

Stanisław MASIUK, Rafał RAKOCZY, Marian KORDAS, Przemysław GRĄDZIK

e-mail: rrakoczy@zut.edu.pl

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Wpływ czasu przetrzymania próbek ścieków na chemiczne zapotrzebowanie tlenu

Wprowadzenie

Głównym celem oczyszczania ścieków jest przeprowadzenie zmiany ich składu i własności w taki sposób, aby po wypuszczeniu ich do odbiornika naturalnego nie naruszyć naturalnego życia biologicznego oraz nie stworzyć bezpośredniego zagrożenia życia ludzkiego i umożliwić ponowne wykorzystanie wód. Warunkiem wprowadzenia oczyszczonego ścieku do odbiornika jest redukcja wskaźników określających stopień zanieczyszczenia ścieku surowego do wartości dopuszczalnych [1–4]. Jednym z najważniejszych wskaźników jest chemiczne zapotrzebowanie tlenu (*ChZT*) na utlenianie związków organicznych. Jako utleniacze powszechnie używane są: $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $KClO_3$ lub O_3 . Najczęściej stosowany jest dwuchromian potasu, jako utleniacz standardowy o największej zawartości pierwiastka O_2 .

Doświadczalna baza danych

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (*ChZT*) jest pojęciem umownym, oznaczającym ilość tlenu pobranego z utleniacza do chemicznego utlenienia w środowisku kwaśnym obecnych w badanej próbce ścieków, związków organicznych i niektórych związków nieorganicznych (żelaziany, azotyny, azotany, siarczany, siarczki).

Wyróżnia się metody standardowe oraz uproszczone oznaczania *ChZT*. Oznaczenie standardowe charakteryzuje się największą dokładnością wyników. W celu przyspieszenia rozkładu związków organicznych wprowadza się do badanego ścieku, jako katalizator, siarczan srebra. W oznaczaniu *ChZT* metodą dwuchromianową przeszkadzają chlorki, które utleniają się do gazowego chloru, używając część dwuchromianu. Ujemny wpływ chlorków można zmniejszyć przez dodanie siarczanu rtęciowego, wiążącego chlorki w związek słabo ulegający dysocjacji. Zawyżenie wyników oznaczenia *ChZT* powoduje również obecność łatwo utleniających się związków nieorganicznych. Jednak znając stężenie tych związków w ścieku, można poprawić dokładność analizy (1 mg H_2S zużywa 0,47 mg O_2 , 1 mg NO_2 zużywa 0,35 mg O_2 , 1 mg Fe^{2+} zużywa 0,14 mg O_2).

Oznaczenie *ChZT* zrealizowano dla czterech próbek ścieków z oczyszczalni w Drezdenku. Wyniki pomiarów zmian wartości *ChZT* w zależności od czasu przetrzymania próbek zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Zmiana w czasie wartości wskaźnika *ChZT* [mgO_2/dm^3] w analizowanych próbach

Czas [h]	Próba nr 1	Próba nr 2	Próba nr 3	Próba nr 4
0	700	550	450	205
1	698	545	447	202
2	686	498	434	190
3	669	474	417	185
4	645	426	404	163
5	638	419	381	149
6	636	404	332	147
7	631	394	329	138
8	622	383	322	135

W zależności od zawartości związków organicznych w ścieku surowym używa się dwuchromianu potasu o różnym stężeniu. Jeżeli *ChZT* przekracza $100 mgO_2/dm^3$, do oznaczenia należy użyć 0,25 n roztworu dwuchromianu. Przy wartościach *ChZT* od 20 do $100 mgO_2/dm^3$ stosuje

się 0,025 n lub 0,05 n roztwór utleniacza. Do analizy wykorzystano próby o objętości $0,5 dm^3$. Pomiarów dokonywano w odstępach jednogodzinnych. Pierwszą analizę wykonano po ustabilizowaniu temperatury ścieku na poziomie $20^\circ C$. Pobór próbek do analizy następował na wlocie do oczyszczalni ścieków.

