

POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. JACEK PIEKARSKI

**OPRACOWANIE TECHNOLOGII OCZYSZCZANIA
ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH POCHODZĄCYCH
Z PRODUKCJI PŁYT WIÓROWYCH**

PROMOTOR:

prof. dr hab. inż. TADEUSZ PIECUCH

WARSZAWA 2000

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	4
2. PRZEGLĄD LITERATUROWY W ZAKRESIE STANU BADAŃ NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW POCHODZĄCYCH Z PRZETWÓRSTWA DREWNA	6
2.1. METODY MECHANICZNE.....	7
2.2. METODY BIOLOGICZNE.....	9
2.3. METODY CHEMICZNE	18
2.4. METODY TERMICZNE	23
2.5. METODY MIESZANE	24
2.6. RESUME.....	41
3. PROPOZYCJA UKŁADU TECHNOLOGICZNEGO PODCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW POPRODUKCYJNYCH POCHODZĄCYCH Z WYDZIAŁU MYJKI ZRĘBKÓW FABRYKI PRZETWÓRSTWA DREWNA POLSPAN-KRONOSPAN	42
4. WYBÓR MATEMATYCZNEJ METODY OPISU REZULTATÓW BADAŃ.....	44
4.1. APROKSYMACYJNA METODA PUNKTU CENTRALNEGO.....	45
4.2. TEST T-STUDENTA	48
4.3. CZYNNIKOWA ANALIZA WARIANCYJNA	52
4.3.1. <i>Klasyfikacja krzyżowa danych liczbowych</i>	52
4.3.2. <i>Zależność analizy wariancji od klasyfikacji danych liczbowych</i>	53
4.3.3. <i>Rodzaje źródeł zmienności</i>	54
4.3.4. <i>Tworzenie wzorów na liczby stopni swobody na podstawie źródeł zmienności</i>	54
4.3.5. <i>Metoda M wyznaczania sum kwadratów nS^2</i>	55
4.3.6. <i>Przekształcenia zmiennych losowych w analizie wariancji</i>	55
4.3.7. <i>Doświadczenia czynnikowe</i>	56
5. BADANIA WŁASNE PROCESOWE.....	57
5.1. BADANIA PROCESU KOAGULACJI.....	57
5.1.1. <i>Charakterystyka ścieku surowego poprodukcyjnego pochodzącego z Myjki Zrębków użytego do badań procesowych</i>	57
5.1.2. <i>Koagulacja wodorotlenkiem wapnia</i>	57
5.1.2.1. <i>Metodyka doświadczalnictwa</i>	57
5.1.2.2. <i>Opis i analiza wyników</i>	58
5.1.2.2.1. <i>Odczyn pH</i>	58
5.1.2.2.2. <i>Chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$</i>	64
5.1.2.2.3. <i>Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5</i>	69
5.1.2.2.4. <i>Zawiesina ogólna Z</i>	74
5.1.2.2.5. <i>Substancje rozpuszczone S_R</i>	79
5.1.2.2.6. <i>Sucha pozostałość S_p</i>	83
5.1.2.2.7. <i>Ekstrakt eterowy E_E</i>	88
5.1.2.2.8. <i>Ogólny węgiel organiczny OWO</i>	92
5.1.3. <i>Koagulacja siarczanem glinowym</i>	98
5.1.3.1. <i>Metodyka doświadczalnictwa</i>	98
5.1.3.2. <i>Opis i analiza wyników</i>	98
5.1.3.2.1. <i>Odczyn pH</i>	98
5.1.3.2.2. <i>Chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$</i>	106
5.1.3.2.3. <i>Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5</i>	112
5.1.3.2.4. <i>Zawiesina ogólna Z</i>	119
5.1.3.2.5. <i>Substancje rozpuszczone S_R</i>	125
5.1.3.2.6. <i>Sucha pozostałość S_p</i>	131
5.1.3.2.7. <i>Ekstrakt eterowy E_E</i>	137
5.1.3.2.8. <i>Ogólny węgiel organiczny OWO</i>	143
5.1.4. <i>Koagulacja chlorkiem żelazowym</i>	149
5.1.4.1. <i>Metodyka doświadczalnictwa</i>	149
5.1.4.2. <i>Opis i analiza wyników</i>	149
5.1.4.2.1. <i>Odczyn pH</i>	149
5.1.4.2.2. <i>Chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$</i>	157
5.1.4.2.3. <i>Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5</i>	163
5.1.4.2.4. <i>Zawiesina ogólna Z</i>	170

5.1.4.2.5.	Substancje rozpuszczone S_R	176
5.1.4.2.6.	Sucha pozostałość S_p	182
5.1.4.2.7.	Ekstrakt eterowy E_E	188
5.1.4.2.8.	Ogólny węgiel organiczny OWO.....	194
5.2.	BADANIA PROCESU SORPCJI.....	200
5.2.1.	<i>Metodyka doświadczeń</i>	200
5.2.2.	<i>Opis i analiza wyników</i>	202
5.2.2.1.	Odczyn pH.....	202
5.2.2.2.	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$	207
5.2.2.3.	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5	212
5.2.2.4.	Zawiesina ogólna Z	217
5.2.2.5.	Substancje rozpuszczone S_R	222
5.2.2.6.	Sucha pozostałość S_p	226
5.2.2.7.	Ekstrakt eterowy E_E	231
5.2.2.8.	Ogólny węgiel organiczny OWO.....	236
5.2.3.	<i>Badania spadku zdolności sorpcyjnej złoża</i>	241
5.2.3.1.	Metodyka doświadczeń.....	241
5.2.3.2.	Opis i analiza wyników.....	241
5.2.3.2.1.	Odczyn pH.....	241
5.2.3.2.2.	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$	243
5.2.3.2.3.	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5	245
5.2.3.2.4.	Zawiesina ogólna Z	246
5.2.3.2.5.	Substancje rozpuszczone S_R	248
5.2.3.2.6.	Sucha pozostałość S_p	249
5.2.3.2.7.	Ekstrakt eterowy E_E	251
5.2.3.2.8.	Ogólny węgiel organiczny OWO.....	253
5.3.	BADANIA PROCESU SEDYMENTACJI ODŚRODKOWEJ.....	255
5.3.1.	<i>Metodyka doświadczeń</i>	255
5.3.2.	<i>Opis i analiza wyników</i>	256
5.3.2.1.	Wilgotność osadu W	256
5.3.2.2.	Zagęszczenie fazy stałej β	265
5.4.	BADANIA PROCESU FILTRACJI CIŚNIENIOWEJ.....	274
5.4.1.	<i>Metodyka doświadczeń</i>	274
5.4.2.	<i>Opis i analiza wyników</i>	275
5.4.2.1.	Wilgotność osadu W	275
5.4.2.2.	Zagęszczenie fazy stałej β	280
5.5.	PORÓWNANIE REZULTATÓW ODWADNIANIA.....	285
5.5.1.	<i>Wilgotność osadu W</i>	285
5.5.2.	<i>Zagęszczenie fazy stałej β</i>	285
6.	KOMPLEKSOWY MODEL MATEMATYCZNY ANALITYCZNO-EMPIRYCZNY PRACY UKŁADU TECHNOLOGICZNEGO ORAZ PROGRAM KOMPUTEROWY DO PROJEKTOWANIA ORAZ SYMULACJI PRACY MODELU.....	287
5.1.	KOMPLEKSOWY ZAPIS MODELU MATEMATYCZNEGO ANALITYCZNO-EMPIRYCZNEGO.....	287
6.1.1.	<i>Koagulacja</i>	287
6.1.1.1.	Koagulacja wodorotlenkiem wapnia.....	287
6.1.1.2.	Koagulacja siarczanem glinowym.....	288
6.1.1.3.	Koagulacja chlorkiem żelazowym.....	288
6.1.2.	<i>Sorpcja</i>	289
6.2.1.1.	Spadek zdolności sorpcyjnej złoża.....	290
6.1.3.	<i>Sedymentacja odśrodkowa</i>	290
6.1.4.	<i>Filtracja ciśnieniowa</i>	291
6.2.	OPIS PROGRAMU KOMPUTEROWEGO.....	291
6.2.1.	<i>Instalacja programu</i>	291
6.2.2.	<i>Uruchomienie i korzystanie z programu</i>	292
7.	UKŁAD TECHNOLOGICZNY JAKO ZESTAW ZBIORCZY – URZĄDZENIE W SKALI UŁAMKOWO-TECHNICZNEJ ORAZ PRÓBA WERYFIKACJI MODELU MATEMATYCZNEGO UKŁADU TECHNOLOGICZNEGO.....	296
8.	PODSUMOWANIE PRACY – WNIOSKI OGÓLNE.....	305
9.	LITERATURA.....	306

. WSTĘP

Począwszy od roku 1994 Katedra Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej nawiązała współpracę z Przedsiębiorstwem Przemysłu Drzewnego Polspan-Kronospan w Szczecinku. Były to w zasadzie ekspertyzy dotyczące głównie oceny stanu dewastacji środowiska wynikające z funkcjonowania tej fabryki – przede wszystkim w zakresie wykonania analiz ścieków pochodzących bezpośrednio z produkcji a także analiz ścieków wypłukiwanych z hałdy wiórów i innych odpadów drzewnych znajdujących się na terenie fabryki [105, 106, 107, 108, 109, 110].

Rozpoczęcie powyższych - o stosunkowo niewielkim zakresie prac badawczych, stało się wprost inspiracją do podjęcia bardziej ambitnego zadania, a mianowicie realizacji badań procesowych nad możliwością podczyszczania tych ścieków w procesach fizykochemicznych i mechanicznych, które to procesy zestawione w układ technologiczny powinny dać konkretny, realny i wymierny w przypadku wdrożenia efekt dla szeroko rozumianej ochrony środowiska.

Przewód doktorski został otwarty na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej dnia 25.02.1997 r.

Podstawową tezą niniejszej pracy doktorskiej, którą chciano udowodnić było stwierdzenie:

ISTNIEJE MOŻLIWOŚĆ OCZYSZCZENIA ŚCIEKÓW POPRODUKCYJNYCH POCHODZĄCYCH Z WYDZIAŁU MYJKI ZRĘBKÓW FABRYKI PRZETWÓRSTWA DREWNA POLSPAN-KRONOSPAN W SZCZECINKU, W PROCESACH FIZYKOCHEMICZNYCH I MECHANICZNYCH ROZDZIAŁU FAZY STAŁEJ OD CIEKŁEJ, WEDŁUG ZAPROPONOWANEGO UKŁADU TECHNOLOGICZNEGO W SPOSÓB WYRAŹNY I ZBLIŻONY DO WARUNKÓW NORMATYWNYCH DLA WIĘKSZOŚCI PODSTAWOWYCH BADAANYCH W PRACY PARAMETRÓW, A BĘDĄCYCH TYPOWYMI WSKAŹNIKAMI ZANIECZYSZCZENIA ŚCIEKÓW I PRZYNAJMNIEJ W NIEKTÓRYCH Z BADANYCH PARAMETRÓW OSIĄGNIĘCIE WARTOŚCI NORMATYWNYCH.

Jak więc z powyższego sformułowania można zauważyć, niniejsza dysertacja ma w swych założeniach charakter użyteczny i jest pracą technologiczną. Oczywiście w miarę istniejących możliwości w trakcie prowadzenia badań procesowych podejmowano próby wyjaśnienia mechanizmów przyczynowo-skutkowych stwierdzonych zależności tam gdzie to było możliwe, posiłkując się w nawiązaniu tej analizy stanem badań literaturowych oraz na tyle możliwe, na ile pozwalała wiedza autora, który nie jest z wykształcenia chemikiem lecz inżynierem technologicznym. Biorąc powyższe pod uwagę, a więc technologiczny charakter tej dysertacji autor jako technolog metodyk procesowy, opracował model matematyczno-empiryczny zaproponowanego przez siebie w wyniku badań procesowych układu technologicznego. Autor, dla tego modelu matematycznego analityczno-empirycznego układu technologicznego - opracował następnie program komputerowy umożliwiający przeprowadzenie symulacji pracy takiego układu technologicznego. Program pracuje w środowisku Windows. Wersja instalacyjna opracowana została przy wykorzystaniu programu: InstallShield Express for Borland Delphi 4.0 Beta i znajduje się na płycie CD - stanowiącej integralną część opracowa-

nia niniejszej pracy doktorskiej. Pomoc kontekstowa do niniejszego programu wykonana została przy użyciu programu: Help & Manual wersji 2.2.1 i kompilowana programem: Help Workshop wersji 4.0 [1]. Wszystkie obliczenia dotyczące aproksymacji, a więc ustalenia formuły poszczególnych równań matematycznych analityczno-empirycznych tworzących ten model - wykonano bazując na programie Statistica w wersji 5.0 oraz Excel 97 [56].

Mając na uwadze technologiczny charakter pracy, zbudowano model mechaniczny w skali ułamkowo-technicznej urządzenia stanowiącego zestaw procesowy układu technologicznego opróbowanego w niniejszej pracy doktorskiej, a następnie przeprowadzono próby weryfikacji przydatności stworzonego modelu matematycznego analityczno-empirycznego tego układu technologicznego w oparciu o statystyczną ocenę powtarzalności i dokładności wyników, a więc ocenę różnic wyników badanych w pracy dla poszczególnych węzłów procesowych, gdzie dla parametrów zmiennych zależnych określających jakość tych węzłów, wyliczonych jako prognozowanie z modelowych równań matematycznych oraz tychże parametrów zmiennych zależnych jako wyników otrzymanych na podstawie badań. Tego typu modele matematyczne są stosowane w pracach badawczych [2, 38, 86, 87, 88, 109, 110].

W rezultacie przeprowadzonych jak wyżej badań, analizy wyników tych badań i obliczeń weryfikujących przydatność matematycznego modelu układu technologicznego, można przyjąć, że osiągnięto zadawalający rezultat zarówno jakości pracy układu technologicznego jak i możliwości stosowania modelu matematycznego układu do obliczeń projektowych z wystarczającą dokładnością według testu t-studenta przy poziomie istotności 95%.

Autor pragnie podziękować kierownictwu Przedsiębiorstwa Przemysłu Drzewnego Polspan-Kronospan w Szczecinku za umożliwienie poprowadzenia tego typu badań na ściekach poprodukcyjnych w długim, ponad trzyletnim okresie czasu – w tym pomoc organizacyjną i nadzór przy pobieraniu prób.

Niniejsza dysertacja otrzymała GRANT Komitetu Badań Naukowych nr 3 TO9B 074 15 – rok 1998/2000 w kwocie 20000 zł na cały temat.

2. PRZEGLĄD LITERATUROWY W ZAKRESIE STANU BADAŃ NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW POCHODZĄCYCH Z PRZETWÓRSTWA DREWNA

Zakłady przetwórstwa drewna w Polsce zlokalizowane są w większości nad małymi odbiornikami o przepływach miarodajnych. Wielkość odbiornika, nad którym umiejscowiony jest zakład jest istotna o tyle, że polskie ustawodawstwo w tej dziedzinie przewiduje określenie limitów dopuszczalnych ładunków zanieczyszczeń, jakie wytwórnia może odprowadzić ze swoimi ściekami, na podstawie rezerw chłonnych odbiornika. Stawia to w lepszej sytuacji zakłady położone nad dużymi i czystymi rzekami [64, 123].

Wody powierzchniowe w Polsce dzielą się pod względem czystości na trzy klasy. Charakterystyczne dla tych klas limity podstawowych wskaźników zanieczyszczenia przedstawiono w tabelicy 2.1 [128].

Tab. 2.1. Wybrane wartości normatywne odnośnie odprowadzania ścieków do rzek poszczególnych klas czystości oraz gruntu [128]

LP	WSKAŹNIK	JEDNOSTKA	WARTOŚĆ			
			I	II	III	GRUNT
1	Odczyn	-	6,5÷8,5	6,5÷9,0	6,0÷9,0	6,5÷9,0
2	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (Cr)	[mg O ₂ /dm ³]	25	70	100	150
3	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	[mg O ₂ /dm ³]	4	8	12	30
4	Zawiesina ogólna	[mg/dm ³]	20	30	50	50
5	Substancje rozpuszczone	[mg/dm ³]	500	1000	1200	2000
6	Sucha pozostałość	[mg/dm ³]	520	1030	1250	2050
7	Ekstrakt eterowy	[mg/dm ³]	5	10	15	30

Ścieki wprowadzone do wód powierzchniowych nie mogą, po wymieszaniu się z nimi, spowodować wzrostu zanieczyszczenia ponad normy przewidziane dla tej klasy czystości, do której dane wody są zaliczane [128].

Ogólnie rzecz biorąc, wymagania ustanowione przez władze wodne – stopniowo zaostrzane – nakazują obecnie przemysłowi przetwarzającemu drewno w Polsce 81 % redukcję zawiesiny powstającej w ściekach i 66 % redukcję substancji organicznych oznaczonych jako biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT₅ [94, 150, 155].

Niedotrzymanie ustalonych przez władze wodne limitów pociąga za sobą represje finansowe, proporcjonalne do rozmiarów stwierdzonych przekroczeń.

W przemyśle drzewnym zużywane są znaczne ilości wody. Szczególnie przy produkcji płyt pilśniowych metodą „mokrą” [79, 119, 120, 121, 122, 123, 125].

Dawniej wody zużyte podczas procesu produkcyjnego opuszczały zakład jako zanieczyszczone ścieki, które odprowadzone były bezpośrednio do odbiornika. Na skutek stosunkowo dużego zużycia wód, coraz bardziej uwidaczniał się kryzys wodny. Zagadnienia oszczędności wody i oczyszczania ścieków stały się

czynnikami wpływającymi na intensywność, swobodę i tempo produkcji [85, 121, 146, 149].

Woda zużywana do produkcji płyt wiórowych jest silnie zanieczyszczona substancjami wyplukanymi z rozwłóknionego surowca [162].

W wyniku podgrzewania w procesie defibracji odszczepiają się od składników drewna grupy acetylowe, a powstający w rezultacie tego kwas octowy zmienia środowisko na silnie kwaśne [123].

Powoduje to przyspieszenie hydrolitycznego rozpadu węglowodanów, przede wszystkim pentozanów, pektyn, a w dalszej kolejności i innych składników drewna, tj. heksozanów i celulozy oraz następuje niszczenie wiązań pomiędzy ligniną a węglowodanami i degradacja ligniny [123].

Rozpad hemiceluloz prowadzi do powstawania furfurołu, a przebiegające prawdopodobnie równolegle procesy oksydacyjne powodują powstawanie nowych grup karboksylowych, powodujących dalsze zakwaszanie środowiska defibracji, a końcowym produktem rozpadu może być pewna ilość związków lotnych [123].

Ponadto w skład ścieków wchodzi również pozostałości z klejów, smarów oraz z fekali [70, 119, 154].

Zawiesiny, koloidy i ogół związków organicznych wpływają szkodliwie na odbiorniki ścieków [4, 35].

Zawiesiny zamulają koryta rzek, duszą organizmy denne, powodują mętność wody, co utrudnia życie roślinom wodnym oraz osadzają się na powierzchni ciał organizmów żywych, co może powodować ich choroby i śmierć. Podobnie lecz na dłuższym odcinku rzeki działają koloidy [119].

Substancje organiczne stanowią pożywkę dla licznych mikroorganizmów, które rozwijają się bujnie w zanieczyszczonej wodzie, powodując ubytek tlenu, co może być przyczyną uduszenia organizmów wyższych. W przypadkach skrajnych, przy bardzo dużej zawartości tych związków w wodzie, może dojść do całkowitego zaniku tlenu. Następuje wtedy śmierć wszystkich organizmów oddychających tlenem, a więc także mikroorganizmów, które zanik ten spowodowały. Na ich miejscu rozwijają się beztlenowce. Produkty ich przemian życiowych są cuchnące, często trujące i silnie barwią wodę [119, 132].

W przemyśle drzewnym często stosuje się lokalne urządzenia oczyszczające ścieki. W podczyszczalniach lokalnych odzyskuje się cenne substancje [53].

Ogólnie do metod oczyszczania ścieków pochodzących z przetwórstwa drewna można zaliczyć [53, 120, 121]:

- metodę mechaniczną,
- metodę chemiczną,
- metodę biologiczną,
- metodą termiczną,
- metodę mieszaną.

Jeżeli uzyskuje się wysoki stopień oczyszczania, ścieki mogą być powtórnie wykorzystane [53, 161].

2.1. Metody mechaniczne

Są one tradycyjnym pierwszym stopniem oczyszczania ścieków, używanymi głównie do usuwania zawiesiny. Metody mechaniczne realizowane są głównie przez [90, 120, 121, 123]:

- sedymentacyjne wyławiacze włókien (odwłókniacze),
- filtracyjne wyławiacze włókien (filtry),
- osadniki.

Do separacji włókien zawartych w odcieku z zagęszczarek używa się sedymentacyjnych wyławiaczy włókien (odwłókniaczy) [55, 121].

Zasada działania tego urządzenia opiera się między innymi na tym, że włókna nasycone wodą mają gęstość większą niż woda, dlatego opadają na dno naczynia - ulegają sedymentacji. Jednak część ścieków poprodukcyjnych nie powinno doprowadzać się do wyławiaczy. Są to [121]:

- odpływ z płukania surowca, gdyż zawiera dużo części mineralnych, które zniszczyłyby tarcze defibratorów i rafinatorów oraz piły formatówek,
- odpływ z rury korka defibratorów, gdyż zawiera dużo koloidów, które uszczelniłyby warstwę filtracyjną i ponadto zawarte w nim trociny, drzazgi i odłamki kory powodowałyby plamy na płytach,
- odpływ spod pras, ponieważ zawiera smoły, które nadałyby nieprzyjemną barwę płytom,
- woda ze zmywania hal fabrycznych, zawierająca trociny, części metalowe i piasek,
- ścieki fekalne.

Obecnie najczęściej wszystkie wymienione odpływy wraz z cieczą odwłóknioną na wyławiaczach odprowadza się do kanalizacji jako ścieki poprodukcyjne.

Włókna drzewne można również oddzielić od cieczy przez ich odsączenie. Urządzenia działające na tej zasadzie nazywamy filtracyjnymi wyławiaczami włókien lub filtrami (filtry Waco lub FL-24) [120, 121].

Zasada ich działania polega na tym, że do zbiornika wstawia się ściankę filtrującą przegradzającą zbiornik na dwie części. Do jednej części doprowadza się mieszaninę wody i włókien, z drugiej natomiast odprowadza się filtrat. Różnica poziomów wody w obu częściach powoduje filtrację poprzez przegrodę. Przegrodą jest warstwa włókien używanych do produkcji. Włókna przegrody wraz z wyłapanymi włóknami zawraca się do obiegu [120, 121].

Na zasadzie sedymentacji działają również osadniki. Przepływ przez osadniki może mieć kierunek poziomy lub pionowy [90, 115, 120, 121, 123].

Osadniki o przepływie poziomym budowane są bezpośrednio w nieprzepuszczalnym gruncie. Wykorzystuje się okładziny betonowe, które zapewniają nieprzepuszczalność w gruncie przesiąkliwym. Konstruowane są w postaci prostokątnych zagłębień terenowych o płaskim – zwykle pochyłym dnie. Przy krótszym boku od głębszej strony znajduje się wlot, który rozdziela ścieki równomiernie na całą powierzchnię. Ścieki płyną przez osadnik i w tym czasie zawiesziny opadają na dno. Deski zanurzone nieco pod powierzchnią ścieków (tzw. nurnikowe) zatrzymują zawiesziny pływające. Poziomy próg umieszczony naprzeciw dopływu zapewnia równomierny dopływ ścieków, które przelewają się przez jego górną krawędź do koryta odprowadzającego. Osady mieszczą się w przestrzeni powstałej przez obniżenie dna osadnika. Osady następnie usuwa się na poletka, o dnie płaskim i przesiąkliwym, zwykle drenowane, zaopatrzone w urządzenia do usuwania osadów.

Osadniki o przepływie pionowym znajdują się we wszystkich zakładach zajmujących się przetwórstwem drewna i pracują na tej samej zasadzie co odwłókniacze sedymentacyjne. Podobna jest też ich budowa. W zależności od warunków terenowych bywają budowane jako podpoziomowe lub nadpoziomowe. Osadniki zagłębione w gruncie mają doprowadzenie ścieków – grawitacyjne, a usuwanie osadów wymuszone pompą. Do osadników wybudowanych nadpoziomowo ścieki trzeba pompować. Usuwanie osadów odbywa się tu sukcesywnie. Świeże nie zgniłe, równomiernie odprowadzone osady mogą być zawracane do

produkcji. Pośrednim typem osadnika między poziomym i pionowym jest osadnik Dorra [116, 115, 120, 121, 123].

Osadniki pracują pewniej i taniej niż filtry. Stopień oczyszczenia jest nieco mniejszy, lecz znacznie bardziej równomierny. Celowe jest stosowanie ich zamiast filtrów lub po filtrach, dla usunięcia tych zawiesin, które je ominęły [121].

2.2. Metody biologiczne

W opinii wielu autorów między innymi [8, 15, 17, 21, 22, 41, 43, 123] metody biologiczne powinny być stosowane wtedy, gdy konieczne jest zmniejszenie zawartości związków organicznych dominujących w ściekach z przetwórstwa drewna. Metoda ta dotyczy między innymi usuwania aldehydu mrówkowego (CH_2O). Ogólnie polega na uintensywnieniu, kierowaniu oraz poddaniu kontroli procesów przebiegających w naturze.

