der Technik. E.V. Essen-Vulkan-Verlag Essen*, 1964.

- [59] Zieliński J., Chlech E., Suschka J. i Szewiła J.: Badania laboratoryjne nad oczyszczaniem ścieków z produkcji kaprolaktamu otrzymanego metodą benzenową. Zesz. Nauk. Pol. Śl. Inżynieria Sanitarna 16, 195-212, 1970.

КИНЕТИКА НЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА БИООКИСЛЕНИЯ ПРИ ПОМОЩИ АКТИВНОГО ИЛА

Р е з ю м е

В результате многолетних исследовательских работ, связанных с изучением процесса очистки сточных вод при помощи активного ила, выявилась целесообразность модификации подхода к проблеме скорости биохимических реакций, особенно, в условиях проведения непрерывного процесса.

Обоснованным технологическим параметром, обуславливающим скорость биохимических реакций, может быть скорость доставки субстрата к реактору. Скорость биохимических реакций в таком случае должна зависеть от нагрузки на единицу массы активного ила.

Разнородность причин, результатом которых являются изменения скорости биохимических реакций при непрерывном процессе, создаст целесообразность анализа конечного результата, каким является производительность активного ила. Тезисом работы было сравнение производительности активного ила и нагрузки на активный ил для получения возможности моделирования процесса очистки.

Правильность введения зависимости кинетики очищения сточных вод при помощи активного ила от нагрузки на активный ил, подтвердилось при анализировании данных многолетних исследований, как в лабораторных условиях, так и в масштабах полутехническом и техническом. Одновременно, изменение скорости окисления субстрата в зависимости от величины нагрузок на активный ил, к которым он был адаптирован, подтвердилось при проведении респирометрических измерений. Отмечено при этом, увеличение скорости биохимических реакций одновременно с ростом активности ила. Соответствующим математическим описанием генерализирующим явление была предложенная зависимость произведения постоянной скорости биохимических реакций и концентрации субстрата от активности активного ила для одного вида сточных вод, независимо от начальной концентрации загрязнений в них.

Ограничившись в данной работе нагрузками на активный ил вышими чем 1,15 г БПК₅/г сутки, можно представить результаты технологических исследований при помощи предложенного в работе математического уравнения и воспользоваться им при расчёте кинетики биохимического окисления субстрата активным илом.

THE KINETIC OF BIOOXIDATION IN A CONTINUOUS ACTIVATED SLUDGE PROCESS

S u m m a r y

On the basis the carried out experiments during several years, on activated sludge treatment the necessity arose to modify the existing interpretation on the kinetic of substrate oxidation in a continuous system.

In a completely mixed continuous system, the controlling rate of the biochemical reaction should be the substrate supply rate. Therefore the reaction rate should be related to the load of the activated sludge. The scope of that research was than to evaluate the relation between the activated sludge capacity and load for modeling purposes.

The above thesis was evaluated on the basis of lab pilot and full technical scale research for different waste waters. The made observations of k rate increase with the activated sludge load increase was confirmed on the basis of respirometric measurements. As a result of the carried out experiments an increase of the sludge activity with the biochemical reaction rate was stated. The competent mathematical expression describing in general the phenomenon was the introduced product of the biochemical reaction rate and the substrate concentration related to the activated sludge activity for given waste waters, irrespective of the inflow substrate concentration.

The critical equation suggested by the authors was shown to be valid in the conventional and high activated sludge load range i.e. above $0.15g \text{ BOD}_5/g.d.$ The formula was shown to be applicable for calculation of the rate of substrate biochemical oxidation in a continuous system.