Problematyka pobierania próbek ścieku

Pomiar natężenia przepływu ścieków należy połączyć z pobieraniem próbek ścieków. Pobieranie próbek ścieków powinno być wykonywane 3–4 razy dziennie. Zwykle pobiera się $2 dm^3$ ścieków. Gdy stężenie składników organicznych jest małe, to należy zwiększyć objętość pobieranych próbek. Jednokrotnie pobrana próba jest próbą prostą. Próbą zmieszana jest zlewanie próbek prostych pobranych w jednym miejscu w odcinkach czasu lub w różnych miejscach. Istotnym czynnikiem błędnej analizy jest przetrzymanie próbek ścieków przeznaczonych do analizy. W wyniku działania mikroorganizmów aerobowych w przetrzymywanej próbce ścieków zachodzi mineralizacja związków organicznych, jako efekt działalności życiowej mikroorganizmów aerobowych i w wyniku opóźnionej analizy wyznaczona wartość wskaźnika nie określa prawdziwej zawartości związków organicznych rozpuszczonych w ścieku. Zatem wadliwe pobieranie próbek ścieków oraz ich przetrzymywanie przed analizą może dać błędną wartość wskaźnika *ChZT*, co powoduje zniekształcenie informacji o poprawności funkcjonowaniu oczyszczalni ścieków. Nawet szybka analiza próbek ścieków może dać błędny wynik, jeżeli w ściekach są substancje organiczne łatwo utleniające się. Wówczas istotnym wskaźnikiem jest natychmiastowe zapotrzebowanie tlenu (NTZ).

Wpływ czasu przetrzymania próbek ścieków na wartość wskaźnika *ChZT*

Z analizy danych pomiarowych zestawionych w tab. 1 wynika, że zmiany wartości wskaźnika *ChZT* od czasu opóźnienia analizy próbek mają jednakowy trend malejący niezależnie od początkowej wartości tego wskaźnika. Szybkość zmniejszenia wskaźnika *ChZT* zależy od początkowych wartości $ChZT_0$.

Opis analityczny wyników pomiarów doświadczalnych

Błąd popełniany przy określeniu wskaźnika *ChZT* w próbach ścieków zależy od czasu opóźnienia jego wyznaczenia oraz od stężenia substancji utleniających się chemicznie. Nie bez znaczenia jest również temperatura próbek. Dlatego przetrzymywanie próbek ścieków oraz ich analizę realizowano w niezmienniej temperaturze.

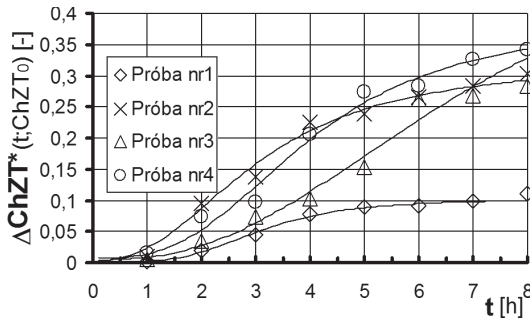
Zakładając, że w przedziałach czasu pomiędzy kolejnymi pomiarami nie zachodzą żadne niekontrolowane nieregularne zmiany, można punkty pomiarowe opisać ciągłą funkcją analityczną. Parametry opisu będą jedynie zależne funkcyjnie od początkowych wartości wskaźnika $ChZT_0$. Ponieważ dysponowano ograniczoną bazą danych przemysłowych, opis analityczny został zrealizowany tylko dla zawężonego zakresu czasu przetrzymywania próbek jak również dla ograniczonych wartości początkowych wskaźnika. Zatem zależność funkcyjną można przedstawić w następującej ogólnej postaci:

$$\frac{ChZT_0 - ChZT(t; ChZT_0)}{ChZT_0} \equiv \Delta ChZT^*(t; ChZT_0) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow ChZT^*(t; ChZT_0) = f(t; ChZT_0) \Rightarrow \quad (1)$$

$$\Rightarrow ChZT_{\%}(t; ChZT_0) = ChZT_0 \{ [1 - f(t; ChZT_0)] \} 100\%$$

Dane pomiarowe (Tab. 1) przeliczone zgodnie z zależnością (1) pokazano na rys. 1.