Uintensywnienie uzyskuje się przez zapewnienie wilgoci, natlenienia, odpowiedniej temperatury środowiska oraz składu i odczynu ścieków, najodpowiedniejszych do życia mikroorganizmów [123].

Kierowanie polega na wyhodowaniu i utrzymaniu takiego składu i takiej ilości mikroorganizmów, przy których rozkład ścieków będzie przebiegać intensywniej.

W przemyśle drzewnym, sprawdzily się między innymi metody [8, 134, 43, 75, 76, 77, 78]:

- tlenowa metoda osadu czynnego,
- beztlenowa fermentacji gnilnej metanowej,
- oparta na błonie biologicznej - reaktora z ruchomym złożem,
- rolniczej oczyszczalni ścieków (zalewania szerokoprzestrzennego).

Ogólnie metoda osadu czynnego jest to przyspieszony proces przebiegający w naturze w zanieczyszczonych rzekach. Ścieki zasila się związkami nawozowymi, po czym stykają się one z wyhodowanymi zespołami drobnoustrojów i intensywnie doprowadzonym powietrzem. Drobnoustroje w tych warunkach rozmnażają się szybko, tworząc galaretowate, kłaczkowate kolonie, tzw. osad czynny. Ścieki wraz z obfitą zawiesiną tych kłaczków przepływają do osadników, gdzie ciecz oddziela się od osadu. Kłaczki zabierają ze sobą znaczną część koloidów. Część osadu wraca do komór, część przekazuje się do unieszkodliwienia. Sklarowana ciecz odpływa do odbiornika [68, 121].

W 1975 roku Sawiniak i Sikora [134] wskazali na możliwość oczyszczania podobnego typu ścieków jak w badaniach Jankowskiej [53] zawierających w swym składzie między innymi formaldehyd - metodą osadu czynnego.

W doświadczeniach użyto ścieki zawierające formaldehyd i metanol, ścieki z produkcji ftalanów, oraz ścieki będące ich mieszaniną [134].

Pierwszy rodzaj ścieków sporządzono z roztworów formaldehydu i metanolu w wodzie wodociągowej. Roztwory te odpowiadały rzeczywistym ściekom powstającym przy produkcji metanolu [134].

Proces oczyszczenia polegał na tłoczeniu ścieków ze zbiornika do komory napowietrzania, gdzie użyto wirnik powierzchniowy. Z komory aeracji ścieki oczyszczone razem z osadem przepływały grawitacyjnie do osadnika, a po sklarowaniu do kanalizacji. Część zagęszczonego osadu zwracano pompą do komory napowietrzania, zaś nadmiar osadu usuwano okresowo raz na dobę. Zawartość osadu w komorze napowietrzania wynosiła średnio $3,00 \text{ g/dm}^3$ [134].

Na wstępie autorzy [134] adaptowali osad czynny do ścieków zawierających około 200 mg metanolu oraz 100 mg formaldehydu/ dm^3 . Następnie stosowali

różne stężenia ścieków, skończywszy na 400 mg metanolu/dm³ i 150 mg formaldehydu/dm³. Uzyskane wyniki doświadczeń wskazywały, że w ciągu pierwszych 12 h napowietrzania zachodziło zmniejszenie zawartości związków organicznych w ściekach. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr} obniżyło się poniżej wartości dopuszczalnej odnośnie ścieków odprowadzanych do gruntu, tzn. spadło poniżej 150 mg O₂/dm³ i wyniosło ostatecznie 133 mg O₂/dm³. Przedłużenie czasu napowietrzania do 24 h dużo nie zwiększyło stopnia oczyszczenia ścieków. W związku z tym opierając się na wynikach badań do dalszych badań przyjęto czas zatrzymania ścieków równy 12 godzin – tabela 2.2.

W trakcie tych badań Sawiniak i Sikora [134] zauważyli, że wyraźnie obniża się stopień oczyszczenia ścieków przy zawartości formaldehydu w ściekach surowych powyżej 200 mg/dm³ lub przy stężeniach metanolu większych niż 500 mg/dm³. Przekroczenie granicznych stężeń powoduje również pogorszenie właściwości sedimentacyjnych osadu czynnego ze względu na daleko posuniętą dyspersję kłaczków [134, 165].

Tab. 2.2. Przebieg oczyszczania ścieków zawierających formaldehyd i metanol metodą osadu czynnego (czas zatrzymania 12 h) [134]

STĘŻENIE		ChZT _{Cr}		USUNIĘCIE
METANOL	FORMALDEHYD	DOPLÝW	ODPLÝW	ChZT _{Cr}
[mg/dm ³]		[mg O ₂ /dm ³]		[%]
400	150	624	88	85,9
		615	84	91,6
	200	656	71	89,1
		664	91	86,3
300	300	680	138	79,7
		894	239	73,2
500	250	785	220	71,7
		880	234	73,4
300	150	924	215	76,7
		504	160	68,2
512		80	84,3	
400		662	84	87,3
		655	55	91,6
500		200	671	74
	738		117	84,3
	754	149	80,2	
	826	149	82,0	
		818	197	75,9

Generalnie wyniki badań wskazują na możliwość skutecznego oczyszczania ścieków zawierających do 150 mg formaldehydu/dm³ i 400 mg metanolu/dm³. Przy takim składzie ścieków autorzy uzyskali 90 % obniżenie zawartości związków organicznych w ściekach biologicznie oczyszczonych [134].

W wyniku oczyszczania ścieków metodami tlenowymi, między innymi zaproponowanymi przez Sawiniaka i Sikorę [134] powstaje duża ilość bardzo kłopotliwych osadów (40 + 70 % usuniętego ładunku zanieczyszczeń organicznych) oraz dwutlenku węgla CO₂.

Jak pisze Siedlecka [136] w skład ścieków z przemysłu celulozowo-papierniczego wchodzi głównie rozpuszczone związki organiczne jak pochodne ligniny, kwasy i mydła żywiczne oraz połączenia siarki, jak siarczany, siarczki, tioetery, merkaptany [39, 44, 49, 61, 62, 138, 145, 164].

Ścieki z przemysłu celulozowo-papierniczego podobnie jak ścieki poprodukcyjne pochodzące z produkcji płyt wiórowych [75, 76, 78] zawierają znaczne ilości substancji trudno biodegradowalnych, w związku z tym według Siedleckiej klasyczne metody oczyszczania biologicznego ścieków nie dają zadowalających efektów [33, 34].

Siedlecka i zespół badanie efektywności oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych przeprowadzili w reaktorach z ruchomym złożem biologicznym [136]. Błona biologiczna w tych reaktorach rozwija się na małych plastikowych elementach swobodnie unoszących się w masie ścieków. Proces można prowadzić w warunkach tlenowych, niedotlenienia lub beztlenowych. W zależności od warunków przebiegu procesu, ruchome złożo jest mieszane przez napowietrzanie lub przez mieszadło mechaniczne. Plastikowe elementy mają kształt cylindrów o średnicy od 10 do 50 mm [39, 18]. Wewnątrz cylindra znajdują się wypustki. Rozmiary i budowa kształtek decydują o powierzchni dostępnej dla mikroorganizmów. Powierzchnia kształtek może wynosić od 100 do 400 m²/m³ elementów. Kształtki są wykonane z polietylenu o gęstości 0,92÷0,96 g/cm³, co daje łatwość utrzymania ich w ciągłym ruchu w wodzie [136]. Błona biologiczna na kształtkach powstaje z narastających mikroorganizmów i stale podlega procesowi odrywania. Powoduje to, że w bioreaktorze poza błoną biologiczną przytwierdzoną do kształtek, znajduje się zawiesina wolnoptywających mikroorganizmów. Zawartość błony biologicznej w bioreaktorze można regulować poprzez zmianę stopnia wypełnienia reaktora kształtkami. Maksymalny stopień wypełnienia kształtkami to 70 % (stosunek objętości elementów plastikowych do objętości pustego reaktora) [130].

Reaktory z ruchomym złożem biologicznym wykazują szereg zalet w stosunku do powszechnie stosowanych klasycznych metod oczyszczania biologicznego [131]:

- ilość mikroorganizmów w reaktorze jest od 2 do 4 razy większa w 1 m³ reaktora w porównaniu z tradycyjnymi technologiami biologicznymi,
- objętość reaktora jest kilkakrotnie mniejsza w porównaniu z konwencjonalnymi rozwiązaniami z osadem czynnym,
- nie istnieje problem zasklepienia się złoża nadmierną błoną biologiczną, występujący często w tradycyjnych technologiach złoża biologicznego.

Tab. 2.3. Parametry reaktora z ruchomym złożem biologicznym w skali pilotowej [136]

PARAMETR	WIELKOŚĆ	JEDNOSTKA
Długość	1100	[mm]
Szerokość	950	[mm]
Wysokość	900	[mm]
Wysokość lustra ścieków	700	[mm]
Efektywna objętość zbiornika	0,73	[m ³]
Objętość kształtek	0,3	[m ³]
Ilość kształtek	4200	[szt.]
Stopień wypełnienia reaktora kształtkami	40	[%]

Do przeprowadzenia badań w skali pilotowej zbudowano instalację, w skład której wchodzi zbiornik w kształcie sześciangu z tworzywa sztucznego o pojemności $0,94 \text{ m}^3$ oraz system napowietrzania ścieków. Parametry zbiornika zamieszczono w tabeli 2.3 [136].

Zbiornik wyposażono w system napowietrzania drobnopęcherzykowego składający się z dwóch membranowych dyfuzorów talerzowych. Ilość powietrza doprowadzanego do reaktora wynosiła $10\div 12 \text{ m}^3/\text{h}$. W zbiorniku umieszczono elementy plastikowe w kształcie walca o średnicy 44 mm i wysokości 36 mm (kształtki). Stopień wypełnienia zbiornika kształtkami wynosił 40 % (w stosunku do efektywnej objętości zbiornika). W zbiorniku znajdowało się 4200 sztuk kształtek. Zbiornik pracował w systemie przepływowym.

Do reaktora wypełnionego kształtkami doprowadzano mieszaninę ścieków: pokorowalniczych, pocelulozowych oraz z regeneracji chemikaliów. Natężenie przepływu ścieków było regulowane za pomocą zaworu kulowego umocowanego na węźle doprowadzającym ścieki. Ze względu na niewielką ilość związków azotu i fosforu w ściekach surowych do reaktora dodawano pożywki w postaci mocznika i fosforanu amonu. Ilość dodawanej pożywki była uzależniona od dopływającego do reaktora ładunku związków organicznych i wynosiła $\text{ChZT:N:P}=100:2,2:0,41$.

Efektywność oczyszczania ścieków badano przez cztery miesiące stosując następujące warunki pracy bioreaktora [136]:

- natężenie przepływu ścieków $0,25 \text{ m}^3/\text{h}$, czas zatrzymania 3,0 h (wariant I);
- natężenie przepływu ścieków $0,50 \text{ m}^3/\text{h}$, czas zatrzymania 1,5 h (wariant II);
- natężenie przepływu ścieków $0,50 \text{ m}^3/\text{h}$, czas zatrzymania 1,5 h, wspomaganie oczyszczania ścieków preparatem biologicznym DBC Plus firmy BioArcus (wariant III).

Preparat dodawano do bioreaktora przez 10 dni w celu zaszczepienia błony biologicznej bakteriami wyspecjalizowanymi w usuwaniu trudno rozkładalnych zanieczyszczeń znajdujących się w ściekach papierniczo-celulozowych, takich jak: celuloza, ligniny, żywice drzewne itp. Dodatkowymi składnikami były substancje pożywkowe umożliwiające szybki wzrost mikroorganizmów w procesie namnażania [136].

Zarówno w ściekach surowych jak i oczyszczonych badano następujące parametry [24, 136]:

- temperaturę,
- odczyn pH,
- chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr} w ściekach sączonych oraz niesączonych. Oznaczanie ChZT_{Cr} w ściekach sączonych ($\text{ChZT}_{(\text{s})}$) miało na celu określenie ilości związków organicznych łatwo rozkładalnych biologicznie [81],
- zawiesinę ogólną.

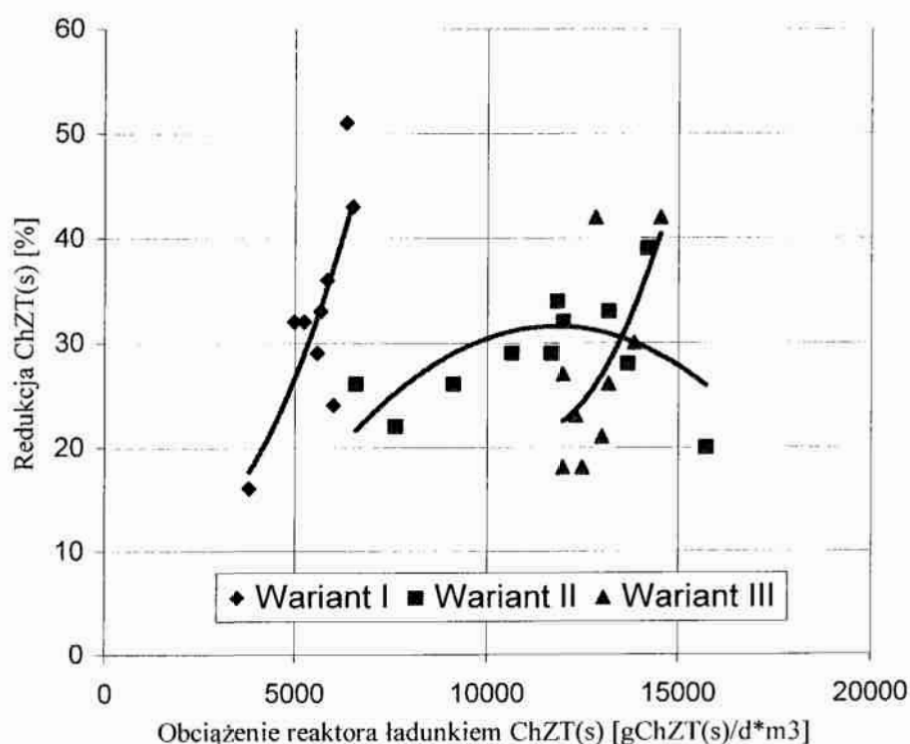
Zawartość błony biologicznej przytwierdzonej do kształtek oraz unoszonej w zbiorniku analizowano poprzez oznaczenie zawiesiny ogólnej. Przy ocenie ilości błony biologicznej uwzględniono zawiesinę ogólną dopływającą wraz ze ściekami surowymi [136].

Jak pisze Siedlecka jakość ścieków odprowadzanych z reaktora we wszystkich wariantach była zbliżona, redukcja związków organicznych oznaczonych jako $\text{ChZT}_{(\text{s})}$ wynosiła odpowiednio 33 %, 28 % i 27 %. W wariantcie I (czas zatrzymania 3 h) średni ładunek $\text{ChZT}_{(\text{s})}$ dopływający do reaktora w ciągu doby był ponad dwukrotnie niższy od ładunku niesionego ze ściekami w wariantcie II i III (czas zatrzymania 1,5 h) [136].

Ścieki surowe dopływające na instalację charakteryzowały się zmiennością temperatury, odczynu pH oraz $ChZT_{(s)}$. Przez kilka dni do reaktora wprowadzono ścieki ze zrzutu awaryjnego charakteryzujące się bardzo wysokim ładunkiem $ChZT_{(s)}$ (wariant II). Zaobserwowano, że skuteczność oczyszczania biologicznego gwałtownie spadała, gdy jakość ścieków surowych ulegała znacznym wahaniom. Według Siedleckiej szczególnie niebezpieczne były gwałtowne zmiany pH i temperatury w dopływających ściekach.

Podczas prowadzenia eksperymentu zakłócenia pracy reaktora zaobserwowano dwukrotnie [136]:

- Wariant I - wartość temperatury w ściekach surowych wzrosła z $33^{\circ}C$ do $41^{\circ}C$ i utrzymywała się na tym poziomie przez następnych osiem dni. Początkowo układ zareagował na tę zmianę spadkiem redukcji $ChZT_{(s)}$ do 16 %. Po trzech dniach układ powrócił do stanu wyjściowego. Mikroorganizmy wchodzące w skład błony biologicznej dostosowały się do nowych warunków termicznych, ale niezbędny był okres adaptacji.
- Wariant II - do reaktora dopłynęły ścieki o znacznie wyższym ładunku $ChZT_{(s)}$ niż ładunek doprowadzany przez poprzednie dwadzieścia dni prowadzenia eksperymentu. Ścieki charakteryzowały się również wysokim pH równym 10,1. Ilość związków organicznych w odpływie była niemal równa ilości w dopływie, redukcja $ChZT_{(s)}$ wynosiła 3 %. Optymalny zakres odczynu dla mikrofauny błony biologicznej wynoszący $6,0-9,0$ [21] został przekroczony co wyraźnie odbiło się na kondycji mikroorganizmów. Po tygodniu, gdy parametry fizykochemiczne ścieków surowych ustaliły się, układ powoli wrócił do równowagi i redukcja $ChZT_{(s)}$ znowu wynosiła około 30 %.



Rys. 2.1. Redukcja $ChZT$ w zależności od obciążenia reaktora ładunkiem $ChZT$ [136]

Na wykresie - rysunek 2.1 Siedlecka przedstawiła zależność redukcji parametru $ChZT_{(s)}$ od wielkości obciążenia reaktora ładunkiem zanieczyszczeń orga-

nicznych oznaczonych jako $\text{ChZT}_{(s)}$. Istnieje tendencja do wzrostu redukcji zanieczyszczeń wraz ze wzrostem obciążenia reaktora, jednak dla poszczególnych wariantów jest ona inna. W wariacie I można zaobserwować znaczny wzrost redukcji $\text{ChZT}_{(s)}$ od 16 % do 43 %, dla obciążenie ładunkiem reaktora w przedziale od 3800 g $\text{ChZT}_{(s)}/\text{m}^3\text{d}$ do 6500 g $\text{ChZT}_{(s)}/\text{m}^3\text{d}$. W przypadku wariantu II i III obciążenie ładunkiem było znacznie wyższe i wynosiło 6582÷14535 g $\text{ChZT}_{(s)}/\text{m}^3\text{d}$, związane było to z krótszym czasem zatrzymania ścieków w reaktorze [136].

W wariacie II redukcja zanieczyszczeń $\text{ChZT}_{(s)}$ wzrastała od 15 % do 32 %, gdy obciążenie ładunkiem wynosiło od 6592 do 12000 g $\text{ChZT}_{(s)}/\text{m}^3\text{d}$, a dla większych obciążeń, wykazywała tendencję malejącą. W wariacie III redukcja rosła od 18 do 42 % wraz ze wzrostem obciążenia. Gdy obciążenie reaktora ładunkiem wynosiło od 6592 do 13859 g $\text{ChZT}_{(s)}/\text{m}^3\text{d}$ redukcja dla wariantu II była wyższa niż dla wariantu III, ale powyżej tego obciążenia lepsze rezultaty uzyskano w wariacie III.

Stosując parametry pracy reaktora zakładane w wariacie I można uzyskać dobre rezultaty przy niskim obciążeniu ładunkiem reaktora, z kolei warunki w jakich pracował reaktor w wariacie III daje lepsze rezultaty dla wysokich obciążeń.

Podsumowując, Siedlecka stwierdziła, że zastosowanie reaktora z ruchomym złożem biologicznym oraz wspomaganie jego pracy biopreparatami daje dobre efekty we wstępnym oczyszczaniu biologicznym ścieków celulozowo-papierniczych. Redukcja zanieczyszczeń organicznych oznaczonych jako $\text{ChZT}_{(s)}$ utrzymuje się na poziomie 30 %. Z badań wynika, że optymalny czas zatrzymania ścieków w reaktorze wynosi 1,5 godziny. Nagły wzrost odczynu pH powyżej 9 jak i temperatury do 40°C ścieków powoduje tylko krótkotrwały spadek aktywności błony biologicznej, która szybko adaptuje się do nowych warunków.

Innym sposobem redukcji ładunku zanieczyszczeń jest metoda fermentacji metanowej [9], która może być stosowana do bardzo stężonych ścieków o wartości biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 około 10000 mg O_2/dm^3 . Ścieki ogólnie zasila się związkami nawozowymi i w ogrzewanych komorach bez dostępu powietrza, poddaje się je działaniu beztlenowców. Należy utrzymać takie zespoły mikroorganizmów, które żyją w środowisku alkalicznym. Produkują one głównie metan, tlenek węgla i dwutlenek węgla. Wytwarzający się palny gaz służy do ogrzewania komór fermentacyjnych, a jego nadmiar jest zbywany, co częściowo opłaca koszty oczyszczania [121].

Fermentację metanową do oczyszczania ścieków zawierających w swym składzie podobnie jak ścieki z produkcji płyt wiórowych - formaldehyd zaproponowali w 1988 roku Gembala i Oleszczyk [43].

Ścieki pochodziły z produkcji DMT (dimetylotereftalanu) i były stosunkowo kwaśne. Charakteryzowały się ponadto bardzo dużym stężeniem związków organicznych wyrażonym wskaźnikiem tlenowym jakim jest chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr} – tabela 2.4. Temperatura odprowadzanych ścieków wynosiła około 50°C [43].

Ścieki surowe jak podaje Gembala i Oleszczyk są prawie zupełnie pozbawione substancji pożywkowych, tzn. związków azotu i fosforu. Ponadto w ściekach tych występuje: aldehyd octowy, kwas mrówkowy, kwas octowy, mrówczan metylu oraz octan metylu [43]. Pożądane zdaniem autorów dla proponowanej technologii są wszystkie wyżej wymienione związki za wyjątkiem aldehydu mrówkowego wspólnego badanym ściekom jak i ściekom poprodukcyjnym pochodzącym z produkcji płyt wiórowych, który to w odpowiednio dużym stężeniu jest toksyczny dla bakterii [84].

Tab. 2.4. Charakterystyka surowych ścieków pochodzących z Wydziału DMT [43]

WSKAŹNIK	JEDNOSTKA	NR PRÓBY				
		1	2	3	4	5
Odczyn pH	[-]	4.4	3.1	6.8	2.9	2.2
ChZT _{Cr}	[mg O ₂ /dm ³]	33300	62660	38000	36260	85100
Kwasowość	[mval/dm ³]	254	500	605	-	-
Azot ogólny	[mg N _{og} /dm ³]	11,0	9,8	n.w. ^(*)	n.w. ^(*)	-
Fosforany	[mg PO ₄ /dm ³]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Formaldehyd	[mg/dm ³]	23100	1760	-	3300	1260
Metanol	[mg/dm ³]	2250	10560	12000	1600	22000
Glikol	[mg/dm ³]	6808	3600	-	1330	-

(*) n.w. - nie wykryto

Na początku procesu unieszkodliwiania ścieków z Wydziału DMT zastosowano neutralizację węglanem sodowym do odczynu pH około 7. Następnie stwierdzono, że na skutek obecności w ściekach surowych znacznej ilości formaldehydu próby fermentacji metanowej przebiegały bardzo wolno i w związku z tym konieczna okazała się jego likwidacja [43]. Do usunięcia aldehydu mrówkowego zastosowano wapno. Po wapnowaniu ścieków powstają produkty przejściowe typu HOCH₂O•Ca(OH)₂. W ten sposób związany formaldehyd nie jest toksyczny, a poza tym jest częściowo usuwany ze ścieków wraz z sedymentującymi osadami. Osady powstają w ilości od 2 % do 6 % objętości początkowej ilości ścieków, zależnie od zastosowanej dawki wapna, tj. od początkowego stężenia formaldehydu w ściekach surowych [43].

Jak twierdzą Gembala i Oleszczyk, należy zwrócić uwagę, że skuteczność usuwania formaldehydu zależy w bardzo dużym stopniu od temperatury. Stwierdzono znaczne różnice między efektem oczyszczania oraz ilością użytego Ca(OH)₂ w temperaturze od 50°C do 60°C i w temperaturze od 20°C do 30°C. W wyższych temperaturach tzn. przy około 50°C formaldehyd usunięto całkowicie po 1 h, a w niskich temperaturach przy około 20°C po mniej więcej 72 h.

Tab. 2.5. Wyniki oczyszczania ścieków pochodzących z produkcji DMT metodą fermentacji metanowej; ChZT_{Cr} w ściekach surowych: I część badań - 33.30 kg O₂/dm³, II część badań - 62.66 kg O₂/dm³ [43]

WSKAŹNIK	JEDNOSTKA	WYNIKI DLA KOLEJNYCH KOMÓR FERMENTACYJNYCH							
		2	4	6	8	10	20	30	
Czas retencji	[doby]								
Obciążenie komory ładunkiem ChZT _{Cr}	[kg O ₂ /m ³ na dobę]								
		I	16,6	8,3	5,5	4,2	3,3	1,7	-
		II	31,3	15,7	10,5	7,8	6,3	3,1	2,1
Zmniejszenie ChZT	[%]								
		I	72	77	79	91	92	89	-
		II	60	69	59	90	93	94	95
Zmniejszenie zawartości metanolu	[%]								
		I	99	99	99	99	99	99	99
		II	90	97	95	99	99	99	99

Wszystkie zawarte w ściekach związki organiczne, poza formaldehydem (który w tym stężeniu jest toksyczny dla bakterii), są dobrymi substratami dla bakterii metanowych. Przeprowadzone badania przez Gembalę i Oleszczyka potwierdziły tezę, że ścieki o takim składzie chemicznym można bardzo łatwo oczyszczać w drodze fermentacji metanowej – tabela 2.5. Już wtedy, gdy czas retencji wynosi dwie doby jest możliwe zmniejszenie badanego wskaźnika zmiennego wynikowego tj. chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ o 60 %, a zawartości metanolu o 90 %. Wskaźnik chemicznego zapotrzebowania tlenu zmniejszył się jeszcze bardziej wraz z wydłużeniem czasu retencji do 8 dni [43].

Ścieki pochodzące z produkcji DMT po fermentacji należy kierować do oczyszczalni biologicznej w celu ostatecznego oczyszczenia. Zastosowanie metody fermentacji metanowej do podczyszczania takich ścieków zdaniem Gembali i Oleszczyka zmniejsza obciążenie oczyszczalni biologicznej (osad czynny) ładunkiem organicznym o blisko 30 % [43].

W 1990 roku Apolinarski [8] przeprowadził badania porównawcze, między innymi sposobów proponowanych przez Sawiniaka i Sikorę [134] oraz Gembalę i Oleszczyka, tzn. przebadał biologiczne oczyszczenie ścieków z produkcji płyt wiórowych laminowanych w warunkach tlenowych (osad czynny) oraz beztlenowych (komora fermentacyjna) [43].

Badania procesu biologicznego oczyszczania ścieków, zarówno w warunkach tlenowych jak i beztlenowych, prowadzone były przez zespół Apolinarskiego w sposób ciągły przez okres trzech i pół miesiąca. Na początku doświadczenia przyzwyczajano osad czynny i mikroorganizmy w osadzie beztlenowym do niewielkich dawek formaldehydu dodawanych do ścieków bytowo-gospodarczych zasilających układ. Następnie układy doświadczałne zasilano mieszaniną ścieków bytowo-gospodarczych i ścieków poprodukcyjnych pochodzących z Zakładu Wytwarzania Płyt Wiórowych Laminowanych [8].

Proces fermentacji metanowej charakteryzował się mniejszą odpornością na wzrost zawartości formaldehydu i dlatego udział ścieków poprodukcyjnych wahał się od 1 % do 5 % całkowitej ilości ścieków. W przypadku osadu czynnego udział ścieków w mieszaninie wynosił od 1 % do 20 % całkowitej ilości ścieków [8].

Ścieki poprodukcyjne powstające w kilku działach Zakładu Produkcji Płyt Wiórowych Laminowanych charakteryzowały się znacznym stężeniem wyrażonym przez takie wskaźniki jak; chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$, biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 , utlenialność czy też zawartość zawiesin. Wyniki badań zamieszczono w tabeli 2.6 [8].

Ścieki powstające w poszczególnych działach produkcyjnych, a także mieszanina tych ścieków, miały wiele wspólnych cech. Odczyn pH tych ścieków zbliżony był do obojętnego, barwa była szaro-biała lub mleczno-biała. We wszystkich grupach ścieków występowała znaczna zawartość formaldehydu, dla mieszaniny ścieków wynosząca 2000+2600 mg/dm³ oraz znaczna zawartość związków azotu, dochodząca do 2000 mg/dm³ [8].

Ścieki poprodukcyjne, ze względu na znacznie podwyższone wskaźniki zanieczyszczeń, nie mogą być odprowadzane do wstępnego oczyszczania w kanalizacji miejskiej. Dla zakładu zaproponowano koncepcję technologiczną, polegającą podobnie jak w pracy Herkelmana [50], na wymieszaniu ścieków poprodukcyjnych ze ściekami bytowo-gospodarczymi oraz ich wspólne biologiczne oczyszczanie [8].

W miarę wzrostu dawki formaldehydu, w przypadku komory osadu czynnego, początkowe wysokie efekty zmniejszania biochemicznego zapotrzebowania

tlenu BZT₅ rzędu 90 % ulegały spadkowi, po czym następowała stabilizacja na niższym poziomie około 50 % utrzymująca się nawet dla znacznych dawek formaldehydu dochodzących do 300 mg/dm³ [8].

W przypadku oczyszczania ścieków w warunkach beztlenowych, niekorzystny wpływ wzrastających dawek formaldehydu na przebieg obniżenia wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ mieszaniny ścieków był bardzo wyraźny. Praktyczne zahamowanie procesu fermentacji metanowej wystąpiło dla dawek formaldehydu rzędu 100 mg/dm³, co odpowiadało udziałowi ścieków poprodukcyjnych w mieszaninie powyżej 5 % [8].

Tab. 2.6. Wyniki badań ścieków odpływających z poszczególnych wydziałów Zakładu Produkcji Płyt Wiórowych Laminowanych [8]

WSKAŹNIK	JEDNOSTKA	WYDZIAŁ A	WYDZIAŁ B	WYDZIAŁ C	MIESZANINA ŚCIEKÓW
Odczyn pH	-	6,1+8,1	8,2+8,6	5,9+6,5	7,8+8,2
Mętność	[mg SiO ₂ /dm ³]	100+800	80+900	50+300	100+700
Barwa	opis	szaro-biała	beżowo-szara	mleczno-biała	szaro-biała
ChZT _{Cr}	[mg O ₂ /dm ³]	3120+5920	2240+2304	4640+7600	3100+6200
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	1320+1750	770+960	1700+4400	900+2100
Utlenczalność (KMnO ₄)	[mg O ₂ /dm ³]	780+1708	1835+1920	700+3240	800+2620
Azot ogólny	[mg/dm ³]	358+2373	584+1064	627+2040	420+2010
Fosforany	[mg/dm ³]	0,3+1,4	1,2+1,6	0,3+1,2	0,4+1,2
Substancje rozpuszczone	[mg/dm ³]	3368+6796	1446+4125	4446+6994	1800+5600
Sucha pozostałość	[mg/dm ³]	3540+9172	2707+4465	4683+7405	2450+8320
Pozostałość po prażeniu	[mg/dm ³]	510+329	235+496	320+638	368+716
Straty po prażeniu	[mg/dm ³]	3030+8843	1872+3969	4363+6768	2082+7604
Zawiesiny ogólne	[mg/dm ³]	172+1607	341+661	178+411	180+1400
Formaldehyd (HCOH)	[mg/dm ³]	1636+3640	345+1612	2427+3227	2020+2607

Jak pisze Apolinarski w miarę wzrostu dawki formaldehydu kolejny badany parametr zmienny wynikowy tj. chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr} w układzie osadu czynnego i w układzie fermentacji metanowej – obniżył się podobnie jak w przypadku usuwania biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [8].

Ścieki poprodukcyjne zawierające formaldehyd oraz resztki żywic używanych do laminowania płyt wiórowych wpływały na przebieg procesu biologicznego oczyszczania. Apolinarski stwierdził na podstawie przeprowadzonych badań, że osad czynny charakteryzował się największą różnorodnością i bogactwem składu gatunkowego dla najmniejszych dawek formaldehydu. W miarę wzrostu stężenia tego odczynnika można było zaobserwować zmniejszenie się ilości gatunków – zwłaszcza w grupie pierwotniaków. Dla dużych dawek formaldehydu, powyżej 250 mg/dm³, zaobserwowano ciekawe zjawisko polepszenia się składu gatunkowego osadu czynnego. Należy to przypisać, zdaniem Apolinarskiego, faktowi zaadaptowania się określonych grup mikroorganizmów do obecności specyficznych składników zawartych w ściekach poprodukcyjnych [8].

Podsumowując, Apolinarski stwierdził, że proces oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego okazał się znacznie odporniejszy na duże stężenia formaldehydu niż proces fermentacji metanowej - tabela 2.7.

Tab. 2.7. Podstawowe parametry technologiczne modelowych układów oczyszczania ścieków z Zakładu Produkcji Płyt Wiórowych Laminowanych [8]

PARAMETR TECHNOLOGICZNY	JEDNOSTKA	KOMORA OSADU CZYNNEGO (WARUNKI TLENOWE)	KOMORA FERMENTACYJNA (WARUNKI BEZ-TLENOWE)
Czas retencji ścieków w komorze	[h]	1.2+1.5	3.5
Stężenie osadu	[kg/m ³]	3.0+4.0	22.5
Obciążenie objętości komory ładunkiem zanieczyszczeń			
□ BZT ₅	[kg O ₂ /dm ³]	0.18+0.20	0.03+0.033
□ ChZT _{Cr}	[kg O ₂ /dm ³]	0.40+0.55	0.036+0.06
□ Formaldehyd	[kg/dm ³ d]	0.20+0.26	0.005+0.016
Obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń			
□ BZT ₅	[kg O ₂ /kg.os.d.]	0.06+0.08	0.0013+0.0014
□ ChZT _{Cr}	[kg O ₂ /kg.os.d.]	0.11+0.16	0.0016+0.0026
□ Formaldehyd	[kg/kg.os.d.]	0.06+0.07	0.0002+0.0007
Uzyskiwane efekty oczyszczania			
□ BZT ₅	[%]	92+49	51.2+20
□ ChZT _{Cr}	[%]	78+48	60+22
□ Formaldehyd	[%]	87+54	58+37.5
Udział ścieków poprodukcyjnych w całkowitej ilości ścieków	[%]	1+20	1+5
Stężenie formaldehydu w mieszaninie ścieków	[g/m ³]	26+311	26+92

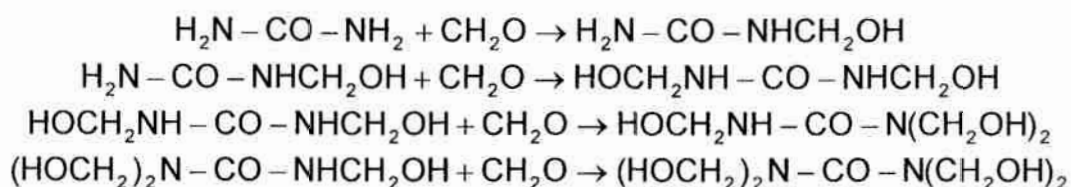
Jeszcze innym sposobem oczyszczania biologicznego jak pisze Płoszek i inni [123] jest metoda wykorzystania tzw. rolniczych oczyszczalni ścieków czyli zalewów szerokoprzestrzennych polegająca na wylewaniu ścieków smugowo lub przez rozdeszczanie ich na łąki. Ścieki zatrzymują się w glebie, nawilgacając ją i napowietrzając w czasie wsiąkania. W tych warunkach obecne w glebie drobnoustroje rozwijają się intensywnie i mineralizują związki organiczne dostarczane im w ściekach. Według badań Płoszka i innych [123] niewielkie ilości ścieków, które przesączają się do wód gruntowych są praktycznie wolne od zawiesiny i wykazują ponad 95 % redukcję biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅. Dodatkową korzyścią jest bujniejszy porost traw, spowodowany obecnością produktów mineralizacji ścieków [121, 147, 148].

2.3. Metody chemiczne

W 1995 roku Jankowska [53] wskazała, że skład ścieków poprodukcyjnych pochodzących z przetwórstwa drewna jest uwarunkowany stosowanymi w procesie produkcyjnym surowcami i otrzymywanymi produktami pośrednimi i końcowymi. Dlatego ścieki takie mają bardzo zróżnicowany skład jakościowy i ilościowy. Szkodliwość ścieków ogólnie przemysłowych dla wód powierzchniowych jest zróżnicowana i zależy od rodzaju i stężenia substancji zawartych w ściekach. Najważniejszym czynnikiem decydującym o stopniu stężenia zanieczyszczenia w ściekach poprodukcyjnych są kleje [137, 145].

Kleje mocznikowo-formaldehydowe stosuje się do klejenia drewna oraz innych materiałów celulozowych. Istnieje wiele technicznych metod otrzymywania żywic klejowych, opartych jednak o pewne wspólne zasady, zgodnie z przebiegiem reakcji chemicznych [53].

Mocznik rozpuszcza się doskonale w roztworze formaldehydu już na zimno, a dużo szybciej po ogrzaniu. Proces rozpuszczania jest silnie endotermiczny. Niezależnie od warunków przebiegu reakcji mocznika z formaldehydem w pierwszym stadium, w wyniku reakcji addycji, powstają grupy hydroksymetylowe (metylolowe) [157].



Metylolomoczniki jak pisze Jankowska tworzą się przy stosunkach molowych mocznika do formaldehydu 1:1÷4. Reakcje te są odwracalne w roztworze wodnym i przebiegają do osiągnięcia stanu równowagi, przy czym tworzą się głównie jedno- i dwumetylolo-moczniki [53].

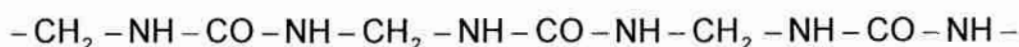
Metylolowe pochodne mocznika podaje dalej Jankowska, ulegają kondensacji między sobą tworząc związki wielkocząsteczkowe. Powstają wiązania eterowe lub metylenowe. Rodzaj związków oraz występujących w nich wiązań, tworzących się według wymienionego powyżej schematu, zależy od temperatury, odczynu pH oraz stosunków molowych mocznika do formaldehydu [53].

Wyniki badań kinetyki reakcji metylolomoczników zdaniem Jankowskiej wskazują jasno, że zarówno reakcje addycji formaldehydu do grup aminowych, jak i reakcje kondensacji grup metylolowych z grupami aminowymi z utworzeniem wiązań metylenowych przebiegają z szybkością prawie niezależną od liczby reszt mocznika w reagującej cząsteczce. Natomiast ze wzrostem wielkości cząsteczki polikondensatu zwiększa się szybkość reakcji jej hydrolizy, ze względu na zwiększenie liczby wiązań międzycząsteczkowych mogących ulegać hydrolizie [53].

Przy produkcji żywic klejowych, w pierwszym etapie (reakcja przyłączenia) stwarza się warunki sprzyjające powstawaniu jedno- i dwumetylolomoczników. tj. przy odczynie obojętnym lub słabo alkalicznym.

Reakcji kondensacji (etap drugi) jak podaje Jankowska sprzyja środowisko kwaśne o odczynie pH 4÷5. Jednak prowadzenie kondensacji od razu przy tak niskim odczynie pH sprzyja powstawaniu metylenomoczników, których obecność jest niepożądana, ponieważ są trudno rozpuszczalne i nie biorą udziału w procesie klejenia. Nadmiar formaliny w stosunku do mocznika (np. 2:1) zapobiega powstawaniu metylenomoczników. Otrzymaną żywicę neutralizuje się roztworem wodorotlenku sodu NaOH do odczynu pH 7÷7,5 [53].

Nieutwardzone kondensaty mocznikowo-formaldehydowe niezależnie od sposobu otrzymywania mają budowę liniową [53]:



Te liniowe cząsteczki mogą mieć jedną lub dwie grupy końcowe nadające im rozpuszczalność. Po usunięciu z cząsteczek żywicy grup metylolowych powstają polimery trudno rozpuszczalne w wodzie. Jeżeli do gotowej, zobojętnionej

żywicy wprowadzić mocznik, to będzie on wiązał wolny formaldehyd tworząc metylolomoczniki [53].

W reakcji mocznika z formaldehydem jak pisze Jankowska, gdy ilość formaldehydu jest niewystarczająca do usieciowania (np. stosunek molowy 1:1) i przy odczynie pH 7 wszystkie powstałe grupy metylolowe przereagowują natychmiast z utworzeniem wiązań metylenowych. W zależności od warunków otrzymywania, metylenomoczniki są krystaliczne i bezpostaciowe, o budowie analogicznej do budowy zwykłych żywic mocznikowych. Jeżeli na 1 mol mocznika wypada więcej niż 1 mol formaldehydu to trudno rozpuszczalne produkty oprócz wiązań metylenowych zawierają wiązania dwumetyloeterowe [53].

Żywica mocznikowo-formaldehadowa spełnia rolę spoiny klejowej po przeprowadzeniu jej w postać utwardzoną, nierozpuszczalną w wodzie. Utwardzanie polega na przeprowadzaniu żywicy w postać o budowie przestrzennej, w warunkach w których aktywne grupy metylolowe i aminowe przereagowują ze sobą [53]. Utwardzanie przeprowadza się przez wymieszanie żywicy z utwardzaczem, którym mają być kwasy (ich pochodne), sole amonowe lub środki utleniające. Najważniejsze z nich są sole amonowe, które, reagując z wolnym formaldehydem lub grupami metylolowymi powodują wydzielenie wolnego kwasu solnego - działającego katalitycznie. Proces utwardzania zachodzi na gorąco, w temperaturach do 473 K. Do kleju można dodawać środki rozcieńczające i napętlające np. mąkę (pszenną, żytnią, ziemniaczaną), lub jak wykazały badania Onisko i Pawlickiego [93] melasę drzewną powstałą głównie ze ścieków pochodzących z produkcji płyt pilśniowych [53].

Ścieki z mycia pras klejarskich w przemyśle przetwórstwa drewna, które były przedmiotem badań między innymi Jankowskiej, mają charakterystykę zbliżoną do ścieków powstających w niektórych gałęziach przemysłu tworzyw sztucznych oraz w przemyśle syntezy organicznej tam, gdzie jako substrat lub produkt występuje formaldehyd i mocznik [53].

Przy produkcji żywic mocznikowo-formaldehadowych ścieki tworzą się wskutek wydzielania się wody w reakcji kondensacji oraz z wody wnoszonej z surowcem i reagentami (formaliną, ługiem sodowym, amoniakiem i in.).

Chemiczne oczyszczanie ścieków z przetwórstwa drewna polega na [124]:

- obróbce mocznikiem w środowisku kwaśnym oraz następnie neutralizacją,
- destylacji z końcowym wysalaniem,
- zestalaniem poprzez dodawanie kwasu siarkowego,
- stosowaniu jako wypełniacz do klejów mocznikowych,
- neutralizacji defibracyjnych.

Do unieszkodliwiania tzw. wód reakcyjnych, zawierających 5÷10 % formaldehydu i około 10 % metanolu, ścieków z mycia opakowań zwrotnych, zawierających do 2 % żywicy i do 2 % formaldehydu stosuje się metodę, polegającą na dawkowaniu do ścieków mocznika, w środowisku kwaśnym. Jednak przed procesem unieszkodliwiania za pomocą mocznika trzeba z wód reakcyjnych usunąć metanol. Do zakwaszania ścieków stosuje się kwas siarkowy. W wyniku reakcji między formaldehydem i żywicą a mocznikiem w środowisku kwaśnym o pH 1÷2 powstają trudno-rozpuszczalne metylenomoczniki i ich pochodne. Reakcje między formaldehydem i mocznikiem zachodzą w ciągu 3 godzin przy temperaturze 90°C, a reakcja między żywicą a mocznikiem w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej. Stężenie końcowe grup metylolowych w ściekach oczyszczonych według badań Jankowskiej [53] wynosi 500+600 mg/dm³, końcowe stężenie formaldehydu - 100 mg/dm³. Po wydzieleniu ze ścieków produktów reakcji, neutralizuje się je mle-

kiem wapiennym. Po wydzieleniu ze ścieków siarczanu wapniowego mogą być one wykorzystane powtórnie (np. do mycia opakowań, aparatury) lub należy je skierować do oczyszczalni biologicznej. Osady metylenomoczników mogą być dodawane do aminoplastów w ilości do 10 % i to nie obniża ich jakości.

W wyniku reakcji formaldehydu z mocznikiem [74] powstają nawozy trudno rozpuszczalne o przedłużonym działaniu. Najważniejszą rzeczą, jak twierdzi Maciaszek [74] i inni [53, 157], podczas prowadzenia takich reakcji jest zachowanie odpowiedniego stosunku molowego formaldehydu do mocznika, odczynu pH oraz temperatury. Otrzymuje się przy tym, jak pisze Maciaszek mieszaninę różnych związków. Powstałe związki można stosować rolniczo, nawet w dużych dawkach, ponieważ nie powodują one niebezpiecznych następstw dla roślin, nawet w początkowym okresie ich rozwoju. Bowiem tylko część azotu dostarczanego glebie jest od razu przystosowana do pobrania przez rośliny [74]. Pod tym względem jak pisze Jankowska, nawozy mocznikowo-formaldehadowe przypominają niektóre substancje organiczne zawierające azot [53, 89].

Według Heinecka i zespołu [49] nawozy trudno rozpuszczalne, ulegające rozkładowi w glebie, udostępniają roślinie składniki pokarmowe przez dłuższy okres, w sposób bardziej jednolity i skorelowany z jej potrzebami.

Ścieki, będące przedmiotem badań Jankowskiej, powstawały podczas mycia walców pras do okleinowania elementów meblowych. Do mycia elementów urządzenia używano wody o temperaturze 363 K [53].

Głównymi zanieczyszczeniami ścieków były składniki masy klejarskiej - żywicy mocznikowo-formaldehadowej z dodatkiem utwardzacza oraz mąki żytniej, a także wiórów, włókien oraz pyłu drzewnego pochodzących z elementów klejonych. Ścieki miały barwę mleczno-beżową i wykazały specyficzny zapach oraz konsystencję kleistą i zawierały duże i zmienne ilości kleistych zawiesin. Odczyn ścieków był słabo kwaśny (pH 5÷6,3) i miały one bardzo wysoką i zmienną utlenialność [53].

Ze względów techniczno-ekonomicznych i eksploatacyjnych (mała objętość ścieków, krótki czas powstawania i inne), oczyszczanie tych ścieków okazało się praktycznie niemożliwe. Dlatego w badaniach autorka założyła, że należy unieszkodliwić lub utylizować całą objętość ścieków [53].

W środowisku silnie kwaśnym, jak powyżej wspomniano, zachodzi reakcja między formaldehydem i żywicą mocznikowo-formaldehadową a mocznikiem, w wyniku której powstają trudno rozpuszczalne metylenomoczniki i ich pochodne [53].

Do podgrzanych ścieków o temperaturze 333÷363 K dodawano w trakcie mieszania kwas siarkowy do uzyskania pH 3÷4. W ciągu kilku godzin następowało zestalenie całej objętości ścieków. Ponieważ zestalona masa była dość twarda, do ścieków przed dodaniem kwasu siarkowego lub w trakcie ich żelowania dodawano wióry drzewne w ilości 10÷30 g/dm³ ścieków. Obecność wiórów ułatwiała rozkruszenie zestalonej masy [53].

Omówiona wyżej metoda likwiduje wprawdzie ścieki o wysokim stężeniu zanieczyszczeń, ale powstający produkt w postaci stałej - powinien ulec dalszemu unieszkodliwieniu. np. przez spalanie. Dlatego autorka podjęła dalsze badania, mające na celu utylizację ich w procesie termicznym [53].

Ścieki z mycia pras klejarskich potraktowano jako surowiec do otrzymywania wolno działającego nawozu mocznikowo-formaldehadowego.

Żywice mocznikowo-formaldehydowe zawierają nadmiar formaldehydu, dzięki czemu powstające metylolomoczniki, kondensując w odpowiednich warunkach, tworzą związki wielkocząsteczkowe, rozpuszczalne w wodzie.

Reakcje tworzenia metylolomoczników jak i ich kondensacji są odwracalne. Dzięki temu wprowadzenie do roztworu żywicy nadmiaru mocznika, w sprzyjających warunkach (odczyn i temperatura) powodowało rozkład żywic klejowych [53].

Opracowana metoda otrzymania z tych ścieków wolno działającego nawozu mocznikowo-formaldehydowego umożliwiła pełną utylizację ścieków, ponieważ cała objętość ścieków została przetworzona na nawóz [53].

W ten sposób zlikwidowano całkowicie ścieki o wysokim stopniu szkodliwości i jednocześnie otrzymano preparat o rolniczej przydatności. Jest to technologia bezodpadowa.

Przy stosowaniu mas klejowych otrzymanych z żywic mocznikowo-formaldehydowych stosowanych między innymi w produkcji płyt wiórowych, istotny wpływ na właściwości spoiny klejowej wywierają wypełniacze [93].

Wypełniaczem, który w optymalny sposób spełnia te wymagania, jest stosowana u nas mąka żytnia. Niestety będąc środkiem spożywczym, nie może być dalej używana do tego celu. Stosowane w związku z tym wypełniacze mineralne (np. anhydryt czy bentonit) według Onisko i Pawlickiego mają istotne wady. Próby używania pyłu drzewnego również nie dały spodziewanych rezultatów [93, 118].

Postanowiono więc poszukać wypełniaczy wśród substancji wytwarzanych masowo i możliwie tanich (np. wśród produktów ubocznych, tzw. dużych technologii). Autorzy zastosowali jako wypełniacz do klejów substancje zawarte w ściekach z przemysłu płyt pilśniowych. Ścieki takie zawierają w suchej masie 40 ÷ 60 % węglowodanów, głównie z grupy oligosacharydów, w stanie rozpuszczonym lub w fazie koloidalnej. Dzięki temu ścieki pochodzące z produkcji płyt pilśniowych mogą być według Onisko i Pawlickiego odpowiednim surowcem do otrzymania wypełniacza do klejów mocznikowych. Przeprowadzono szereg badań polegających na porównaniu różnych stosowanych w przemyśle drzewnym wypełniaczy [93].