Rys. 1. Zmiana względnej wartości wskaźnika określającego chemiczne zapotrzebowanie tlenu w zależności od czasu przetrzymania prób ścieku (linie ciągłe opisuje równanie (3))

Przedstawione na rys. 1 obliczone punkty opisano analitycznie za pomocą następującej zależności:

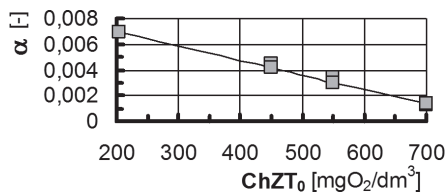
$$\Delta ChZT^*(t, ChZT_0) = \alpha (ChZT_0) + \frac{\beta (ChZT_0) - \alpha (ChZT_0)}{1 + \left[\frac{t}{\alpha (ChZT_0)} \right]^{\delta (ChZT_0)}} \quad (2)$$

Wartości liczbowe parametrów α, β, γ i δ dla czterech analizowanych próbek o różnej wartości początkowej $ChZT_0$ zestawiono w tab. 2.

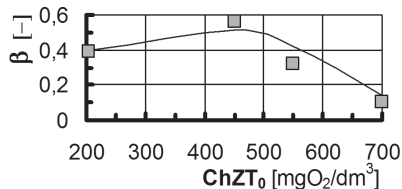
Tab. 2. Wartości stałych α, β, γ i δ w równaniu (2)

$ChZT_0$ [mgO ₂ /dm ³]	700	550	450	205
α [-]	0,00132	0,00345	0,00453	0,00694
β [-]	0,102	0,320	0,560	4,004
γ [h]	3,092	3,049	6,917	0,052
δ [-]	2,413	2,508	0,03	2,864

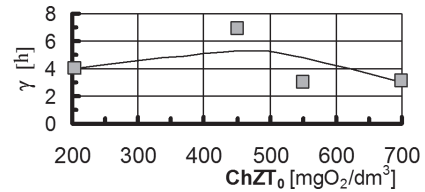
Zmienność wyznaczonych wartości parametrów równania (2) w funkcji wskaźnika $ChZT_0$ przedstawiono na rys. 2–5.



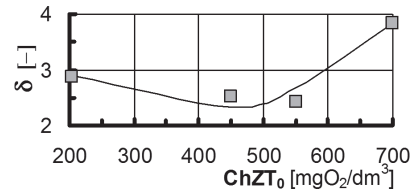
Rys. 2. Graficzne przedstawienie zmienności wartości α w funkcji $ChZT_0$



Rys. 3. Graficzne przedstawienie zmienności wartości β w funkcji $ChZT_0$



Rys. 4. Graficzne przedstawienie zmienności wartości γ w funkcji $ChZT_0$



Rys. 5. Graficzne przedstawienie zmienności wartości δ w funkcji $ChZT_0$

Uwzględniając w zależności (2) aproksymację funkcyjną stałych α (Rys. 2), β (Rys. 3), γ (Rys. 4) oraz δ (Rys. 5) otrzymano ogólną postać tego równania:

$$\left[1 - \frac{ChZT_{\%}(t;x)}{x 100\%} \right] = (0,0092 - 0,0000112x) + \frac{(-4 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0031x - 0,00721) - (0,0092 - 0,0000112x)}{1 + \left(\frac{t}{-3 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,025x - 0,1607} \right)^{(-1,68 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,0133x - 4,92)}} \quad (3)$$

gdzie: $x \equiv ChZT_0$

Powyższa zależność jest słuszna w zakresie wartości zmiennych:

$$ChZT_0 = [700 \div 205] \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]}$$

$$t = (1 \div 8) \text{ [h]}$$

Wyznaczony procentowy błąd względny absolutny aproksymacji wynosi $|\delta|_{\%} = 13\%$.

Wnioski

1. Przechowywanie próbek ścieków przeznaczonych do analizy powoduje błędną ocenę wskaźnika $ChZT$.
2. Proponowana w niniejszym opracowaniu zależność (3) pozwala wyznaczyć wartość błędu popełnianego przy wyznaczeniu wskaźnika $ChZT$ w przechowywanych próbkach ścieku.

LITERATURA

- [1] B. Cywiński, S. Gawla, E. Kempa, J. Kurbiel, H. Płoszyński: Oczyszczanie ścieków. I – Oczyszczanie mechaniczne i chemiczne. Arkady, Warszawa 1983.
- [2] J. Suszka, J. Zieliński: Urządzenia do natleniania ścieków. Arkady, Warszawa 1979.
- [3] A. M. Anielak: Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. WNT, Warszawa 2000.
- [4] B. Bartkiewicz: Oczyszczanie ścieków przemysłowych. WNT, Warszawa 2002.