Początkowo zamierzano otrzymać w stanie stałym składniki zawarte w ściekach pochodzących z produkcji płyt pilśniowych. Pozwoliłoby to na otrzymanie wypełniacza w postaci mączki, tzn. postaci jaka jest znana i stosowana w przemyśle. Jednakże całkowite wysuszenie składników ścieków poprodukcyjnych byłoby kłopotliwe technologicznie i bardzo energochłonne. Ponadto uznano, że zastosowanie wypełniacza w postaci cieczy lepkiej (melasa drzewna) ułatwia jego mieszanie z żywicą klejową. Użycie roztworu o dość dużym stężeniu (rzędu 50 %) pozwoli na prawidłowe wypełnienie kleju, ponieważ podczas zastosowania suchych wypełniaczy i tak dodaje się do masy klejowej wody. Ścieki powinny być częściowo wprowadzane wraz z wypełniaczem, co nieznacznie tylko zmieniłoby przebieg przygotowania kleju. Ponadto melasa drzewna będąca pochodną ścieków poprodukcyjnych pochodzących z produkcji płyt pilśniowych, jako mieszanina substancji rozpuszczalnych i niskocząsteczkowych koloidów, nie ma skłonności do sedymentacji charakterystycznej dla wypełniaczy mineralnych [93].

Melasę drzewną otrzymano zagęszczając ścieki poprodukcyjne pochodzące z ZPPiW w Rucianem-Nidzie. Doprowadzenie ścieków do założonego stężenia około 50 % wymagało 5 – krotnego ich zagęszczenia, ponieważ w warunkach zakładu ich stężenie wynosi około 10 %. Ścieki poprodukcyjne użyte do badań zawierały 11,8 % s.m. Ich odczyn pH wynosił 3,85. Miały one postać brązowej cieczy o dużej lepkości [93].

Zagęszczenie ścieków poprodukcyjnych przeprowadzono w płaskim, otwartym naczyniu o pojemności około 10 dm³, ogrzewanym elektrycznie do temperatury 50°C. Dodatkowo zwiększono intensywność parowania przez nadmuchiwanie ciepłego powietrza na powierzchnię ścieków i stałe ich mieszanie. Otrzymano około 8,8 dm³ melasy drzewnej zawierającej 52,5 % suchej masy. Odczyn pH melasy drzewnej wynosił 4,15 [93].

Z badań przeprowadzonych przez zespół Onisko i Pawlickiego wynika, że spośród użytych wypełniaczy najsilniej zagęszczała masy klejowe nowo wprowadzona melasa drzewna. Trwałość i czas żelowania mas klejowych z melasą drzewną był podobny jak w przypadku pozostałych wypełniaczy. Wynikało z tego, że niewielka ilość kwasów zawartych w melasie drzewnej nie zapoczątkuje kondensacji żywicy mocznikowej. Zwiększenie lepkości klejów przy dodatku tego wypełniacza należało więc przypisać jak twierdzą autorzy innemu zjawiskom. Mogło to być np. tworzenie fizykochemicznych połączeń pomiędzy makrocząsteczkami żywicy mocznikowej a węglowodanowymi składnikami melasy drzewnej, a nawet być może reakcjami pomiędzy fenolowymi jej składnikami a wolnym formaldehydem występującym w żywicy [93].

Najwyższe wskaźniki wytrzymałościowe według Onisko i Pawlickiego mają kleje z melasą drzewną, nieco niższe z mąką i najniższe z bentonitem. Ze względów ekonomicznych bardzo opłacalne byłoby stosowanie melasy drzewnej jako wypełniacza. Kleje z dodatkiem melasy drzewnej mogą bowiem zawierać od 13 do 30 % mniej żywicy a niżeli kleje z innymi wcześniej wspomnianymi wypełniaczami przy podobnej wytrzymałości spoin [93].

Podsumowując autorzy stwierdzają, że wytrzymałość na ścinanie spoin klejowych otrzymanych przy zastosowaniu jako wypełniacza pochodnej ścieków poprodukcyjnych pochodzących z produkcji płyt pilśniowych tj. melasy drzewnej jest zbliżona do wytrzymałości spoin zawierających mąkę drzewną i około 16 % większa od wytrzymałości spoin z bentonitem. W porównaniu z wypełniaczami stosowanymi w postaci sproszkowanej mieszanie melasy drzewnej z żywicą mocznikową przebiega znacznie łatwiej. Nie istnieje niebezpieczeństwo pozostawiania w kleju grudek wypełniacza. Ponadto, melasa drzewna jako źródło kolooidów, jak już wcześniej wspomniano, nie ulega sedymentacji po wymieszaniu z żywicą, co występuje np. w przypadku wypełniaczy mineralnych. Melasa drzewna może być stosowana do klejów mocznikowych jako pełnowartościowy zamiennik mąki żytniej [93].

2.4. Metody termiczne

Wysokotemperaturowe unieszkodliwianie termiczne i unieszkodliwianie termokatalityczne są metodami wysokoefektywnymi. Podstawowe parametry procesu są takie same jak przy unieszkodliwianiu termicznym ścieków z produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych. Unieszkodliwianie termiczne prowadzi się w piecu szybowym o wydajności 10 m³/d. Proces spalania prowadzi się w temperaturze 1273÷1373 K. Przy niższych temperaturach spalania, rzędu 1073÷1173 K stężenie substancji toksycznych (formaldehydu, fenolu) w gazach odlotowych jest wyższe od dopuszczalnych. Gazy kominowe z produktami spalania substancji organicznych kieruje się do rekuperatora, gdzie ulegają ochłodzeniu do ok. 673 K. Przy katalitycznym utlenianiu w fazie paro-gazowej wysokie efekty usunięcia substancji organicznych (99,9÷100 %) uzyskuje się przy temperaturze 573 K [127, 140].

Jak wykazał między innymi Leszczyński unieszkodliwianie termiczne może też być prowadzone w procesie pirolizy [71], czyli podczas termicznej degradacji bez dostępu powietrza. W konsekwencji prowadzi to do termicznego rozpadu cząstek chemicznych o większym ciężarze cząsteczkowym na cząstki o mniejszym ciężarze cząsteczkowym a następnie rozszczepienie dużych cząstek węglowodorów na mniejsze [102, 103, 104, 158].

2.5. Metody mieszane – układy technologiczne

W praktyce wykorzystuje się często kombinację metod, czyli tzw. układy mieszane tj. mechaniczne, chemiczne, biologiczne oraz termiczne.

Są to wysokosprawne metody oczyszczania ścieków i jak pisze Jankowska [53] są kosztowne i dlatego nie zawsze względy technologiczne, techniczne i ekonomiczne uzasadniają ich zastosowanie.

Ścieki z produkcji aminoplastów i żywic melaminowych, zawierające podobnie jak ścieki z produkcji płyt wiórowych, aldehyd mrówkowy, aldehyd metyloowy i żywicę można oczyszczać według Jankowskiej w układzie [53]:

- łapacz żywicy,
- staw reakcyjny z uszczelnionym dnem, gdzie ścieki są napowietrzane przez kilka dni a następnie rozcieńczone do uzyskania utlenialności $300+400 \text{ mg/dm}^3 \text{ O}_2$,
- dwustopniowe oczyszczanie biologiczne.

Również doświadczenie przeprowadzone przez Gembalę i Oleszczyka jest przykładem metody kombinowanej ponieważ, jak już wcześniej wspomniano, obok metody beztlenowej komory fermentacji zastosowali jako środek neutralizujący wodorotlenek wapnia Ca(OH)_2 [43].

Ścieki o podobnych parametrach, jak w badaniach Jankowskiej [53], otrzymywano już od roku 1938 w zakładach Wildenhauen Westfalskiej Celulozowej Spółki Akcyjnej w górnym biegu rzeki Ruhr [50]. Od początku istnienia zakładu podejmowano starania w formie przedsięwzięć wewnątrzzakładowych, mające na celu zminimalizowanie emisji szkodliwych czynników do pobliskiej rzeki. Wykorzystano tu [50]:

- spalanie,
- neutralizację za pomocą wapna.

Niemniej jednak ścieki odpływowe nie odpowiadały wymaganiom, które dzisiaj stawiane są odbiorcom wody służącym do uzysku wód pitnych.

Dalsze podczyszczenie ścieków nastąpiło dopiero w połowie roku 1989, po uruchomieniu kombinowanego oczyszczania beztlenowo-tlenowego [50].

Jak pisze Herkelmann, ścieki podlegające oczyszczeniu pozostają około czterech dni na stopniu beztlenowym. Zapotrzebowanie na pożywkę pokrywa w tym czasie sfermentowany osad ściekowy z komunalnej oczyszczalni ścieków. Po oddzieleniu beztlenowego osadu czynnego w odstojniku płytkowym przygotowane wstępnie ścieki dostają się na drugi stopień biologiczno-tlenowy. Służy on do dalszego rozkładu substancji organicznych, przede wszystkim utlenianiu zredukowanych związków siarki, celem uniknięcia obciążenia zapachowego [50].

Powstający na stopniu tlenowym nadmierny osad podlega również obróbce na stopniu beztlenowym i tym samym służy także jako kolejny materiał używany jako pożywka. Po obróbce biologicznej ścieki poddawane są działaniu wapna. Drastyczne zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń nastąpiło na początku roku 1990 wraz z wprowadzeniem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ [50].

Na podstawie obserwacji poczynionych przez autorów można stwierdzić, że badane parametry zmienne wynikowe tj. chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$ oraz biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 ulegają znacznym wahaniom. W związku z tym zaletą byłoby wprowadzenie rozwiązań uśredniających skład ścieków. Poprzez adsorpcję osadu czynnego biologicznej oczyszczalni uniknięto by substancji trudno ulegających rozkładowi [50].

Przeprowadzono liczne doświadczenia laboratoryjne, podczas których testowano różne stosunki mieszanin ścieków poprodukcyjnych i komunalnych. Prowadzono również doświadczenia strącenia trudno rozkładających się substancji. Określono zawartość w ściekach zawiesin odpornych na rozkład biologiczny, gdyż nie poddają się one konwencjonalnemu, względnie biologicznemu oczyszczaniu. Próbowano więc stosować różne flokulanty w celu znacznego usunięcia substancji szkodliwych, pogarszających wskaźniki zanieczyszczeń [50].

Jak pisze Herkelmann [50] w pierwszych doświadczeniach laboratoryjnych przeprowadzono optymalizację strącenia wapnem. Proces ten stosowany jest przez zakład celulozy jako ostatni etap oczyszczania odpornych na rozkład biologiczny związków ligniny. Dawką optymalną była ilość: $450 \text{ mg/dm}^3 \text{ CaO}$, aby otrzymać reakcję strącania. Oczywiście jak pisze autor [50] potrzebna jest znacznie większa ilość jonów wapnia Ca^{2+} , aby przekroczyć iloczyn rozpuszczalności i przede wszystkim utworzyć potrzebne do strącenia zarodki krystalizacji. Tak otrzymane redukcje, według Herkelmanna w odniesieniu do wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ wynoszą średnio przy czasie sedymentacji 6 godzin – 20 % i po 24 godzinach – 24 %.

Koagulanty skracają czas osadzania. Można było również zaobserwować tendencję do wypierania osadu [50].

Inne substancje strącające, jak np. sole żelazowe lub glinowe prowadzą do takich samych, względnie gorszych wyników – co można zaobserwować w niniejszej pracy doktorskiej w pierwszym węźle technologicznym tj. koagulacji.

Jako reprezentatywne dla wszystkich badań można uznać doświadczenie przeprowadzone z mieszaniną ścieków bytowych i przemysłowych, odpowiadające oczekiwanemu stosunkowi po uruchomieniu komunalnej oczyszczalni ścieków. W ciągu dnia dopływ zgodnie z przewidywaniem [50] składał się z około $100 \text{ dm}^3/\text{s}$ ścieków przemysłowych i około $150 \text{ dm}^3/\text{s}$ ścieków komunalnych. Podczas gdy w nocy ścieki komunalne zmniejszają się do $50 \text{ dm}^3/\text{s}$, a dopływ ścieków przemysłowych pozostaje w przybliżeniu stały [50].

Z mieszaniną ścieków, jak pisze Herkelmann, przeprowadzono dwa doświadczenia, które różniły się obciążeniem osadu. W pierwszej fazie doświadczenia średnie obciążenie osadem wynosiło około $0,17 \text{ g}$ (substancji organicznej), a w drugiej fazie około $0,32 \text{ g}$ (substancji organicznej/d). Wyniki doświadczeń pozwoliły stwierdzić, że w obu fazach związki węgla ulegające rozkładowi zostały w znacznym stopniu wyeliminowane. Średnia pozostała wartość wskaźnika tj. chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ spadła wyraźnie poniżej 100 mg/dm^3 . Zależy ona od efektywności przeprowadzonej wstępnej eliminacji związków ligniny za pomocą wapna [50].

Ze zredukowanych związków azotu w obu przypadkach, jak pisze Herkelmann, mogły zostać usunięte: azot amonowy – praktycznie całkowicie, a azot organiczny w znacznym stopniu poprzez nityfikację. Z powodu wysokiego stężenia wapnia w ściekach przemysłowych zmniejsza się zawartość fosforu w dopływie średnio do poniżej $1,00 \text{ mg P/dm}^3$ [50].

Trudność przeprowadzenia procesu jak podaje Herkelman, polega nie na zmniejszeniu substancji organicznych i nieorganicznych, lecz wyłącznie w opanowaniu sedymentacji osadu biologicznego [50].

Pewien specyficzny czynnik pomagał zatrzymać do ponownego oczyszczania nitkowaty, a tym samym objętościowy osad. W wyniku koagulacji tworzyły się osady węglanu wapnia CaCO_3 powodujące sztuczne zwiększenie masy cząstek zawiesiny. Według Herkelmana przyczyną tego może być tworzenie się węglanu wapniowego z CO_2 , utworzonego podczas rozpadu substancji z zawartymi w ściekach przemysłowych jonami wapnia [50].

W 1996 r. Malej opracował technologię umożliwiającą oczyszczenie ścieków pochodzących z produkcji płyt pilśniowych w Zakładzie Alpex w Karlinie [75] w układzie technologicznym w którym wykorzystano również metodę mieszaną chemiczno-biologicznego oczyszczania. Podobnie jak w przypadku badań Sawiniaka i Sikory [134] - wykorzystano między innymi metodę osadu czynnego.

Ścieki posiadały odczyn kwaśny, zmienną barwę (ciemno-brązowo-mleczno-szarą), zapach kwasów żywiczych i związków terpenowych. Kwasy żywicze i związki terpenowe działają toksycznie lub bakteriostatycznie na mikroorganizmy, zależnie od ich stężenia. Ścieki te obciążone są bardzo dużą ilością zawiesiny organicznej - łatwoopadającej i koloidalnej [75, 76, 77, 78].

Stężenie zanieczyszczeń jest wysokie, zmienne, zależne od opadów atmosferycznych. Według źródeł literaturowych ścieki z fabryk płyt pilśniowych mają wskaźnik biochemicznego zapotrzebowania tlenu $\text{BZT}_5 = 2000 \div 2500 \text{ g O}_2/\text{m}^3$, podczas gdy w Karlinie stężenie tego wskaźnika zmienia się w szerokim przedziale od 9000 do 25000 $\text{g O}_2/\text{m}^3$ [41, 83]. Przyczyną tego stanu jest odmienna technologia produkcji.

Ogólną charakterystykę ścieków odprowadzanych z fabryki płyt pilśniowych Alpex w Karlinie przedstawiono w tabeli 2.8 [75].

Tab. 2.8. Ogólna charakterystyka ścieków odprowadzanych z FPP ALPEX w Karlinie [75]

OZNACZENIE ANALITYCZNE	WARTOŚĆ	ŚREDNIA
Qśr, [m^3/d]	40÷60	50,0
ChZT, [$\text{g O}_2/\text{m}^3$]	20325÷92720	50000
BZT_5 , [$\text{g O}_2/\text{m}^3$]	9000÷25000	15000
Zawiesina ogólna, [g/m^3]	12332÷32076	25000
Azot ogólny, [$\text{g N}/\text{m}^3$]	240,8÷412,0	300,0
Azot, NH_4 , [$\text{g N}/\text{m}^3$]	60,0÷95,0	80,0
Fosfor ogólny, [$\text{g P}/\text{m}^3$]	41,2÷300,6	150,0
Fenole, [g/m^3]	0,068÷1,40	0,734
Odczyn pH	3,8÷4,8	-
Temperatura [$^\circ\text{C}$]	25÷38	-

Na podstawie porównawczej analizy wartości wybranych wskaźników, ustalono zachodzące między nimi poniższe zależności [75]:

$$\text{ChZT} : \text{BZT}_5 = 3,33$$

$$\text{BZT}_5 : \text{N} = 50$$

$$\text{BZT}_5 : \text{P} = 100$$

Według Maleja zawiesina organiczna ma wpływ na wielkość wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ i biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 , dlatego powinna być usunięta. Ziarniste cząstki drewna winny być oddzielone na filtry, np. trocinowym, a odzyskane zawiesiny spalone bądź zawrócone do produkcji. Celem doboru technologii oczyszczania ścieków przebadano proces cedzenia na filtrze z trocin – tabela 2.9 [75].

Tab. 2.9. Badania procesu cedzenia ścieków na filtry z trocin. Analizy wykonane przez Laboratorium Działu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej ZPP ALPEX w Karlinie [75]

DATA	17.09	19.09	17.10	25.10	26.10	10.01
$ChZT_{Cr}$, [g O_2/m^3] przed procesem	40016	37200	30240	29972	25500	11520
$ChZT_{Cr}$, [g O_2/m^3] po procesie	26840	31472	23040	20828	15000	8400
Usunięcie, [%]	33	15	24	30	41	27
Zawiesina ogólna, [g/ m^3]	20964	9762	9560	11512	8462	
Zawiesina ogólna, [g/ m^3]	1464	5994	6240	6258	5108	-
Usunięcie, [%]	93,0	38,5	35,0	45,6	39,6	-

Po procesie cedzenia zbadano proces zobojętniania i strącania. Proces ten badano dozując tlenek wapnia CaO, bentonit + tlenek wapnia CaO oraz glinę + tlenek wapnia CaO – tabela 2.10, 2.11 i 2.12.

Tab. 2.10. Charakterystyka ścieków otrzymanych po zobojętnianiu CaO i dwu-godzinnej sedymentacji [75]

OZNACZENIE ANALITYCZNE	PRZED PROCESEM	PO PROCESIE	USUNIĘCIE [%]
Odczyn pH	3,8÷12	7,9÷11,6	-
Utlenialność, [g O_2/m^3]	14070÷15620	7140÷8140	29,6÷54,0
Zawiesina ogólna, [g/ m^3]	8580÷12300	2080÷4988	53,8÷75,8
Zawiesina ogólna, [g/ m^3]	13620÷14486	698÷992	93,0÷94,8
Fosfor ogólny, [g P/ m^3]	78,4÷98,0	30,06÷58,8	33,3÷66,7

Dla wybranych wskaźników ustalono następujące, zachodzące między nimi liczbowe zależności [75]:

$$\begin{aligned} ChZT : BZT_5 &= 2 \\ BZT_5 : N &= 40 \\ BZT_5 : P &= 100 \end{aligned}$$

Oczyszczając ścieki z zakładu płyt pilśniowych zaleca się według Maleja stosować metodę osadu czynnego przy zachowaniu proporcji $BZT_5 : N = 30:1$, $BZT_5 : P = 100:1$ [41, 62, 63, 83].

Według materiałów źródłowych zazwyczaj ścieki z produkcji płyt pilśniowych są bardzo stężone, mają odczyn kwaśny, mogą zawierać składniki organiczne: cukry, alkohole, aldehydy, ketony, kwasy organiczne i inne [75].

Tab. 2.11. *Badania procesu zobojętniania ścieków bentonitem i tlenkiem wapnia CaO [75]*

OZNACZENIE ANALITYCZNE	PRZED PROCESEM	PO PROCESIE	USUNIĘCIE [%]
Odczyn pH [-]	4,7	7,2÷9,6	-
Utlenialność, [g O ₂ /m ³]	14400÷13860	6600÷10340	54,2÷25,3,
Zawiesina ogólna, [g/m ³]	8462÷10584	4536÷4830	46,4÷55,0

Do neutralizacji kwaśnych ścieków najczęściej stosuje się CaO. Obok korekty odczynu pH, użyty tlenek wapnia CaO powoduje kondensację aldehydu mrówkowego i powstanie, jak już wcześniej wspomniano [53], jedno- i dwumetylolomoczników. Po 3 dobowym klarowaniu, jak pisze Malej uzyskuje się 99,46 % obniżki aldehydu [75].

Z uwagi na dużą zmienność ilości i jakości ścieków, w każdym przypadku zaleca się stosowanie zbiorników uśredniających [41, 62, 83].

W modelowych badaniach prowadzonych w skali ułamkowo-technicznej przyjęto następujący układ technologiczny [75]:

- klarowanie ścieków przez filtrowanie na złożu trocinowym,
- zobojętnianie ścieków do pH 7÷8,
- oczyszczanie biologiczne metodą osadu czynnego wysoko (I) i niskoobciążonego (II) o pracy okresowej, co zastąpiło osadniki pośrednie i końcowy (wtórny); napowietrzanie drobnopęcherzykowe przy użyciu dyfuzora membranowego w formie dysku.

Tab. 2.12. *Badania procesu zobojętniania ścieków bentonitem i tlenkiem wapnia CaO [75]*

OZNACZENIE ANALITYCZNE	PRZED PROCESEM	PO PROCESIE	USUNIĘCIE [%]
Odczyn pH [-]	4,5÷4,7	6,8÷9,1	-
ChZT _{Cr} , [g O ₂ /m ³]	34160÷20328	15097÷8518	53,4÷58,0,
Zawiesina ogólna, [g/m ³]	9762÷14850	1271÷2412	75,0÷91,0

Do modelowych badań biologicznych zaadaptowano na komory napowietrzania dwie beczki stalowe o pojemności V = 150 dm³ każda. Na dnie beczki zamontowano dyfuzory dyskowe do napowietrzania drobnopęcherzykowego.

Pierwsza beczka stanowiła układ wysokoobciążony, druga niskoobciążony. Okresowe wyłączenie napowietrzania i sedymentacja osadu zastępowało brak osadnika pośredniego i wtórnego. Osad czynny, dowieziony z rowu cyrkulacyjnego w Karlinie, kondycjonowano przez tydzień dodając mleko chude. Po kilku dniach dodawano mleko w proporcji 1litr + 1litr ścieków zobojętnionych (pH 7÷8) [75].

Po dwutygodniowej adaptacji osadu czynnego dodawano tylko ścieki w godzinach rannych (7⁰⁰ ÷ 8⁰⁰) – po uprzednim wyłączeniu napowietrzania, usunięciu cieczy nadosadowej (oczyszczonych ścieków) w ilości równoważnej dodawanych ścieków do komory napowietrzania [75].

Według Maleja zobojętnianie ścieków połączone jest ze strącaniem głównie zawiesin, co pozwala obniżyć ładunek zanieczyszczeń przed częścią biologiczną układu do: 52,0 % zawiesiny ogólnej; 50 % ChZT_{Cr}; 33,3 % BZT₅ [75] – tabela 2.13.

Tab. 2.13. Jakość ścieków po procesie filtracji, zubożniania i strącania [75]

OZNACZENIE ANALITYCZNE	WYNIK	USUNIĘCIE [%]
ChZT _{Cr} , [g O ₂ /m ³]	25000	50,0
BZT ₅ , [g O ₂ /m ³]	10000	33,0
Zawiesina, [g/m ³]	12000	52,0
Azot ogólna, [g N/m ³]	250	16,6
Fosfor ogólna, [g P/m ³]	100	33,3
Odczyn pH	7÷8,5	-

Korekta odczynu powinna doprowadzić ścieki do pH 7 ÷ 8. Czynnikiem zubożniającym powinny być tlenek wapnia CaO [75].

Dozowanie roztworu wapna, jak podaje Malej, musi być sprzężone z automatycznym pomiarem odczynu. Dla przereagowania z niektórymi substancjami, np. aldehydem mrówkowym, konieczny jest łączny minimalny czas mieszania i klarowania równy jedną dobę. Po komorze reakcji powinno odbyć się klarowanie ścieków z oddzieleniem osadów. Ciecz sklarowana – nadosadowa – powinna być kierowana do komory napowietrzania wysokiego obciążenia. Czas sedymentacji według badań technologicznych jest zależny od reagentów i wynosi 4,0 godz. dozując tlenek wapnia CaO; 2,0 godz. dozując tlenek wapnia CaO + bentonit (1:3) [75] – tabela 2.14.

Tab. 2.14. Rodzaj oraz dawka reagenta w poszczególnych próbach [75]

RODZAJ REAGENTA	DAWKA	JEDNOSTKA	NR PRÓBY
Bentonit + CaO	500 + 30	[mg/dm ³]	(1-próba)
	5000 + 300	[mg/dm ³]	(2-próba)
FeCl ₃	10000 + 600	[mg/dm ³]	(3-próba)
	100	[mg/dm ³]	(4-próba)

Przeprowadzone przez Maleja badania kontrolne w terminach: 7.11.1995 r. oraz 15.11.1995 r., pozwoliły stwierdzić bardzo skuteczne działanie układu technologicznego. Potwierdzają to wyniki analiz fizyczno-chemicznych ścieków surowych i oczyszczonych przedstawione w tabeli 2.15 [75].

Ścieki oczyszczone po II, po dwóch godzinach sedymentacji, poddano koagulacji stosując reagenty i ich dawki przedstawione w tabeli 2.14 [75]:

Koagulację przeprowadzono w koagulatorze przy następujących wartościach parametrów [75]:

- szybkie mieszanie - 30 s, 30 obrotów/minutę
- wolne mieszanie - 20 minut, 4 obroty/minutę
- temperatura - 20, °C
- pH - 7,6 ÷ 8,0
- sedymentacja, T - 2,0 godz.

Wyniki modelowych badań Maleja pozwoliły na wybór układu technologicznego oczyszczalni oraz niektórych parametrów dla potrzeb projektowania. Zastosowanie defosfatacji i denitryfikacji biochemicznej powiększa kubaturę komór reakcji o 50 %, a zapotrzebowanie na energię elektryczną wzrasta o 30 %. Wymagana jest pełna automatyka do sterowania procesem, układ wyposażony musi być w dodatkowe urządzenia - mieszadła, pompy recyrkulacyjne [75].

Poniżej przedstawiono uzyskane efekty [75]:

1 – próba	utlenialność, [g O ₂ /m ³]	= 7,2	- 74,0 % usunięcia
2 – próba	utlenialność, [g O ₂ /m ³]	= 6,5	- 76,8 % usunięcia
3 – próba	utlenialność, [g O ₂ /m ³]	= 6,5	- 76,8 % usunięcia
4 – próba	utlenialność, [g O ₂ /m ³]	= 8,0	- 71,0 % usunięcia

Według Maleja do niedawna o wyborze technologicznym układu oczyszczania decydowały ilość ścieków, wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅, ilość zawiesiny i wynikający stąd ładunek. Aktualnie poza związkami węgla muszą być usuwane także związki azotu i fosforu [75].

Tab. 2.15. Sprawność usuwania związków węgla, azotu i fosforu [75]

Oznaczenie Analityczne	Ściek surowy	Ściek po I	Usunięcia %	Ściek po II	Usunięcia %
Data: 7.11.95					
Odczyn pH	4,6	8,8	-	7,6	-
ChZT, [g O ₂ /m ³]	76440	26460	(65,4 %)	1176	98,46
BZT ₅ , [g O ₂ /m ³]	11600	300	(97,4 %)	20,0	99,82
Utlenialność, [g O ₂ /m ³]	18400	-	-	28,0	99,8
Azot ogólny, [g N/m ³]	412,0	120,0	(70,8 %)	4,4	98,9
Azot NH ₄ , [g N/m ³]	95,0	350,0	(6,315 %)	2,3	97,5
Fosfor ogólny, [g P/m ³]	125,4	19,5	(84,2 %)	1,7	98,6
Zawiesina łatwoopadająca w leju Imhoffa, [cm ³ /dm ³]	225	370	-	-	-
Stężenie osadu, Z [kg s.m./m ³]	-	-	-	3,104	-
Indeks osadu, [cm ³ /g]	-	56,9	-	45,1	-
Kwasowość ogólna, [mval/dm ³]	26,6	0,0	-	0,15	-
Zasadowość ogólna, [mval/dm ³]	0,0	17,0	-	0,8	-
Data: 15.11.95					
Odczyn pH	4,6	-	-	6,7	-
ChZT, [g O ₂ /m ³]	49490	-	-	3038	93,86
BZT ₅ , [g O ₂ /m ³]	9000	-	-	790	91,2

Dlatego istotne znaczenie ma zawartość ilości fosforu ogólnego i azotu ogólnego Kjeldahla oraz relacji pomiędzy wskaźnikami zanieczyszczeń. Wartość ilorazu $\frac{\text{ChZT}}{\text{BZT}_5} \leq 2$ wskazuje na obecność substancji łatwo rozkładających się.

Efektywny przebieg procesu denitryfikacji i defosfatacji można przewidywać gdy stosunek BZT₅ : P_{og.} jest wyższy od 20, a stosunek BZT₅ : N_{og.} jest wyższy od 5,5. Efektywność denitryfikacji uzależniona jest również od obecności lotnych kwasów tłuszczowych, w określonym stosunku - LKT (5÷6) : P_{og} [75].

Przyjęty układ technologiczny zapewni skuteczne usuwanie związków węgla oraz związków azotu i fosforu, redukcja wartości niektórych wskaźników powinna wynosić [75]:

BZT₅ 99,82 %
Utlenialność 99,8 %

ChZT	98,5 %
Azot ogólny	98,9 %
Fosfor ogólny	98,6 %

Charakterystyka fizyczno-chemiczna ścieków na podstawie przeprowadzonych badań oraz dane z literatury wskazują na konieczność uśredniania ścieków przed właściwym ich oczyszczaniem. Zastosowano reagenty: CaO, bentonit + CaO są przydatne do procesu zobojętniania kwaśnych ścieków [75]. Obok korekty odczynu powoduje one zmniejszenie stężenia niektórych wskaźników zanieczyszczeń, a zwłaszcza wysoką obniżkę zawiesiny i chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr}. Efekty uzyskiwane przy mieszanych reagentach są zdaniem Maleja wysokie w zakresie stosunkowo niskiego odczynu pH 6,8 ÷ 9,1. Tak alkalizowane ścieki mogą być wprowadzone do biologicznej części oczyszczalni ścieków. W tym zakresie pH obniżka zawiesiny ogólnej była bardzo wysoka 75 ÷ 91 %. Również można uznać za wysoką obniżkę chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr}, 53,4 ÷ 58,0 uwzględniając dużą zmienność tego wskaźnika w ściekach surowych i osiąganą wysoką wartość stężenia do 97720 g O₂/m³.

Analizując zależności pomiędzy wskaźnikami BZT₅ : N : P w różnych etapach oczyszczania, odstępiono od biochemicznej denitryfikacji i defosfatacji [75]. Według Maleja dodatkowa koagulacja końcowa jest niezbędna z uwagi na zmienne i bardzo wysokie (incydentalne) stężenia fosforu. Stwierdzono też, że zawiesiny organiczne mają wpływ na wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} i biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅. Korelację tę potwierdzają analizy ścieków surowych i podczyszczonych. Wysokiej obniżce zawiesiny ogólnej - 5,0 ÷ 91,0 %, towarzyszy wysoka obniżka chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} = 53,4 ÷ 58,0 %, przy odczynie pH równym 6,8 ÷ 9,1 [76]. Zintegrowane opracowane przez Maleja procesy podczyszczania ścieków spowodowały zmniejszenie się wartości ilorazu ChZT_{Cr}/BZT₅ od 3,33 ÷ 6,58 do 2,5. Ścieki o wysokiej wartości ilorazu, powyżej 2,0, są bardzo odporne na procesy biodegradacji [75]. Przykładowo zastosowana metoda dwustopniowego osadu czynnego w biologicznej części oczyszczalni okazała się nieskuteczna w stosunku do obniżki wskaźnika zanieczyszczeń ChZT_{Cr}. W oczyszczanych ściekach stwierdzono stężenie ChZT_{Cr} = 1280 g O₂/m³ [77].

Zakład Płyt Piłśniowych i Wiórowych w Ruciane-Nida odprowadzał ścieki, jak pisze Tomiczek i inni silnie zanieczyszczone substancjami organicznymi o bardzo wysokiej wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ (1800 ÷ 3000 mg O₂/dm³), wskaźnika utlenialności (2500 ÷ 3800 mg O₂/dm³) i miały odczyn pH kwaśny (4,8 ÷ 5,6) [123].

Jak podano, w cytowanej obszernie poniżej pracy [123] były one oczyszczane tylko mechanicznie na konwencjonalnych filtrach Vaco, a następnie na filtrach FL-24, na osadnikach stożkowych oraz na dwóch osadnikach płaskich. Po sedymentacji ścieków na powyższych urządzeniach były one kierowane do naturalnego zbiornika ziemnego. W wyniku wieloletniej eksploatacji tego zbiornika, na jego dnie odłożyła się gruba warstwa osadów, która spowodowała zmniejszenie kubatury zbiornika do 1/3 w stosunku do stanu początkowego okresu jego użytkowania [123].

W ten sposób oczyszczone ścieki kierowane były rzeczką Nidzka Struga poprzez naturalny zbiornik ziemny „Dybówek” i Jezioro Wigryńskie do Jeziora Bełdan, a ładunek zanieczyszczeń w tej rzece przekraczał 20-krotnie ustalone normy dopuszczalnych zanieczyszczeń wody [123].

Do prowadzonych próbnych prac w tym zakresie zaliczyć należy [123]:

- napowietrzanie ścieków w naturalnym zbiorniku ziemnym „Dybówek”,
- odwirowanie ścieków,
- fermentacje metanową,
- koagulowanie za pomocą wapna,
- elektrokoagulację za pomocą prądu stałego,
- oczyszczanie na polach filtracyjnych.

Jednak żadna z metod oczyszczania ścieków, jak pisze Tomiczek i inni nie została zastosowana z różnych względów. Jedne z metod nie dawały pożądanych efektów oczyszczania ścieków, inne zaś okazywały się zbyt drogie w nakładach inwestycyjnych, czy też eksploatacyjnych [123].

Znalezienie i zastosowanie skutecznej metody oczyszczania ścieków utrudniał fakt, że w stosowanej w tym czasie technologii produkcji stosowało się duże ilości wody świeżej rzędu 30 m³/tonę gotowych płyt pilśniowych [123].

W trakcie szukania różnych sposobów rozwiązania tak ważnego problemu nasunęła się nowa koncepcja. Zaczęto wysuwać wnioski, czy nie lepiej i łatwiej byłoby unieszkodliwić małe ilości ścieków [48, 123].

Z powyższego powstało pytanie, jak pisze Tomiczek i inni, w jaki sposób uzyskać małą ilość ścieków. Przeprowadzono wiele prób produkcji płyt pilśniowych i wiórowych z ograniczoną ilością wody świeżej. Okazało się niespodziewanie, że istnieje możliwość takiej produkcji. Próby domykania obiegów wodnych dały zdaniem Tomiczka i innych pozytywne wyniki [123].

Postanowiono, że maksymalnie podczas prowadzenia procesu produkcyjnego może powstać nie więcej niż 2,00 m³ ścieków /tonę gotowych wyrobów.

Do zapewnienia sprawnego działania zamkniętego obiegu wód, konieczne były następujące przedsięwzięcia [123]:

- dokonanie rozdziału wód produkcyjnych i ścieków poprodukcyjnych wydziału produkcji płyt pilśniowych i wiórowych według stopnia zanieczyszczenia ścieków,
- przystosowanie do nowej technologii produkcji płyt pilśniowych i wiórowych w warunkach domkniętego obiegu wód produkcyjnych maszyn i urządzeń ciągów produkcyjnych płyt pilśniowych twardych i porowatych oraz zaprojektowanie i dokonanie zmian w układach sterowania masą i wadami produkcyjnymi,
- dokonanie neutralizacji środowiska rozwłókniania,
- usprawnienie klimatyzacji i wentylacji hal produkcyjnych.

Rozdziału wód na wydziale produkcji dokonano rozdzielając ścieki według stopnia ich zanieczyszczenia na [123]:

- poprodukcyjne ścieki pochłodnicze,
- poprodukcyjne ścieki umownie czyste (np. ścieki powstałe z mycia maszyn i urządzeń, splukiwania posadzek hal produkcyjnych itp.),
- poprodukcyjne ścieki technologiczne (ścieki najbardziej zanieczyszczone, powstałe z nadmiaru wód obiegowych, biorących udział w procesie),
- ścieki z urządzeń socjalnych.

Woda świeża (czysta) pobierana jest z jeziora Nidzkiego i kierowana do produkcji. Woda technologiczna jest wodą świeżą, magazynowaną do celów produkcyjnych w zbiornikach magazynowych, skąd jest pobierana i kierowana do produkcji. Woda obiegowa czyli powstała z odwadniania masy włóknistej na maszynach formujących, używaną już w tej postaci do rozcieńczania mas włóknistych lub używaną do innych celów produkcyjnych np.: do mycia sit po jej uprzednim

oczyszczeniu na filtrach obrotowych lub na odstojnikach stożkowych. Wody produkcyjne są to wody technologiczne i obiegowe [123].

W ramach przystosowania nowej technologii produkcji płyt pilśniowych maszyn i urządzeń ciągów produkcyjnych płyt pilśniowych oraz dokonania zmian w układach sterowania masą i wodami produkcyjnymi dokonano szeregu zmian [123]:

- dokonano wymiany wszystkich rurociągów mas i wody obiegowej na rurociągi wykonane ze stali kwasoodporne,
- dokonano wymiany wszystkich pomp masowych i pomp wody obiegowej na pompy kwasoodporne,
- dokonano wymiany armatury mającej styczność z masą i wodą obiegową na armaturę kwasoodporną,
- rozwiązano problem zbyt intensywnego korodowania pomp próżniowych,
- przyspieszono zamykanie prasy hydraulicznej,
- użyto wody obiegowej zamiast wody świeżej do natrysku na sita maszyn formujących, jak również na filtr FL-24 i zagęszczacz masy do produkcji płyt pilśniowych porowatych,
- wybudowano zbiornik buforowy oraz przepompownię poprodukcyjnych ścieków technologicznych,
- zainstalowano rurociąg wody technologicznej do przesyłania wody technologicznej ze zbiornika buforowego do poszczególnych odbiorników tej wody,
- wybudowano chłodnię poprodukcyjnych ścieków technologicznych,
- dokonano wielu zmian w układzie rurociągów, jak również w samym procesie technologicznym produkcji płyt pilśniowych.

W ramach dokonania neutralizacji środowiska rozwłókniania wykonano instalację do dozowania wody amoniakalnej do termorozwłókniaczy wraz ze zbiornikami magazynowym i buforowym do wody amoniakalnej [123].

W celu usprawnienia klimatyzacji i wentylacji hal produkcyjnych wykonano co następuje [123]:

- obudowano wszystkie urządzenia wydzielające opary wodne,
- zainstalowano dodatkowo wentylatory wyciągowe z poszczególnych urządzeń i pomieszczeń produkcyjnych,

Po zamknięciu obiegu wód produkcyjnych podstawowe wskaźniki zanieczyszczenia wody obiegowej ustabilizowały się na poziomie [123]:

- chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr} - 12300 \div 59200 \text{ mg } O_2/dm^3$,
- biochemiczne zapotrzebowanie tlenu $BZT_5 - 8600 \div 35300 \text{ mg } O_2/dm^3$,
- sucha pozostałość – $15200 \div 54800 \text{ mg } /dm^3$.

Nadmiar wody obiegowej w ilości $1,5 \text{ m}^3$ na tonę gotowych wyrobów odprowadzany jest z obiegu wód produkcyjnych jako poprodukcyjne ścieki technologiczne. Ścieki te przed odprowadzeniem do jeziora Bełdan poddawane są oczyszczeniu na osadnikach stożkowych, osadnikach płaskich i na polach filtracyjnych.

Jedyną wadą tak zaprojektowanego układu, jak pisze Tomiczek i inni było korodowanie pomp próżniowych zainstalowanych przy maszynach formujących, do uszczelnienia których to pomp stosowano wodę obiegową [123].

Problem ten rozwiązano poprzez stosowanie ponownie do uszczelnienia pomp próżniowych wodę świeżą, którą to następnie zawrócono do ponownego uszczelnienia w tzw. zamkniętym obiegu uszczelniania [123].

Zamknięcie obiegu wód produkcyjnych w połączeniu z neutralizacją środowiska rozwłókniania dało też niespodziewanie dobre wyniki w zmniejszeniu zużycia surowców drzewnych na jednostkę gotowego wyrobu [123].

Redukcja ilości i obciążenia substancjami organicznymi poprodukcyjnych ścieków technologicznych wyniosła 50 % i zależy ona głównie od ilości kierowanej do produkcji wody świeżej i od zależnej od ilości wody świeżej ilości poprodukcyjnych ścieków technologicznych [123].

Po wprowadzeniu zamkniętego obiegu wód produkcyjnych do procesu technologicznego kieruje się [123]:

- wodę zawartą w surowcu drzewnym,
- wodę powstałą z kondensującej pary wodnej podawanej do termorozwłókniaczy,
- woda z przecieków wody świeżej używanej do uszczelniania dławic termorozwłókniaczy, do chłodzenia pomp, itp.,
- woda świeża używana do sporządzania emulsji klejowej, roztworów siarczanu glinowego.

Ogólna ilość wprowadzanych do procesu produkcyjnego wód nie może być przy tym zbyt duża, tak aby ilość powstałych poprodukcyjnych ścieków technologicznych nie przekraczała 2,0 m³/tonę gotowych płyt. Tylko w tym przypadku, zdaniem autorów można osiągnąć dobre wyniki redukcji ładunku zanieczyszczeń w poprodukcyjnych ściekach technologicznych.

Zamknięcie obiegu wód produkcyjnych było pierwszym etapem oczyszczania ścieków. Zdecydowano się ponadto niewielkie ilości ścieków poprodukcyjnych zagęszczać na wyparkach. Jest to metoda, jak pisze Tomiczek i inni, pewna i niedroga w porównaniu np. do metody biologicznego oczyszczania ścieków.

Do rzeki Nidzka Struga odprowadza się ścieki socjalne, które rozdzielono na osadnikach poziomych, ścieki poprodukcyjne pochlódnicze i poprodukcyjne ścieki umownie czyste. Natomiast poprodukcyjne ścieki technologiczne po ich sedymentacji w osadnikach kierowane są na pola filtracyjne [123].

W wyniku zamknięcia obiegu wód produkcyjnych oraz wprowadzeniu mechanicznego podczyszczania ścieków poprodukcyjnych, czyli zastosowania tzw. „rozwiązania nidzkiego” rzeka Nidzka Struga i jezioro Wigryńskie, a także zatoka jeziora Beldan, przylegająca do jeziora Wigryńskiego zostały według Tomiczka i innych przywrócone przyrodzie [123].

Jak pisze Płoszek i inni, Zakład Płyt Pilśniowych w Czarnej Wodzie odprowadzał ścieki do rzeki Wdy kanałem ogólnym. Ścieki te składały się z [123]:

- poprodukcyjnych ścieków technologicznych z ciągów produkcyjnych
- ścieków z wydziału ekstrakcji karpiny,
- z poprodukcyjnych ścieków pochlódniczych,
- z poprodukcyjnych ścieków umownie czystych (z mycia maszyn i urządzeń, sflukiwania posadzek w halach produkcyjnych),
- ścieków z urządzeń socjalnych.

Największą i najbardziej zanieczyszczoną część tych ścieków stanowiły poprodukcyjne ścieki technologiczne z ciągów produkcyjnych. Ścieki te były oczyszczane wyłącznie metodami mechanicznymi tj. na filtrze obrotowym [123].

Charakterystykę ścieków poprodukcyjnych odprowadzanych z ZPP w Czarnej Wodzie przedstawia tabela 2.16 [123].

Warunek postawiony przez terenową władzę wodną, a dotyczący konieczności oczyszczania ścieków w perspektywie, z drugiej zaś strony zaostrzające się przepisy w sprawie ochrony wód [128], zmusiły zakład do podjęcia pracy w kierunku rozwiązania problemu oczyszczania ścieków poprodukcyjnych.

Zespół pracowników ZPP i OBR w Czarnej Wodzie opracował projekt rolniczego oczyszczania ścieków w naturalnym środowisku glebowym, polegający na

wykorzystaniu ścieków do nawadniania łąk, po uprzednim mechanicznym oczyszczeniu tych ścieków [123].

Tab. 2.16. Charakterystyka surowych ścieków pochodzących z ZPP w Czarnej Wodzie [123]

WSKAŹNIK	SYMBOL	JEDNOSTKA	WARTOŚĆ
Odczyn	pH	[-]	6,4
Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	562
Zawiesina ogólna	Z	[mg/dm ³]	362

Rolnicza Oczyszczalnia Ścieków ZPP w Czarnej Wodzie obejmuje:

- łąki nawadniane: 370 ha,
- pola filtracyjne – 110 szt.: 60 ha,
- kanał z poboczami, laski i deputaty: 300 ha.

Jak pisze Płoszek i inni, ścieki technologiczne (bez wód pochłodniczych) są wstępnie oczyszczane na filtrze obrotowym doprowadza się rurociągiem grawitacyjnym do studni zbiorczej w pompowni ścieków surowych, skąd tłoczone są za pomocą trzech pomp sterowanych automatycznie do dwóch osadników stożkowych, o dwugodzinnym czasie sedymentacji. Tu następuje redukcja zawiesiny ogólnej o około 50 % i biochemicznego zapotrzebowania tlenu o 15 ÷ 20 % [123].

Osad z osadników stożkowych zawracany jest do procesu technologicznego, natomiast oczyszczone wstępnie ścieki przesyłane rurociągiem azbestowocementowym o średnicy 400 mm i długości 5834 m do zbiornika retencyjnego wyniesionego ponad poziom 110 pól filtracyjnych, zlokalizowanego na terenie rolniczej oczyszczalni ścieków. Ze zbiornika ścieki podawane są grawitacyjnie do nawadniania kompleksu łąkowego o powierzchni 430 ha [123].

W okresie wegetacji ścieki mieszane są z wodą nawadniającą – rzeczną i są rozprowadzane do nawodnień poszczególnych dzielnic łąkowych, zaś w okresach zimy i sianokosów ścieki te kierowane są na poletka filtracyjne, gdzie następuje, zdaniem Płoszka i innych ich oczyszczanie w naturalnym złożu glebowym – piaskowym drogą filtracji. Pola filtracyjne podzielone są groblami na poszczególne poletka, do których ścieki doprowadzane są za pomocą systemu doprowadzalników, przepustów, zastaw i kaskad. Jednorazowa dawka zalewowa wynosi 200 ÷ 300 [123].

Eluat z pól filtracyjnych zbierany jest rowem opaskowym poprowadzonym po stoku nachylonym ku jezioru Smolik i poniżej tego jeziora, wpadającym do rzeki o nazwie Struga, przepływającej przez jezioro Wieck, a następnie wpadającej do rzeki Wdy około 8 km poniżej zakładu.

Jak wykazały badania ścieki z ZPP w Czarnej Wodzie są ubogie w związki pożywkowe, zatem korzystny ich wpływ na rozwój traw praktycznie ogranicza się do dostarczania roślinom wilgoci. Celem więc zintensyfikowania gospodarki łąkowej, stosuje się też nawożenie mineralne łąk [123].

Jak wskazują wyniki badań przedstawione w tabeli 2.17 obciążenia wód rzeki Wdy odpowiadają normie dla I kategorii czystości [128].

Tab. 2.17. Charakterystyka surowych ścieków pochodzących z ZPP w Czarnej Wodzie [123]

WSKAŹNIK	SYMBOL	JEDNOSTKA	WARTOŚĆ
Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	2,8
Zawiesina ogólna	Z	[mg/dm ³]	1,1

Wdrożenie Rolniczej Oczyszczalni Ścieków w Czarnej Wodzie, według Płoszka i innych okazało się korzystne z uwagi na stosunkowo niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne tej oczyszczalni w porównaniu z innymi metodami o podobnej skuteczności oczyszczania [123].

Następnie, jak pisze Płoszek i inni rozdeszczowano ścieki na łąkach, co pozwoliło zlikwidować wiele urządzeń hydrotechnicznych w celu umożliwienia zmechanizowanego zbioru siana z tych łąk [123].

Jak pisze Kryczko i inni, ZPP w Przemyśle odprowadzał, podobnie jak i zakład w Czarnej Górze czy też w Ruciane-Nida, stosunkowo duże ładunki zanieczyszczeń. W związku z tym, w celu redukcji tych zanieczyszczeń postanowiono na wstępie przeprowadzić podział ścieków [123]:

- stężone: powstające w rezultacie mechanicznego zagęszczania zrębków w urządzeniach zasilających termorozwłókniaczy, wyciskania arkuszy wstęgi w prasie hydraulicznej, mycia siatek, blach obiegowych, matryc, maszyn i posadzek – wobec których przewidziano ich chemiczne oczyszczanie metodą koagulacji wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- normalne: powstające w ilości niewiele mniejszej od wody świeżej, wprowadzanej do procesu technologicznego i urządzeń produkcyjnych płyty – oczyszczane są wstępnie na filtrze FL-24, a następnie przewidziano dwustopniową podczyszczalnię sedimentacyjno-filtracyjną, z wykorzystaniem osadników Dorra i piaskowych filtrów pospiesznych.

Oczyszczalnia chemiczna ścieków stężonych, aczkolwiek sprawność redukcyjna kształtowała się znacznie korzystniej – redukcja zawiesiny: 90 %, redukcja BZT_5 : do 30 %. Jednak wobec mniejszego niż 10 % udziału tych ścieków w ogólnej ilości oczyszczanych ścieków nie wpływała w sposób wiele znaczący na końcowy wynik usuwania ładunków zanieczyszczeń.

Podobnie według Kryczko i innych, przedstawiała się sytuacja podczyszczania ścieków normalnych. Jej sprawność w odniesieniu do redukcji zawiesiny 40 % nie potwierdziła wyników badań laboratoryjnych i półtechnicznych, poprzedzających założenia projektowe [123].

Stosunkowo bardzo wysoki koszt biologicznego oczyszczania ścieków, brak dotychczas ekonomicznie uzasadnionego sposobu utylizacji osadów ściekowych skłoniło do reaktywizacji działalności zainicjowanej w Koniecpolskich Zakładach Płyt Pilśniowych, a zmierzającej do zminimalizowania ilości ścieków przez rozszerzenie funkcjonalnego zakresu i dalsze zwielokrotnienie wykorzystania wód obiegowych.

Realizację postawionego zadania poprzedziły prace przygotowawcze, mające na celu [123]:

- zbilansowanie masy włóknistej, biorącej udział w poszczególnych fazach procesu technologicznego wytwarzania płyt oraz wody świeżej wprowadzonej do produkcji, wody obiegowej i ścieków,
- oznaczenie ilościowe ładunków zanieczyszczeń w ściekach według miejsc ich powstawania,
- dokonania wnikliwej analizy wyników pod kątem uporządkowania gospodarki wodno-ściekowej, zmniejszenia ilości wody świeżej w produkcji i uwielokrotnienia wykorzystania wody obiegowej w procesie produkcyjnym.

W rezultacie przeprowadzonych pomiarów, badań i analiz zaprojektowane zostały następujące zmiany [123]:

- wydzielenie ścieków pochłodniczych, ścieków z mycia maszyn i urządzeń przemysłowych, charakteryzujących się jedynie zmniejszoną zawartością tlenu oraz zwracanie ich do zbiornika lub do osadników wody rzecznej,
- zastosowanie wody obiegowej w miejsce wody świeżej do nawilżania zrębków w rynnach zasilania termorozwłókniaczy, do tworzenia ekranów wodnych pomiędzy dławicami wałów głównych, a komorami rozwłókniania, do uszczelnienia pomp próżniowych, do rozrzedzania masy powrotnej i do rozrzedzania masy poodpadkowej,
- wykorzystanie osadów pokoagulacyjnych (o wysokim pH 10 ÷ 11), do nawilżania i alkalizacji zrębków w zasobnikach,
- ograniczenie zużycia wody świeżej, stosowanej do splukiwania sit, siatek, bębnow sitowych filtrów FL-24 oraz przepłukiwania złożów zwirowych filtrów pospiesznych,
- doprowadzenia masy powrotnej do kadzi wyrównawczej,
- zabezpieczenie ciągłego usuwania z procesu produkcyjnego mas odzyskanych na filtrze FL-24 i osadnikach stożkowych oraz wylewanie ich na formowaną na maszynie formującej wstęgę,
- wyminienie wszystkich rurociągów masy włóknistej i wód obiegowych na kwasoodporne.

Innowacje te według Kryczko i innych, umożliwiły ZPP w Przemysłu zmniejszyć zużycie wody świeżej w procesie produkcji płyt twardych do poniżej 12 m³/tonę gotowego wyrobu, nie licząc zawsze zwracanej do osadnika wody pochłodniczej. Wkrótce jednak okazało się, że wzrost temperatury jest wyższy, aniżeli przewidywano, jak również odczyn pH jest stosunkowo niski około 4,0. W ściekach znajdowała się też zbyt duża ilość zawiesiny ogólnej [123].

Wykorzystano wówczas doświadczenie naukowo-badawcze Instytutu Technologii Drewna Akademii Rolniczej w Warszawie, jak również bogaty dorobek badawczy Ośrodka Badawczo-Rozwojowego w Czarnej Wodzie, zmniejszając ilość ścieków poprodukcyjnych do około 5 m³/tone gotowego produktu.

ZPP w Przemysłu uzyskał tak niską wartość ilości odprowadzanych ścieków poprodukcyjnych poprzez [123]:

1. stosowanie wody świeżej:

a) w bardzo ograniczonych ilościach do:

- tworzenia ekranu pomiędzy dławicą wału głównego a komorą rozwłókniania termorozwłókniacza,
- sporządzania emulsji hydrofobowej,
- splukiwania sit i bębnow sitowych,
- nawilżania płyt twardych,
- przygotowywania koagulantów.

b) bez ograniczeń do schładzania części maszyn i automatyki.

Woda chłodząca zwracana jest z powrotem do osadnika, skąd podaje się ją do ponownego wykorzystania.

2) uzdatnieniu wody obiegowej przez

- a) schładzanie jej w chłodni kominowej,
- b) filtrowanie na filtrach FL-24.

3) używaniu wody obiegowej do:

- a) nawilżania surowca drzewnego,
- b) schładzania, transportu i rozrzedzania mas włóknistych,
- c) uszczelniania dławic pomp masowych,
- d) uszczelniania pomp próżniowych,

4. tworzeniu z masy odzyskanej na filtrach FL-24 i z osadów oddzielonych na osadnikach stożkowych i filtrach pospiesznych okładu powierzchniowego płyt,
5. kierowaniu do oczyszczania ścieków najsilniej obciążonych,
6. wykorzystaniu osadów pokoagulacyjnych do alkalizacji surowca drzewnego.

Jak twierdzi Kryczko i inni, zupełnego unieszkodliwiania ścieków, jeśli się ma już do czynienia z tak niewielkimi ilościami, jak mniej niż 5 m³/tonę płyt, można poszukać zależnie od posiadanych warunków w [123]:

- oczyszczaniu biologicznym [21, 41, 47, 65, 82, 91, 98, 129, 133],
- odparowaniu i spalaniu odpadów [53, 73, 102, 103, 104],
- uzdatnianiu poprzez koagulację i zużytkowaniu osadów pokoagulacyjnych do alkalizacji surowca drzewnego oraz do alkalizacji świeżej wody technologicznej [6, 14, 15, 16, 25, 48, 49].

W praktyce w ZPP w Przemyśle zastosowano [123]:

- zawrócenie klarownych wód ścieku pokoagulacyjnego do zbiornika technologicznego,
- zastąpienie wody obiegowej podczyszczoną (odwłóknioną) na filtrach FL-24 i osadnikach wodą wtórnego obiegu,
- czyszczenie sit maszyny formującej, bębnow sitowych filtrów FL-24, siatek obiegowych sprężonym powietrzem lub odwłóknioną wodą wtórnego obiegu.

Podsumowując Kryczko i inni stwierdzili, że ograniczenie ilości wody świeżej przynosi korzyści dla wszystkich zakładów przemysłu przetwórstwa drewna, nawet tych, które dysponują oczyszczalniami biologicznymi, bowiem zmniejszenie ilości ścieków prowadzi do zmniejszenia ilości ładunków zanieczyszczeń, a to z kolei pozwala zmniejszyć nakłady na ich unieszkodliwienie [123].

Innym, stosunkowo ważnym problemem, jak pisze Rodzeń i inni jest unieszkodliwianie dużej ilości ścieków powstałych w wyniku defibracji [123].

Defibracja czyli hydrotermiczna obróbka zrębków przed rozwłóknieniem przy produkcji, powszechnie zwana metodą Asplunda, prowadzona jest przeważnie przy użyciu pary o ciśnieniu 10÷12 atm. W związku z tym, działanie podwyższonej temperatury i pary wodnej na wilgotne drewno, obok uplastycznienia, ułatwiającego rozdzielenie zrębków na włókna, powoduje rozpad niektórych składników drewna [120, 121, 122, 123].

W zakresie stosowanych w praktyce przemysłowej parametrów hydrotermicznej obróbki zrębków wraz z podwyższeniem temperatury i przedłużeniem czasu podgrzewania, efektywność tej obróbki rośnie [120, 121, 122, 123].

Obniżają się nakłady energetyczne na rozwłóknienie surowca, pozyskane masy są bardziej jednorodne, a włókna w małym stopniu uszkodzone mechanicznie, ale równocześnie nasilają się procesy hydrolytycznego rozpadu drewna, obniżające wydajność materiałową przerabianego surowca, a tym samym zwiększające organiczne obciążenie ścieków.

Powstałe w procesie defibracji niskocząsteczkowe produkty rozpadu drewna wraz z naturalnymi substancjami niskodrobinowymi zawartymi w drewnie, włącznie z ich pochodnymi, w dalszych operacjach procesu technologicznego przechodzą do wody obiegowej, a wraz z nią w znacznej części trafiają do ścieków [123].

Wielkość ładunków zanieczyszczeń organicznych odprowadzanych ze ściekami, przypadająca na 1 tonę płyt, zależy zatem od stopnia hydrolytycznego rozpadu drewna w procesie defibracji, wynikającego z parametrów hydrotermicznej obróbki zrębków.

Obciążenie ścieków poprodukcyjnych zanieczyszczeniem starano się zredukować poprzez [123]:

- zapewnienie zrębkom wymaganej wilgotności poprzez ich dowilżanie,
- ustabilizowanie temperatury defibracji na poziomie wynikającym z ciśnienia pary nasyconej,
- obniżenie ciśnienia i temperatury pary do poziomu $9 \div 10$ atm, co powodowało pewne ograniczenie rozkładu składników drewna, bez wzrostu nakładów inwestycyjnych,
- instalację defibratorów o zwiększonej pojemności podgrzewaczy, wydłużający czas podgrzewania zrębków, co przy niższej temperaturze defibracji pozwala pozyskiwać dobre jakościowo masy, dzięki bardziej równomiernemu nagraniu zrębków, przy równocześnie mniejszym rozkładzie składników drewna, gdyż czas podgrzewania odgrywa znacznie mniejszą rolę niż temperatura w procesach hydrolitycznego rozpadu drewna.
- wprowadzenie neutralizacji, która to ogranicza zużycie wody świeżej w procesach technologicznych,
- realizację stopniowego domykania obiegów wodnych,

Realizacja tego ostatniego, spowodowała podobnie jak w przypadku ZPP w Przemysłu wzrost zawartości zanieczyszczeń w wodzie obiegowej i zatrzymywanie większej ilości substancji rozpuszczalnych w gotowym produkcie. Nastąpił również nadmierny wzrost temperatury masy i jej kwasowości [123].

Obniżenie strat surowców powstających w trakcie rozwłókniania możliwe jest do osiągnięcia poprzez neutralizację środkami chemicznymi środowiska rozwłókniania w termorozwłókniaczu. Neutralizacja taka powoduje ograniczenie hydrolitycznego rozkładu drewna, powodowanego działaniem kwasów organicznych, odszczepiającym się w procesie hydrotermicznej obróbki zrębków. Kwasy te są wiązane przez środki neutralizujące, a odczyn pH środowiska defibracji może być utrzymany na poziomie zbliżonym do obojętnego [37, 55, 95].

W wyniku zastosowania neutralizacji uzyskuje się zwiększoną wydajność surowcową oraz obniżenie wielkości zanieczyszczeń przypadających na 1 tonę płyt, odprowadzanych ze ściekami do odbieralnika, a zatem nie tylko obniżenie nakładów na surowiec, ale i ewentualnych kosztów na unieszkodliwienie ścieków, niezależnie od zastosowanej metody ich oczyszczania.

Przy zastosowaniu domkniętych obiegów wód technologicznych w połączeniu z neutralizacją dodatkowymi efektami jest [123]:

- podwyższenie odczynu pH masy i poprawa warunków zaklejenia,
- obniżenie stężeń substancji rozpuszczalnych w wodzie obiegowej,
- zmniejszenie agresywnego działania wody obiegowej i masy na instalację i urządzenia ciągu technologicznego.

Do neutralizacji stosowano głównie roztwory wodne:

- wodorotlenku sodu NaOH,
- węglanu sodowego Na_2CO_3 ,
- siarczynu sodowego Na_2SO_3 ,
- lub ich kombinacji.

Neutralizacja nie znalazła jednak, jak pisze Rodzeń i inni szerszego zastosowania w skali technicznej ponieważ w warunkach przemysłowych środki neutralizujące nie dawały na ogół spodziewanych efektów. Nanoszone na powierzchnię zrębków przed lub w trakcie hydrotermicznej obróbki powodowały miejscowe spęcznienie drewna i obniżenie nakładów energetycznych na rozwłóknienie, lecz wydajność materiałowa uległa szerokim wahaniom, wyrażającym się niekiedy na-

wet obniżeniom wydajności surowcowej w stosunku do defibracji prowadzonej bez neutralizacji, a tym samym zanieczyszczenie ścieków może ulegać nie tylko zmniejszeniu a nawet wzrostowi [123].

Badania wykazały, że wynika to z nierównomiernego rozkładu środków neutralizujących na przekroju zrębków, co powoduje hydrolizę alkaliczną na powierzchni warstwy zrębków. Natomiast w warstwach środkowych zrębków zachodzi kwaśna hydroliza. Jedynie względnie prawidłowo przebiega proces hydrolizy w warstwie pośredniej.

Dodatkowy mankament stosowania środków neutralizujących opartych o związki sodu, jak pisze Rodzeń i inni stanowi pozostawianie pewnych ilości w gotowym wyrobie. Powodują one wzrost nasiąkliwości i pęcznienia płyt, co tylko częściowo może być kompensowane przez bardziej intensywne zaklejenie hydrofobowe masy [123].

Problem został w części rozwiązany poprzez zastosowanie jako neutralizatora amoniaku, który jest zasadą łatwo penetrującą w głąb drewna i jest silniej absorbowany przez jego składnik. Absorbacja amoniaku związana jest z uplastycznieniem drewna, prawdopodobnie w wyniku niszczenia wiązań wodorowych pomiędzy składnikami drewna. Po spełnieniu swojej roli amoniak może być łatwo usunięty poprzez odparowanie, a właściwości drewna wracają do stanu pierwotnego [123].

Te właściwości amoniaku miały powodować wiązanie wytwarzających się kwasów w procesie defibracji. Natomiast dalsze operacje procesu technologicznego wytwarzania gotowego wyrobu powodować miały usuwanie amoniaku z produktu [120, 121, 123].

Przeprowadzono badania laboratoryjne w Ośrodku Badawczo – Rozwojowym w Czarnej Wodzie. Określono optymalne dawki amoniaku, dla przeciętnych warunków hydrotermicznej obróbki stosowanej w krajowym przemyśle.

Uzyskane wyniki z badań laboratoryjnych stanowiły podstawę do podjęcia prób w skali technicznej. Proces defibracji został prowadzony na termorozwłókniaczu polskiej konstrukcji typu RT – 50/M, zainstalowanym w ZPP w Czarnej Wodzie.

Badania wykazały, że zawartość substancji rozpuszczonych w wodzie w wyniku dozowania amoniaku NH_3 uległa zmniejszeniu o około 33 %. W podobnym stopniu uległ zmniejszeniu wskaźnik biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 .

Ponadto stwierdzono wyraźny spadek obciążenia głównego silnika termorozwłókniacza. Daje to dalszą możliwość ograniczenia rozpadu drewna przez obniżenie temperatury defibracji do poziomu, przy którym pobór mocy będzie taki sam, jak przy defibracji bez amoniaku przy normalnie stosowanych parametrach procesu.

Jak pisze Rodzeń i inni, opracowaną technologię wprowadzono po raz pierwszy w ZPPIW w Ruciane-Nida, ponieważ tam w wyniku domykania obiegu wody wystąpiły pewne trudności technologiczne, głównie w procesie zaklejenia masy oraz wystąpiła nadmierna korozja urządzeń. Te niekorzystne zjawiska spowodowane były przez silnie zakwaszoną wodę obiegową [123].

Trwałe wdrożenie nowego procesu defibracji w tym zakładzie zostało poprzedzone dwoma próbami trwającymi około tygodnia każda. Pozytywne wyniki prób potwierdziły słuszność decyzji wdrożenia tej metody i jej wysoką wartość techniczną.

Wykonane próby jak i długotrwałe obserwacje pozwoliły stwierdzić, że uległa zmniejszeniu wielkość ładunków zanieczyszczeń odprowadzana ze ściekami o 2/3 pierwotnej ilości.

Neutralizację środowiska defibracji amoniakiem zastosowały również: ZPP Świeradów Zdrój, ZPP Czarna Woda, ZPP w Czarnkowie i ZPPiW w Karlinie [123].

Dodatkową korzyścią uzyskiwaną z ZPP w Czarnej Wodzie to stałe zasila-
nie azotem amonowym ścieków, które to odprowadzane są, jak już wcześniej wspomniano, do rolniczej oczyszczalni ścieków, i stworzeniu tym samym korzystniejszych warunków wegetacji roślin i rozkładu substancji organicznych zawartych w ściekach [123].

Celem i ambicją myśli technicznej polskiego przemysłu przetwórstwa drewna jest doprowadzić do radykalnego rozwiązania problemu ścieków w branży. Oznacza to stworzenie warunków, w których każdy z zakładów będzie odprowadzał ładunki zanieczyszczeń leżące w bezpiecznym przedziale poniżej wyznaczonych norm, a limity danej klasy czystości wód odbiornika poniżej zrzutu ścieków nie będą przekraczane [123, 128].

Realizację przedstawionego celu skoordynowano działania idące w kierunkach [123]:

- upowszechnienia w całej branży drzewnej systemu zamkniętych obiegów wodnych,
- usprawnienia procesów technologicznych – szczególnie rozwłókniania,
- usprawnienia oczyszczania ścieków metodami biologicznymi.

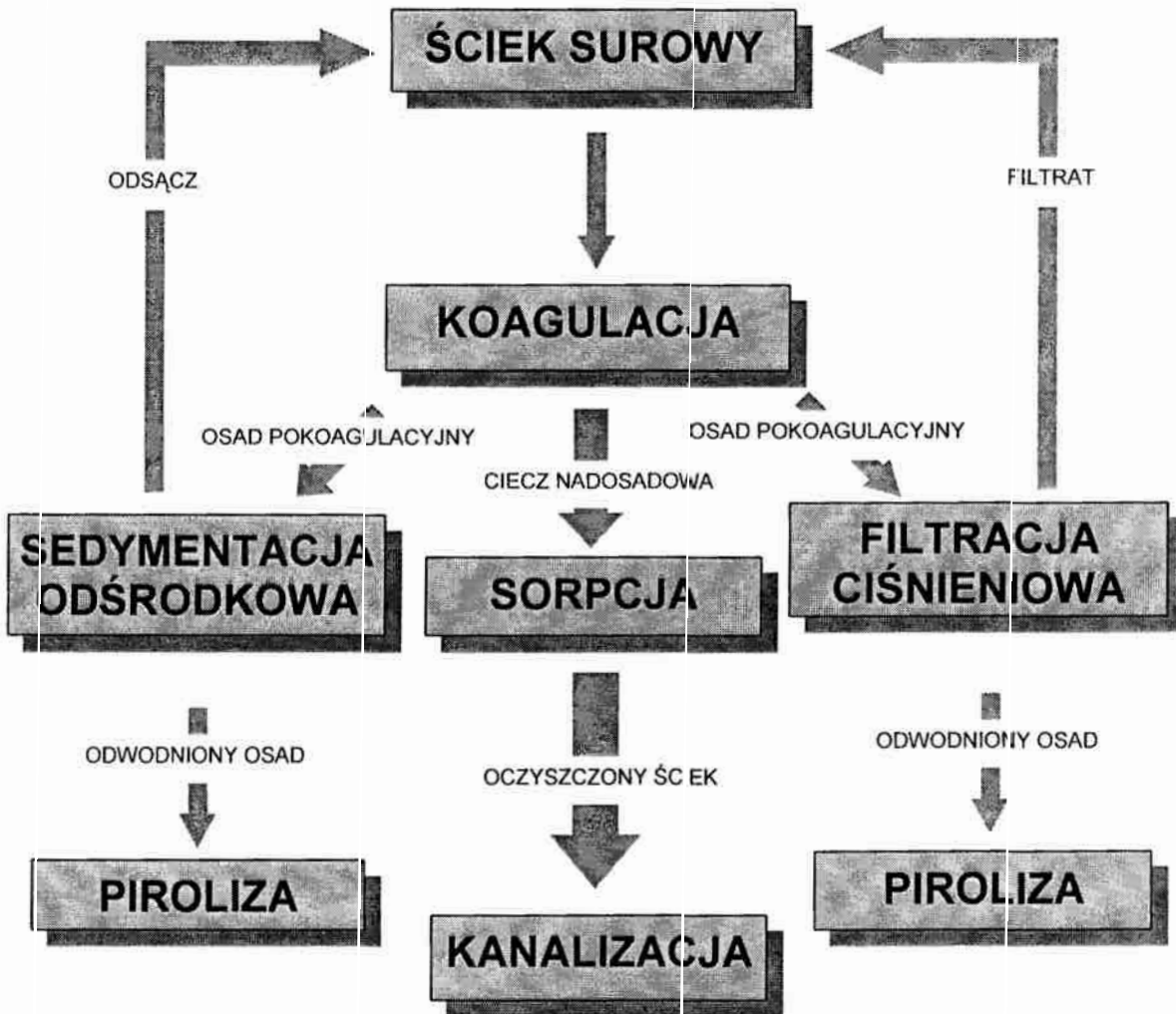
Podsumowując, można stwierdzić, że cytowani autorzy, głównie [67, 75, 76, 77, 78, 123] zwracają uwagę na konieczność ograniczenia ilości zużywanej wody w prowadzonych procesach technologicznych poprzez stworzenie zamkniętego obiegu wody, co jest bardzo korzystne pod względem ekonomicznym, ponieważ umożliwi oczyszczanie zdecydowanie mniejszej ilości ścieków obciążonych większym ładunkiem zanieczyszczeń (ścieki bardziej stężone).

Można zauważyć, że istnieje trend konstruowania układów do oczyszczania tego typu ścieków metodami głównie mechanicznymi, polegającymi ogólnie na oddzieleniu włókien, wiórów oraz pyłu drzewnego od fazy ciekłej tj. wody w procesach sedymentacji i filtracji oraz metodami biologicznymi z wykorzystaniem procesów tlenowych tj. osadu czynnego lub procesów beztlenowych tj. komór fermentacji jak również rolniczych oczyszczalni ścieków, których globalnie zasada działania polega na rozdeszczowaniu oczyszczonych ścieków na łąkach.

6. *Resume*

Stosunkowo niewielu autorów decyduje się na oczyszczanie ścieków poprodukcyjnych z przemysłu drzewnego metodami chemicznymi. Dlatego też niniejsze badania wydają się być celowe, ponieważ wypełniają pewną istniejącą lukę.

PROPOZYCJA UKŁADU TECHNOLOGICZNEGO PODCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW POPRODUKCYJNYCH POCHODZĄCYCH Z WYDZIAŁU MYJKI ZRĘBKÓW FABRYKI PRZETWÓRSTWA DREWNA POLSPAN-KRONOSPAN



Rys. 3.1. Proponowany schemat blokowy układu technologicznego oczyszczania ścieków i utylizacji odpadów poprodukcyjnych z Zakładu POLSPAN-KRONOSPAN w Szczecinku

Istnieje szereg, zaprezentowanych w poprzednim rozdziale, mechanicznych oraz biologicznych sposobów unieszkodliwiania ścieków pochodzących z przetwórstwa drewna. Niemniej jednak na podstawie studium literatury, ale przede wszystkim analizy i dotychczasowych doświadczeń własnych, zdecydowano się przeprowadzić badania polegające na próbie oczyszczania (podczyszczania) ścieków poprodukcyjnych z Zakładu Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan w Szczecinku wykorzystując układ technologiczny przedstawiony na rysunku 3.1.

Ściek surowy pochodzący z Myjki Zrębków podawany jest do I węzła technologicznego, w którym następuje proces koagulacji. W badaniach laboratoryjnych wykorzystano trzy najbardziej popularne koagulanty tj. wodorotlenek wapnia, siarczan glinowy oraz chlorek żelazowy. Parametrami zmiennymi niezależnymi były: dawka koagulantu oraz temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu. Badanymi parametrami zmiennymi wynikowymi były: odczyn pH, chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$, biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 , zawiesina ogólna Z , substancje rozpuszczone S_R , sucha pozostałość S_P , ekstrakt eterowy E_E oraz ogólny węgiel organiczny OWO .

Ciecz nadosadowa po procesie koagulacji (rysunek 3.1) i następnie sedymentacji grawitacyjnej trwającej 2 godziny, podawana jest do II węzła technologicznego tj. procesu sorpcji.

Eluat po procesie sorpcji spełniający wymagania normatywne odnośnie odprowadzania do gruntu zostaje w zależności od parametrów końcowych i wymagań technologicznych zawrócony do produkcji lub odprowadzony do kanalizacji.

Osad powstały po procesie koagulacji zostaje podany do procesu sedymentacji odśrodkowej lub też alternatywnie do procesu filtracji ciśnieniowej.

Odwodniony osad po procesie sedymentacji odśrodkowej lub filtracji ciśnieniowej został skierowany do procesu pirolizy [73], która stanowi oddzielny temat realizowany w Katedrze Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej [102, 103, 104]. Gaz pirolityczny można wykorzystać energetycznie a niewielką ilość wtórnego odpadu popirolitycznego solidyfikować.

Aby zamknąć obieg ściekowy w układzie technologicznym, odsącz po procesie sedymentacji odśrodkowej oraz filtrat po procesie filtracji ciśnieniowej można zawrócić, w zależności od wartości badanych wskaźników zmiennych wynikowych, do zbiornika ścieków surowych.

. WYBÓR MATEMATYCZNEJ METODY OPISU REZULTATÓW BADAŃ

Istnieje wiele sposobów matematycznego opisu zjawisk zachodzących podczas prowadzenia badań laboratoryjnych [26, 27, 46, 57, 86, 87, 92, 109]. Wielu autorów opisując te zjawiska wykorzystuje zawiły rachunek całkowity. Jednak, jak dowodzi praktyka, warunkiem powszechnej stosowalności opisu matematycznego analityczno-empirycznego jest jego przystępność dla szerokiego grona odbiorców, poprzez stosunkowo możliwie mało skomplikowany jego zapis.

W trakcie prowadzenia doświadczeń operujemy zmiennymi czyli wielkościami, które mierzymy, kontrolujemy lub którymi manipulujemy w jakiś sposób w trakcie badań. Mogą mieć one w różnych przypadkach różne właściwości, zwłaszcza ze względu na rolę jaką pełnią w naszych badaniach jak też ze względu na to jaki rodzaj miary można do nich zastosować [26, 28, 126, 139].

Większość badań doświadczalnych można zaliczyć do jednej z dwóch kategorii: W badaniu korelacyjnym badacz nie wpływa (albo przynajmniej stara się nie wpływać) na żadną ze zmiennych rejestrując je jedynie i obserwując relacje (korelacje) między pewnymi podzbiorami zmiennych. W badaniach eksperymentalnych badacz manipuluje niektórymi zmiennymi, a następnie mierzy wpływ tych manipulacji na inne zmienne. W trakcie analizy danych będących wynikiem badania eksperymentalnego zdarza się również obliczać korelacje między zmiennymi, w szczególności pomiędzy tymi, którymi manipulujemy a tymi, na które ta manipulacja wpłynęła. Dane pochodzące z badania eksperymentalnego dostarczają jednak najczęściej informacji lepszej jakościowo niż dane z badań korelacyjnych. Jedynie badania typu eksperymentalnego mogą efektywnie dowieść relacji przyczynowej między zmiennymi. Jeśli na przykład stwierdzimy, że ilekroć zmieniamy wartość zmiennej A to zmienia się wartość zmiennej B wówczas możemy wysnuć wniosek, że zmienna A wpływa na zmienną B. Dane z badań korelacyjnych mogą być jedynie interpretowane w sposób przyczynowy w świetle pewnych teorii, lecz nigdy nie pozwalają na ostateczne udowodnienie istnienia związku przyczynowego [26, 28, 92, 139].

Zmiennymi niezależnymi nazywamy te spośród zmiennych, których wartość możemy zmieniać (zmienne manipulowane) podczas gdy zmienne zależne są jedynie mierzone lub rejestrowane. Terminy zależny i niezależny mają zastosowanie głównie w badaniach typu eksperymentalnego, gdzie pewne zmienne są manipulowane i w tym sensie są one niezależne od początkowych wzorców zachowania, intencji itp. cech obiektów. O pewnych innych zmiennych przewidujemy, że będą one zależne od manipulacji lub innych okoliczności eksperymentu. Rozumiemy przez to, że one zależą od tego co obiekt uczyni w odpowiedzi na zadane zmiany. Nieco w opozycji do natury tego rozróżnienia terminy te bywają również używane w badaniach gdzie nie manipuluje się dosłownie zmiennymi niezależnymi lecz jedynie przypisuje obiekty do pewnych grup eksperymentalnych na podstawie posiadanych przez nie cech.

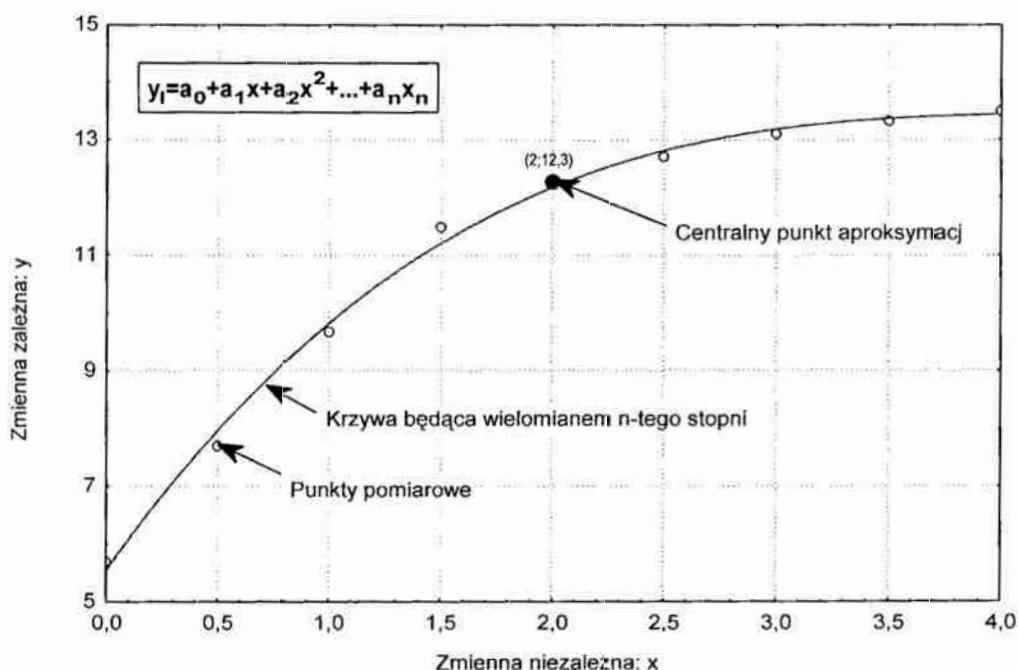
Zmienne różnią się pod względem tego jak dobrze mogą być mierzone, to znaczy jaką ilość mierzalnej informacji można uzyskać w trakcie ich pomiaru. Oczywiście powyższe stwierdzenie musi być rozważane w świetle tego, że każdy pomiar dokonywany jest z błędem, który ogranicza ilość informacji dostępnej w trakcie pomiaru [26, 28, 92, 139].

Poszukiwanie zależności między zmiennymi jest, ogólnie rzecz biorąc, podstawowym celem każdego badania naukowego. Filozofia nauki uczy, że nie ma innego sposobu wyrażenia znaczenia niż poprzez relacje pomiędzy pewnymi kategoriami ilościowymi lub jakościowymi. W obydwu przypadkach sprowadza się to do wykrywania relacji pomiędzy zmiennymi. W badaniach typu korelacyjnego pomiar takich relacji odbywa się w najprostszy sposób. Należy jednak podkreślić, że badania typu eksperymentalnego nie różnią się pod tym względem [28, 52, 139].

I. APROKSYMACYJNA METODA PUNKTU CENTRALNEGO

Badanie związków pomiędzy wieloma zmiennymi niezależnymi (objaśniającymi) a zmienną zależną (kryterialną, objaśnianą) dokonano stosując aproksymacyjną metodę punktu centralnego [2, 99, 100, 105, 106, 109]. Wcześniej, w roku 1975 metodę opracował i zastosował w swej pracy habilitacyjnej T. Piecuch – promotor niniejszej dysertacji. Następnie A. M. Anielak rozwinęła tę metodę do aproksymacji wobec prostej, którą zastosowała w swej pracy doktorskiej [3] – potem opublikowaną we fragmentach razem z promotorem [99, 100].

Ogólny problem obliczeniowy, jaki należy rozwiązać w takiej analizie, polega na dopasowaniu krzywej będącej wielomianem n -tego stopnia do zbioru punktów. Zależności funkcyjne pomiędzy rozpatrywanymi zmiennymi określane są wstępnie poprzez aproksymację metodą najmniejszych kwadratów, polegającą na takim doborze równania będącego najczęściej wielomianem, że suma kwadratów odległości punktów na wykresie rozrzutu od krzywej aproksymacyjnej będzie minimalna [86, 139].



Rys. 4.1. Wykres wpływu zmiany wartości zmiennej niezależnej x na zmianę wartości zmiennej zależnej y

Otrzymana funkcja przedstawiona na rysunku 4.1, stanowiąca wielomian n -tego stopnia na pierwszym stopniu aproksymacji ma postać:

$$y_I = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n \cdot x^n \quad /4.1/$$

stąd:

$$y_I = \sum_{n=0} a_n \cdot x^n \quad /4.2/$$

gdzie:

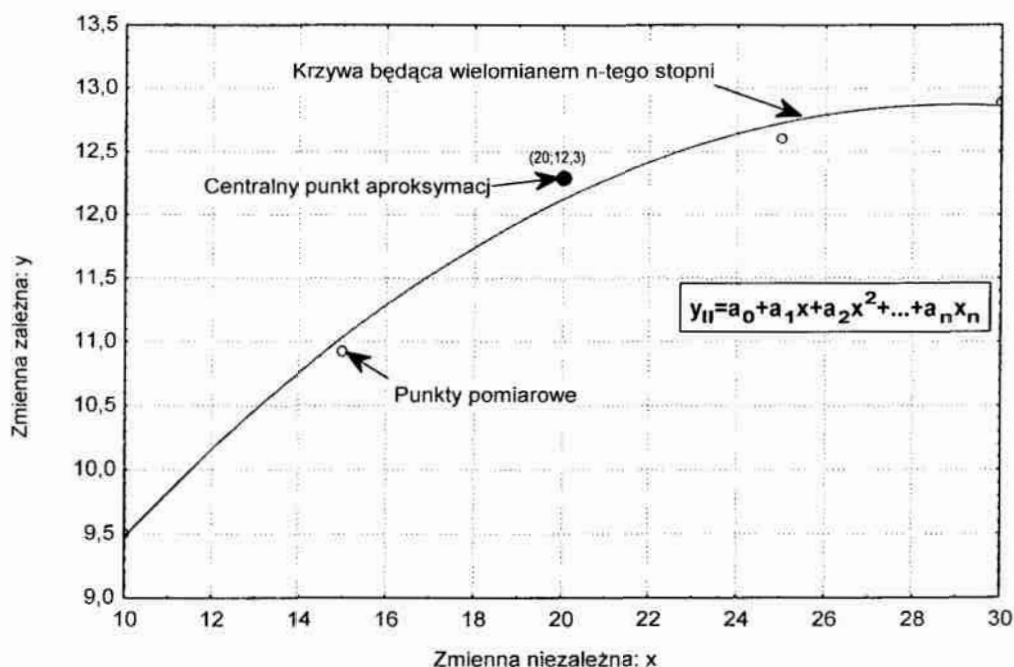
- y_I - wielkość wyjściowa zależna na pierwszym stopniu aproksymacji,
- a_0, a_1, a_2, a_3, a_n - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu n-tego stopnia,
- x - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik.

Zakładając współrzędne centralnego punktu aproksymacji $A(a, b)$ wyznacza się stałą na pierwszym stopniu aproksymacji dla tego punktu [105, 106, 109]:

$$c_I = y_I(a) \quad /4.3/$$

gdzie:

- c_I – wartość stałej aproksymacji na pierwszym stopniu aproksymacji,



Rys. 4.2. Wykres wpływu zmiany wartości zmiennej niezależnej x na zmianę wartości zmiennej zależnej y

Na drugim stopniu aproksymacji, równanie będące wielomianem n-tego stopnia, przedstawione na rysunku 4.2 wyznacza się identycznie jak poprzednio [105, 106, 109]:

$$y_{II} = \sum_{n=0} a_n \cdot x^n \quad /4.4/$$

gdzie:

- y_{II} - wielkość wyjściowa zależna na drugim stopniu aproksymacji,
- a_n - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu n-tego stopnia,
- x - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik.

Równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$y = y_I + y_{II} - c_I \quad /4.5/$$

lub inaczej:

$$y = \sum_{n=1}^II y_n - c_I \quad /4.6/$$

gdzie:

- y_I – wielomian n-tego stopnia na pierwszym stopniu aproksymacji,
- y_{II} – wielomian n-tego stopnia na drugim stopniu aproksymacji,
- c_I – wartość stałej aproksymacji na pierwszym stopniu aproksymacji.

Po zakończonej pełnej serii badań otrzymujemy pewną abstrakcyjną przestrzeń matematyczną pęku krzywych, przedstawioną na rysunku 4.3 [105, 106, 109]:

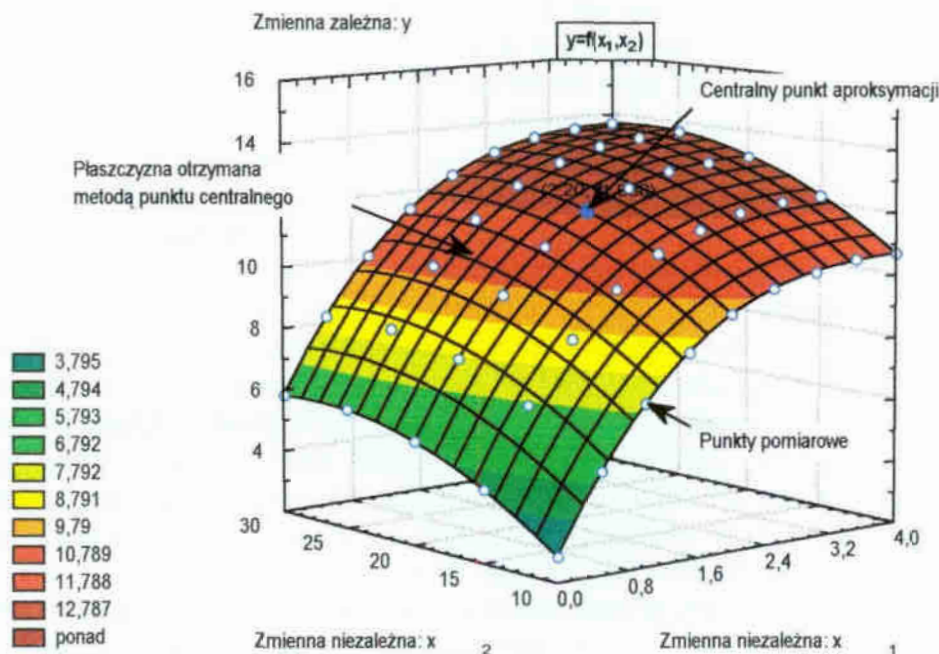
$$y = \sum_{i=1}^n y_n - \sum_{i=1}^n c_{n-1} \quad /4.7/$$

lub inaczej:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad /4.8/$$

gdzie:

- y_n – aproksymowany wielomian na n-tym stopniu aproksymacji,
- c_n – wartość stałej na n-tym stopniu aproksymacji,
- x_1, x_2, x_n - wielkości wejściowe niezależne, czyli tzw. czynniki.



Rys. 4.3. Wykres wpływu zmiany wartości zmiennych niezależnych x_1 i x_2 na zmianę wartości zmiennej zależnej y

Charakterystyczną cechą tej metody jest to, że wszystkie krzywe przebiegają zawsze przez jeden wspólny centralny punkt. Oczywiście poszczególne

krzywe mają swój początek i koniec ograniczony przedziałami zmian (od + do) w których poszczególne zmienne niezależne x_1, x_2, \dots, x_n były zadawane. Można zatem przyjąć, że te poszczególne przebiegi tworzą między sobą pewną przestrzeń w której otrzymane w konsekwencji takiej aproksymacji równania są często wystarczająco dokładne [2, 105, 106, 109].

Trzeba też zaznaczyć, że w zastosowanej tu metodzie aproksymacji wobec centralnego punktu, przyjęto upraszczające założenie, że badane parametry zmienne niezależne x_1, x_2, x_3 oraz x_n nie posiadają między sobą interakcji bądź też ewentualne interakcje ich między sobą są tak dalece mało istotne w stosunku do efektu zmian na wynik procesu pojedynczego czynnika x_i – iż nie popelniając dużego błędu można te ewentualne interakcje pominąć.

Aby to zweryfikować należało po zakończeniu takiej serii badań już po ustaleniu końcowych równań matematycznych analityczno-empirycznych wykonać należy jeszcze dodatkowo kilka losowych doświadczeń przy zadanych z góry wybranych dowolnie wartościach poszczególnych zmiennych x_1, x_2, \dots, x_n mieszczących się w badanych poprzednio przedziałach zmian, celowo dobranych w taki sposób aby nie kojarzyły się te wartości z punktem centralnym aproksymacji lecz tylko z przestrzenią wokół tego punktu – a więc przestrzenią w której przyjmuje się, iż otrzymane równania można stosować [2, 105, 106, 109].

2. TEST T-STUDENTA

Istotność czyli wiarygodność jest znacznie mniej oczywista intuicyjnie lecz jest niezmiernie ważna. Dotyczy ona reprezentatywności wyniku uzyskanego na podstawie pobranej próbki w odniesieniu do całej badanej populacji. Informuje nas ona jakie jest prawdopodobieństwo tego, że analogiczna (jak ta stwierdzona w próbce aktualnie mierzonej) relacja została by zmierzona gdyby eksperyment powtórzyć na innych próbkach pobranych z tej samej populacji. Jak pisze Dąbkowski badacz nigdy nie ogranicza swoich zainteresowań do mierzonej próbki lecz faktycznie próbka potrzebna mu jest jedynie do tego aby dostarczyć mu informacji o całej badanej populacji. Jeżeli badanie przeprowadzone jest wedle pewnych zasad, o których będzie mowa w dalszej części, wówczas istotność relacji zmierzonej w próbie może być wyrażona ilościowo w postaci konkretnej liczby (technicznie nazywa się ją poziomem istotności lub poziomem - p) [28, 92, 126, 139].

Statystyczną istotnością wyniku nazywamy miarę stopnia do jakiego jest on prawdziwy (w sensie jego reprezentatywności dla całej badanej populacji). Bardziej technicznie rzecz biorąc wartość poziomu - p stanowi malejący wskaźnik wiarygodności rezultatu. Im wyższy poziom - p tym mniej możemy być pewni, że relacja obserwowana w próbce jest wiarygodnym wskaźnikiem relacji pomiędzy mierzonymi wielkościami w całej interesującej nas populacji. Dokładnie rzecz biorąc poziom - p odpowiada prawdopodobieństwu popelnienia błędu polegającego na tym, że przyjmujemy uzyskany rezultat jako prawdziwy tj. reprezentatywny dla populacji. Na przykład poziom - p równy 0,05 (tzn. 1/20) oznacza, że istnieje jedna na dwadzieścia szansa, iż odkryta w próbce relacja jest dziełem przypadku. Inaczej mówiąc, zakładając, że w populacji relacja taka nie zachodzi, a my będziemy powtarzać doświadczenie jedno po drugim w długim ciągu, to możemy oczekiwać, że w przybliżeniu w co dwudziestym eksperymencie zmierzona relacja będzie równie silna lub mocniejsza, niż ta która została zmierzona aktualnie. W wielu dziedzinach badań poziom istotności równy 0,05 jest przyjmowany jako graniczna wartość akceptowalnego poziomu błędu [28, 46, 139].

Decyzja o tym jaki poziom istotności skłonni jesteśmy uznać za rzeczywiste istotny jest zawsze podejmowana w sposób arbitralny. Oznacza to, że wybór poziomu istotności powyżej którego rezultat będzie odrzucany jako nieistotny jest wyborem umownym. W praktyce oznacza to, że ostateczna decyzja w tym względzie zależy od wielu czynników, od tego czy wynik był przewidziany a priori czy też został uzyskany post hoc (po fakcie) w wyniku wielu analiz i porównań przeprowadzonych na określonym zestawie danych, od siły nagromadzonej potwierdzającej go ewidencji i od tradycji panującej w danej dziedzinie badań. W wielu dziedzinach badań jako typową wartość graniczną poziomu istotności przyjmuje się, jak wcześniej wspomniano, $p = 0,05$. Poniżej tej wartości rezultat oceniany jest jako statystycznie istotny. Pamiętać jednak należy, że wartość ta niesie w sobie dość dużą możliwość popełnienia błędu (5%). Wyniki istotne na poziomie $p = 0,01$ uważa się powszechnie jako statystycznie istotne, zaś wyniki istotne na poziomie $p = 0,005$ lub $p = 0,001$ nazywane bywają wysoce istotne. Pamiętajmy jednak, że tego typu klasyfikacje są niczym innym niż tylko dowolnymi konwencjami opartymi na doświadczeniu badawczym [28, 86, 139].

Im więcej analiz przeprowadzimy na określonym zbiorze danych tym większa liczba wyników ma szansę przekroczyć ustalony poziom istotności przez przypadek. Jeśli na przykład policzymy korelacje pomiędzy dziesięcioma zmiennymi (łącznie 45 współczynników korelacji), to możemy się spodziewać, że przez przypadek około dwa z nich (tzn. jeden na każde 20) będzie istotnych na poziomie $p = 0,05$, nawet jeżeli wartości zmiennych były kompletnie losowe a w populacji generalnej nie występują żadne korelacje między tymi zmiennymi. Niektóre procedury statystyczne, w których ma się do czynienia z wieloma porównaniami (i w związku z tym większą szansą wystąpienia takich błędów) przewidują na tę okoliczność specjalne korektury lub dopasowanie w zależności od liczby porównań. Większość podstawowych metod statystycznych (a w szczególności metody eksploracji danych) nie oferują jednak żadnych remediów w tym względzie. Okoliczność ta stawia przed badaczem szczególne wymagania co do ostrożności w ocenie niespodziewanych rezultatów badań [28, 92, 139].

Jak już wcześniej wspomniano siła i wiarygodność są dwiema różnymi cechami zależności między zmiennymi. Nie są one jednak zupełnie niezależne od siebie. Najogólniej rzecz traktując można powiedzieć, że w próbkę o określonej liczebności, im większa siła zależności istnieje między zmiennymi tym bardziej istotna jest ta zależność [28, 92, 139].

Jeżeli założymy iż w populacji generalnej pomiędzy interesującymi nas zmiennymi nie ma żadnej zależności to najbardziej prawdopodobnym wynikiem badania statystycznego w próbkę będzie również brak takiej zależności. Łatwo stąd o wniosek, że im silniejsza relacja między zmiennymi została zmierzona w próbkę tym mniej prawdopodobnym jest brak takiej relacji w populacji generalnej. Jak stąd widać siła i istotność relacji między zmiennymi są ze sobą związane i można wyliczyć istotność na podstawie wartości siły relacji i na odwrót. Stwierdzenie to jest jednak prawdziwe tylko w odniesieniu do próbki o stałej wielkości. Relacja (zależność) o określonej sile może się bowiem okazać albo bardzo istotna albo kompletnie nieistotna w zależności od wielkości próbki [28, 86].

Jeśli mamy do czynienia z małą liczbą obserwacji wówczas istnieje też mała liczba wszystkich możliwych kombinacji różnych wartości poszczególnych zmiennych, a co za tym idzie, prawdopodobieństwo tego, że przez przypadek zdarzy się w pomiarze kombinacja wskazująca na silną zależność jest relatywnie duże [28, 86].

Jeśli siła zależności między zmiennymi jest obiektywnie (to znaczy w populacji generalnej) mała, to nie sposób taką zależność wykryć inaczej niż przy pomocy próbek o dużej liczności. Nawet jeżeli nasza próbka jest doskonale reprezentatywna rezultat nie będzie statystycznie istotny, jeśli próbka jest mała. Analogicznie, w przypadku kiedy zależność jest obiektywnie (w populacji generalnej) bardzo silna to może być udowodniona nawet jeśli próbka nie jest liczna [28, 86].

Im mniejsza siła relacji między zmiennymi tym większa liczność próbki jest niezbędna dla jej udowodnienia. Widać, że niezbędna liczność próbki wzrasta wraz ze zmniejszaniem się badanego efektu. Kiedy wielkość efektu zbliża się do zera wówczas liczność próbki niezbędnej do jego wykrycia musi rosnać do nieskończoności. Inaczej można to sformułować tak, że jeśli zależność w populacji generalnej prawie nie istnieje to do tego żeby ten fakt wykryć trzeba przebadać całą populację. Istotność statystyczna reprezentuje prawdopodobieństwo tego, że analogiczny wynik otrzymalibyśmy gdybyśmy przebadali całą populację. Innymi słowy wszystko co można wykazać po przebadaniu całej populacji generalnej jest z definicji istotne na najwyższym poziomie istotności, dotyczy to także rezultatu mówiącego o braku istnienia badanych efektów (braku relacji między zmiennymi).

Statystycy wymyślili wiele miar siły powiązań między zmiennymi. Wybór którejs z nich w określonym przypadku, zależy od tego ile zmiennych wchodzi w rachubę, jakie są skale pomiarowe, jaka jest natura badanych relacji itp. Prawie wszystkie z nich jednakże oparte są na zasadzie porównania siły badanej relacji z największą siłą relacji możliwą dla zmiennych, których pomiaru dokonujemy. Używając języka fachowego, normalna droga dokonania takiej oceny polega na zbadaniu zróżnicowania (zmienności) wartości mierzonych zmiennych, a następnie na obliczeniu jaka część tej ogólnie dostępnej zmienności może być przypisana faktowi, że zmienność jest wspólna dla dwóch lub więcej badanych zmiennych. W terminologii mniej technicznej da się to wyrazić w ten sposób, że porównujemy to co jest wspólne dla interesujących nas zmiennych z tym co mogłoby być dla nich wspólne gdyby były powiązane ze sobą w stu procentach [28, 86, 139].

Ponieważ ostatecznym celem większości testów statystycznych jest ocena relacji zachodzących między zmiennymi przeto większość tych testów posiada wspólną postać opartą na zasadach opisanych poprzednio. Używając ponownie terminologii fachowej oparte są one na wartości stosunku pewnej miary wspólnej zmienności interesujących nas zmiennych do ich ogólnej (całkowitej) zmienności. W ramach terminologii statystycznej termin zmienność wyjaśniona nie oznacza bynajmniej, że zmienność ta jest przez badacza zrozumiała w sensie conceptualnym. Używamy jej jedynie po to by zaznaczyć, że chodzi o wspólną zmienność badanych cech, to znaczy tę część zmienności jednej zmiennej, która może być wyjaśniona wartościami drugiej zmiennej i na odwrót [28, 86, 139].

Po obliczeniu miary relacji pomiędzy dwiema zmiennymi (tak jak zostało to opisane powyżej) natychmiast powstaje pytanie: jak istotna jest ta zależność?. Czy na przykład 40 % wyjaśnionej zmienności jest wystarczające do uznania relacji za istotną? Odpowiedź brzmi: to zależy. Przede wszystkim istotność zależy od liczności próbki. Jak wcześniej wspomniano, na podstawie bardzo licznej próbki nawet bardzo słaba zależność może być uznana za istotną podczas gdy małe próbki nie pozwalają na ocenę wiarygodności nawet bardzo silnych zależności. Widać potrzebę posiadania funkcji, która wyrażałaby związek pomiędzy siłą a istotnością relacji pomiędzy zmiennymi w zależności od liczności próbki. Funkcja taka odpowiadałaby na pytanie: jak dalece prawdopodobne jest uzyskanie obserwowanej (lub większej) siły zależności w próbce określonej wielkości, przy założe-

niu, że zależność ta nie istnieje w ogóle w populacji generalnej?. Innymi słowy funkcja ta podaje wartości poziomu istotności (p), który informuje nas o prawdopodobieństwie błędu polegającego na odrzuceniu hipotezy, że zależność, którą badamy nie występuje w populacji generalnej. Ta hipoteza (brak zależności w populacji generalnej) nazywana jest w statystyce hipotezą zerową. Byłoby stanem idealnym gdyby omawiana funkcja była funkcją liniową i na przykład posiadała jedynie różne współczynniki kierunkowe dla różnych wartości wielkości próbki. Niestety jej postać jest bardziej złożona i różna w różnych przypadkach. Na szczęście jednak w większości przypadków znamy jej kształt i możemy go użyć do obliczania poziomów istotności dla różnych liczebności próbek. Większość tych funkcji jest związana z ogólnym typem funkcji zwanej normalną [28, 86, 139].

Rozkład normalny jest ważny dlatego, że w większości przypadków przybliża on w dostatecznym stopniu funkcję opisaną wcześniej. Rozkład wielu statystyk testowych jest rozkładem normalnym lub może być otrzymany z rozkładu normalnego. W tym sensie, mówiąc filozoficznie, rozkład normalny reprezentuje zweryfikowaną empirycznie ogólną prawdę o istocie rzeczy i jego status można porównać do statusu podstawowych praw nauk przyrodniczych. Dokładny kształt rozkładu normalnego (charakterystyczna krzywa dzwonowa) zdefiniowany jest przez funkcję posiadającą jedynie dwa parametry: wartość średnią i odchylenie standardowe [28, 86, 139].

Charakterystyczną cechą rozkładu normalnego jest to, że 68 % wszystkich opisywanych przezeń przypadków trafia do przedziału ± 1 odchylenia standardowego od wartości średniej, a ± 2 odchylenia standardowe obejmują 95 % przypadków. Innymi słowy w rozkładzie normalnym wartości standaryzowane mniejsze niż -2 i większe niż $+2$ zdarzać się mogą z częstością równą lub mniejszą niż 5 % (wartość standaryzowaną oblicza się odejmując od wartości zmiennej jej wartość średnią i dzieląc wynik przez odchylenie standardowe) [28, 86, 139].

Nie wszystkie, lecz większość z nich albo bezpośrednio wywodzi się z rozkładu normalnego albo jest z nim związana tak jak np. t , F czy Chi-kwadrat. Zazwyczaj testy takie wymagają żeby same badane zmienne miały rozkład normalny. Nazywamy to założeniem o normalności. Wiele zmiennych faktycznie występujących w doświadczeniach posiada rozkład normalny co stanowi dodatkowy powód, dla którego rozkład normalny odgrywa tak wielką rolę w naukach przyrodniczych. Problem powstaje wówczas gdy ktoś usiłuje zastosować test oparty na założeniu o normalności do zmiennych, które nie posiadają rozkładu normalnego. W takich wypadkach mamy zazwyczaj dwie możliwości. Albo możemy zastosować testy nie wymagające założenia o normalności (inaczej zwane testami niezależnymi od rozkładu); przy czym jest to zazwyczaj niedogodne ze względu na małą moc takich testów i ich nieelastyczność w formułowaniu wniosków. Albo mimo wszystko możemy posłużyć się testami opartymi o normalność pod warunkiem, że dysponujemy dostatecznie liczną próbką. Ta ostatnia możliwość opiera się na ogromnie ważnym twierdzeniu dzięki, któremu testy oparte na rozkładzie normalnym posiadają tak wielkie znaczenie. Mówi ono, że w miarę jak wzrasta liczność próbki rozkład statystyki testowej z próby zbliża się do rozkładu normalnego nawet jeśli zmienna, którą mierzymy nie posiada rozkładu normalnego. Twierdzenie to nosi nazwę centralnego twierdzenia granicznego [28, 86].

Chociaż wiele twierdzeń wzmiankowanych poprzednio, można dowieść metodami matematycznymi to jednak niektóre z nich ciągle nie doczekały się takiego dowodu i mogą być jedynie zademonstrowane w sposób empiryczny przy pomocy tak zwanej metody Monte Carlo. W eksperymencie przeprowadzonym tą

metodą generuje się wielką liczbę próbek przy pomocy komputera. Próbki te mają z góry zadane własności a wyniki uzyskane z nich są następnie analizowane przy pomocy szeregu różnych testów. W ten sposób można empirycznie ocenić typy i wielkość błędów jakie popełniane są gdy pewne założenia niezbędne do zastosowania specyficznych testów nie są spełnione przez analizowane dane. Metody Monte Carlo były intensywnie stosowane do zbadania wpływu niespełnienia założenia o normalności na zachowanie się testów opartych na tym założeniu. Ogólny wniosek jaki wypływa z tych badań jest taki, że konsekwencje złamania założenia o normalności nie są na ogół takie poważne jak sądzono wcześniej. Chociaż konkluzja ta nie powinna nikogo zachęcać do zaniechania troski o spełnienie założenia o normalności w jego badaniach, to jednak spowodowała ona niewątpliwie wzrost popularności stosowania testów statystycznych zależnych od typu rozkładu we wszystkich dziedzinach badań [28, 86, 139].

Test-t jest najbardziej powszechnie stosowaną metodą oceny różnic między średnimi w dwóch grupach. Teoretycznie test-t może być stosowany także w małych próbkach (np. próbkach o liczebności 10, zaś niektórzy badacze twierdzą, że nawet w mniej licznych); jedynym warunkiem jest normalność rozkładu zmiennych oraz brak istotnych różnic między wariancjami. Jak zostało to wspomniane wcześniej założenie o normalności można sprawdzić przez analizę rozkładu danych lub przy pomocy testu normalności. Założenie o równości wariancji sprawdzamy przy pomocy testu-F lub też przy pomocy mocniejszej opcji określonej jako test Levene'a (jak również modyfikacji Browna-Forsythe tego testu). Jeżeli warunki, o których mowa nie są spełnione, wówczas alternatywą pozostaje użycie jednego z testów nieparametrycznych [28, 86, 139].

Podawany w wynikach testu-t poziom-p reprezentuje prawdopodobieństwo błędu związanego z przyjęciem hipotezy o istnieniu różnic między średnimi. Mówiąc technicznie jest to prawdopodobieństwo popełnienia błędu polegającego na odrzuceniu hipotezy o braku różnicy między średnimi w dwóch badanych kategoriach populacji generalnej (reprezentowanych przez badane grupy) w sytuacji gdy stan faktyczny w populacji jest taki, iż hipoteza ta jest prawdziwa. Niektórzy badacze uważają, że jeśli znak różnicy średnich jest zgodny z przewidywaniami to można do testowania używać jedynie połowy (jednego ogona) rozkładu prawdopodobieństwa i dzielić podawany poziom-p (prawdopodobieństwo z dwoma ogonami) przez dwa. Niektórzy uważają to za błędne i polecają używać dwustronnego zbioru krytycznego [28, 86].

3. CZYNNIKOWA ANALIZA WARIANCYJNA

3.1. Klasyfikacja krzyżowa danych liczbowych

Jednym z podstawowych układów eksperymentalnych, według którego zakłada się doświadczenia, według Oktaby, jest tzw. układ bloków kompletnie zrandomizowanych. Jeżeli w odpowiednim doświadczeniu laboratoryjnym opartym na tym układzie porównujemy wartości $a=3$ wskaźników: a_1, a_2, a_3 przy $b=9$ blokach (replikacjach): b_1, b_2, \dots, b_9 , to wyniki uzyskane z $n=ab=3 \times 9=27$ otrzymanych wartości można zestawić w postaci tablicy dwukierunkowej 3×9 , czyli prostokąta o $a=3$ i $b=9$ kolumnach – rysunek 4.4 [28, 92].

Wskaźniki stanowią tu klasyfikację A, a bloki klasyfikację B, z tym, że każdy ze wskaźników występuje jeden i tylko jeden raz w każdym z bloków, przy czym, w zakresie każdej z $n=ab=27$ podklas (częściowych prostokątów) występuje $k=1$

obserwacja (jeden wynik). Poszczególne wskaźniki oraz bloki można nazwać klasami odpowiednich klasyfikacji [28, 92].

		KLASYFIKACJA B								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
KLASYFIKACJA A	1									
	2									
	3									

Rys. 4.4. Dwukierunkowa klasyfikacja krzyżowa $A \times B$ typu 3×9

W doświadczeniach czynnikowych czynniki stanowią klasyfikację, a ich poziomy – klasy. Kombinacje poziomów czynników są podklasami.

3.2. Zależność analizy wariancji od klasyfikacji danych liczbowych

W przypadku danych ortogonalnych stanowiących wartości normalnej y z jednakową wariancją σ^2 dla opracowywania wyników liczbowych stosujemy metodę opartą na analizie wariancji, polegającą na podziale wariancji wszystkich wyników na niezależne składniki odpowiadające czynnikom (źródłom zmienności) kontrolowanym przez badacza. Dzięki takiemu podziałowi, można szybko stwierdzić istotność działania badanych czynników za pomocą testów F. Metoda analizy wariancji jest prosta w rachunkach i szczególnie przejrzysta w tabelarycznym ujęciu, o ile doświadczenie założone według znanych prostych układów eksperymentalnych, bądź ogólnej, gdy wiadomo, jaką klasyfikację stanowią dane liczbowe. Pozycje analizy wariancji wykorzystuje się również przy tworzeniu wielokrotnych przedziałów ufności (np. Duncana) dla wszystkich możliwych różnic pomiędzy porównywanymi obiektami (tj. odmianami, rasami itp.) [28, 92].

Dla stwierdzenia istotności różnic między obiektami wybiera się taki losowy schemat eksperymentalny, który pozwala na wyeliminowanie czynników nieinteresujących badacza i na wyznaczenie możliwie krótkiego przedziału ufności odpowiadającego różnicy średnich obiektowych w populacji. Najbardziej podstawowymi takimi układami są [28, 92]:

- układ kompletnej randomizacji,
- bloki całkowicie zrandomizowane,
- kwadrat łaciński.

W układzie kompletnej randomizacji dzielimy całkowitą wariancję na dwa składniki:

- wariancja między obiektami S_{ob}^2 ,
- wariancja dla czynników niekontrolowanych (tzw. wariancją dla błędu e) S_e^2 .

Bloki całkowicie zrandomizowane dzielimy całkowitą wariancję na trzy składniki [92]:

- wariancja między obiektami S_{ob}^2 ,
- wariancja dla czynników niekontrolowanych (tzw. wariancją dla błędu e) S_e^2 ,
- wariancja dla bloków.

W kwadracie łacińskim całkowitą wariancję na cztery składniki [92]:

- wariancja między obiektami S_{ob}^2 ,
- wariancja dla czynników niekontrolowanych (tzw. wariancją dla błędu e) S_e^2 ,
- wariancja dla bloków,
- wariancja dla tzw. wierszy.

Rodzaj podziału wariancji całkowitej lub sumy kwadratów dla wszystkich obserwacji zależy, jak pisze Oktaba, od charakteru danych liczbowych, tj. rodzaju klasyfikacji, a w szczególności od wyboru układu eksperymentalnego. Wybór ten jest tym lepszy, im mniejszy jest średni kwadrat dla błędu [28, 92]:

$$V_e = \frac{nS_e^2}{v_e} \quad /4.9/$$

gdzie:

- v_e – liczba stopni swobody dla błędu,
- nS_e^2 – suma kwadratów odchyłeń dla błędów.

Wielkość ta wchodzi do testów F i przedziałów ufności. Można ją zmniejszyć, a co za tym idzie, zwiększyć dokładność doświadczenia poprzez [28, 92]:

- zwiększenie liczby powtórzeń,
- udoskonalenie techniki eksperymentalnej (dokładność pomiarów, obserwacji, dobór jednostek eksperymentalnych),
- zredukowanie efektów zmienności (eliminuje się efekty kontrolowane).

3.3. Rodzaje źródeł zmienności

W analizie wariancji wyników podlegających klasyfikacji krzyżowej występują następujące źródła zmienności [28]:

- między klasami klasyfikacji A lub B itd.,
- interakcje dwuczynnikowe AB, BC, AC, ...,
- trójczynnikowe ABC, BCD, ...,
- błąd eksperymentalny lub reszta czynników niekontrolowanych.

Interakcja AB obejmuje tyle efektów, ile jest podklas klasyfikacji $A \times B$. Efekt interakcyjny $A_i B_j$ jest wynikiem współdziałania i -tej klasy klasyfikacji A oraz j -tej klasy klasyfikacji B.

W klasyfikacji hierarchicznej na wynik y wpływają poza średnią populacji takie efekty jak [28]:

- efekt główny i -tej klasy klasyfikacji A,
- efekt j -tej klasy klasyfikacji B w obrębie ustalonej i -tej klasy klasyfikacji A,
- efekt klasyfikacji C w obrębie ustalonej klasy klasyfikacji B rozpatrywanej również dla ustalonej klasy klasyfikacji A itd.

3.4. Tworzenie wzorów na liczby stopni swobody na podstawie źródeł zmienności

Niech klasyfikacje A, B, C mają liczby klas odpowiednio równe: a, b, c , to wówczas według reguły tworzenia wzorów na liczby stopni swobody na podstawie źródeł zmienności [28]:

- dla źródła zmienności „między klasami B” liczba stopni swobody jest równa liczbie klas minus jeden, czyli: $v_b = b - 1$ stopni swobody,
- wyrażeniu w klasach klasyfikacji A przypisujemy liczbę a ,
- dla źródła zmienności „między klasami klasyfikacji B w klasach klasyfikacji A mamy liczbę stopni swobody będącą iloczynem dwóch poprzednich, tj.: $v_{b(a)} = a(b - 1) = ab - a$ stopni swobody,

- interakcji AB przypisujemy iloczyn liczb stopni swobody A i B, czyli: $v_{ab}=(a-1)(b-1)=ab-a-b+1$ stopni swobody.

1.5. Metoda M wyznaczania sum kwadratów nS^2 na podstawie wzorów na liczby stopni swobody

W układzie bloków kompletnie zrandomizowanych z a obiektami i b blokami na całkowitą zmienność $n=ab$ wyników y składają się trzy źródła zmienności [92]:

- między obiektami A,
- między blokami B,
- błąd.

Odpowiednie wzory na liczby stopni swobody wyraża prosta tożsamość kształtu [28, 92]:

$$n-1=(a-1)+(b-1)+(a-1)(b-1) \quad /4.10/$$

czyli:

$$n-1=(a-1)+(b-1)+ab-a-b+1 \quad /4.11/$$

Sumy kwadratów odchyłeń nS^2 , dla trzech składowych źródeł zmienności: nS_a^2 , nS_b^2 , nS_e^2 i dla zmienności całkowitej nS_y^2 wynoszą odpowiednio [28, 92]:

$$v_y=n-1 \text{ stopni swobody, } nS_y^2 = \sum y^2 - \frac{Y^2}{n}, \quad /4.12/$$

$$v_a=a-1 \text{ stopni swobody, } nS_a^2 = \frac{\sum Y_a^2}{b} - \frac{Y^2}{n}, \quad /4.13/$$

$$v_b=b-1 \text{ stopni swobody, } nS_b^2 = \frac{\sum Y_b^2}{a} - \frac{Y^2}{n}, \quad /4.14/$$

$$v_e=ab-a-b+1=n-a-b+1 \text{ stopni swobody, } nS_e^2 = \sum y^2 - \frac{\sum Y_a^2}{b} - \frac{\sum Y_b^2}{a} + \frac{Y^2}{n}, \quad /4.15/$$

gdzie:

- Y – suma wszystkich wyników doświadczenia,
- Y_a – suma wyników dla kolejnych obiektów A (sumowanie względem bloków),
- Y_b – suma wyników dla kolejnych obiektów B (sumowanie względem obiektów),

3.6. Przekształcenia zmiennych losowych w analizie wariancji

Testy istotności F i przedziały ufności w analizie wariancji, jak pisze między innymi Oktaba, stosuje się między innymi przy założeniu, że zmienne losowe y (lub błędy e) mają rozkłady normalne ze stałą wariancją σ^2 . Ponadto stawia się wymagania, aby wybrać taką skalę pomiarów, która gwarantuje addytywność efektów modelu [28, 92].

W przypadkach, kiedy nie możemy przyjąć takiego założenia, proponuje się przekształcenie zmiennej losowej y na nową zmienną z , która przynajmniej w przybliżeniu je spełnia. Najczęściej spotyka się przekształcenia zmiennej losowej y o dowolnym rozkładzie. Z teorii statystyki wiadomo, że średnia arytmetyczna

obliczona w pięciu lub więcej obserwacjach ma rozkład w przybliżeniu normalny, gdy y ma rozkład dowolny. Gdy doświadczenie dostarcza licznych obserwacji, to dla zagwarantowania normalności zmiennych zaleca się obliczanie średnich co najmniej z pięciu obserwacji. Analiza statystyczna jest prowadzona dla tak obliczonych średnich, o ile wariancje średnich obiektowanych są w przybliżeniu jednakowe.

3.7. Doświadczenie czynnikowe

Według Oktaby, metoda bloków może być stosowana, jeżeli liczba obiektów, a w doświadczeniach czynnikowych odpowiadająca jej liczba kombinacji poziomów badanych czynników nie jest zbyt wielka. Przykładowo w polowych doświadczeniach rolnych przyjmuje się 16 kombinacji w bloku, a nawet mniej. Ograniczenie to jest podyktowane wymaganiami, żeby różnice w zmienności miały charakter przypadkowy. Jeżeli wymaganie to nie jest spełnione stosuje się układy z uwikłaniem interakcji, układy kratowe oraz niekompletnych bloków [92].

Analiza wariancji dla kompletnej randomizacji, bloków kompletnej zrandomizowanych i kwadratu łacińskiego obejmuje te same źródła zmienności dla doświadczeń czynnikowych z dowolną liczbą poziomów czynników, co dla tychże doświadczeń z czynnikami o dwu poziomach.

R. A. Fisher i F. Yates propagowali stosowanie układów czynnikowych. Jednym z podstawowych pojęć w doświadczeniach czynnikowych jest interakcja. Jeżeli efekty pewnego lub wszystkich czynników zmieniają się wraz ze zmianami poziomów innych czynników, to wówczas czynniki te na siebie wzajemnie oddziałują, czyli że między nimi występuje interakcja [28].

Przypuśćmy, że każda z ab kombinacji poziomów dwu czynników A i B odpowiednio o a i b poziomach jest replikowana k razy, czyli stosowana wobec k jednostek eksperymentalnych. Układ wyników jest tu kombinacją klasyfikacji krzyżowej z hierarchiczną o symbolu E w AxB , czyli $E(AxB)$. Analiza wariancji ma przebieg dokładnie taki sam jak dla podwójnej klasyfikacji krzyżowej z tą samą liczbą obserwacji w każdej z ab podklas. Odpowiedni model matematyczny takiego doświadczenia jest kształtu [28, 92]:

$$y_{ijp} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + e_{ijp} \quad /4.16/$$

gdzie:

- α_i – efekt główny i -tego poziomu klasyfikacji A,
- β_j – efekt główny j -tego poziomu klasyfikacji B,
- $(\alpha\beta)_{ij}$ – efekt interakcyjny kombinacji tych dwóch poziomów klasyfikacji A i B.

BADANIA WŁASNE PROCESOWE

1. BADANIA PROCESU KOAGULACJI

1.1. Charakterystyka ścieku surowego poprodukcyjnego pochodzącego z Myjki Zrębków użytego do badań procesowych

W tabelicy 5.1 przedstawiono ogólną charakterystykę uśrednionych poprodukcyjnych ścieków z Wydziału Myjki Zrębków Zakładu POLSPAN-KRONOSPAN w Szczecinku.

Tab. 5.1. Charakterystyka ścieku poprodukcyjnego z Wydziału Myjki Zrębków Zakładu POLSPAN-KRONOSPAN w Szczecinku

LP	WSKAŹNIK	SYMBOL	JEDNOSTKA	WARTOŚĆ	NORMA
1	Odczyn	PH	-	5,7	6,5÷9,0
2	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	ChZT _{Cr}	mg O ₂ /dm ³	12300	150
3	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	4800	30
4	Zawiesina ogólna	Z _{og}	mg/dm ³	23520	50
5	Substancje rozpuszczone	S _R	mg/dm ³	2830	2000
6	Sucha pozostałość	S _P	mg/dm ³	26350	2050
7	Ekstrakt eterowy	EE	mg/dm ³	426	30
8	Ogólny węgiel organiczny	OWO	mg/dm ³	14830	40

Na podstawie wyników zawartych w tabeli 5.1 możemy stwierdzić, że stosunkowo dużo przekroczone są wartości dopuszczalne wszystkich badanych parametrów zmiennych wynikowych. Najbardziej ponieważ aż około 160 razy przekroczona została wartość dopuszczalna wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅, oraz chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} – ponieważ aż 80 razy. Iloraz ChZT_{Cr}/BZT₅ będący wykładnikiem według Bernackiej [13] i zespołu podatności substancji organicznej zawartej w ściekach na procesy biodegradacji wynosi około 2,56. Oznacza to w związku z tym, iż ściek pochodzący z Myjki Zrębków Fabryki Polspan-Kronospan w Szczecinku mając stosunkowo wysoką wartość ilorazu ChZT_{Cr}/BZT₅ jest słabo podatny na procesy biodegradacji, podobnie jak ściek analizowany przez Maleja [76], który miał wartość omawianego ilorazu ChZT_{Cr}/BZT₅ po zastosowaniu zintegrowanych procesów podczyszczania około 2,5.

1.2. Koagulacja wodorotlenkiem wapnia

1.2.1. Metodyka doświadczalnictwa

Parametrami zmiennymi niezależnymi w badanym procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia Ca(OH)₂ były:

- x₁ – dawka koagulantu wodorotlenku wapnia Ca(OH)₂ D [g/dm³],

□ x_2 – temperatura początkowa ścieków nadanych T [$^{\circ}\text{C}$].

Parametrami zmiennymi zależnymi tzw. wynikowymi były [11, 31, 32, 40, 98, 153]:

□ y_1 – odczyn pH [-],

□ y_2 – chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],

□ y_3 – biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],

□ y_4 – zawiesina ogólna Z [mg/dm^3],

□ y_5 – substancje rozpuszczone S_R [mg/dm^3],

□ y_6 – sucha pozostałość S_P [mg/dm^3],

□ y_7 – ekstrakt eterowy E_E [mg/dm^3],

□ y_8 – ogólny węgiel organiczny OWO [mg/dm^3],

W pierwszej serii badań parametrem niezależnym stałym była temperatura początkowa ścieków nadanych wynosząca 20°C (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Pierwszy rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_1) tj. dawkę koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zmieniano w przedziale od $0,00$ do $4,00$ g/dm^3 , ze stopniowaniem co $0,50$ g/dm^3 - umożliwiającym w miarę dokładne zaobserwowanie i następnie odzwierciedlenie zmian parametrów zmiennych wynikowych ($y_1 \div y_8$) na wykresach przedstawionych na rysunkach od 5.1 do 5.24.

W drugiej serii badań parametrem stałym niezależnym była dawka koagulantu wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wynosząca $2,00$ g/dm^3 (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Drugi rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_2) tj. temperaturę początkową ścieków nadanych do procesu koagulacji zmieniano w przedziale od 10 do 30°C , ze stopniowaniem co 5°C .

Proces koagulacji prowadzony był z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego. Pierwsza faza koagulacji tj. szybkie mieszanie prowadzone było w czasie 30 sekund od momentu dodania wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Podczas szybkiego mieszania ilość obrotów wynosiła 30 min^{-1} . W drugiej fazie koagulacji tj. podczas wolnego mieszania trwającego 20 minut ilość obrotów wynosiła 4 min^{-1} . Czas sedymentacji wynosił 2 godziny [6].

2.2. Opis i analiza wyników

2.2.1. Odczyn pH

Wyniki badań wpływu zmiany dawki wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na wartość odczynu pH w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.2 i przedstawiono na wykresie nr 5.1.

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w przedziale od $0,00$ g/dm^3 do $4,00$ g/dm^3 wartość odczynu pH wzrasta od $5,70$ do $13,50$. Idea oczyszczania ścieków w środowisku alkalicznym, jak pisze Dziubek, polega głównie na wykorzystaniu koagulacyjnych i adsorpcyjnych właściwości wodorotlenku magnezowego, wytrąconego w postaci galaretowatego osadu. Wodorotlenek magnezowy może być wytrącony z soli magnezowych obecnych w wodzie lub ściekach czy też specjalnie do nich dodanych. Do alkalizacji wody służy zazwyczaj wapno stosowane najczęściej w postaci mleka wapiennego. Wapno oprócz własności alkalizujących może spełniać także rolę koagulantu w stosunku do koloidów o charakterze mineralnym [36].

Wodorotlenek magnezowy wytrąca się na skutek alkalizacji wody zawierającej jony Mg^{2+} w postaci trudno rozpuszczalnych kłaczków o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej. Optymalny odczyn pH wody dla wytrącenia $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zale-

ży od stężenia jonów Mg^{2+} w roztworze w stanie równowagi, temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu oraz ogólnego zasolenia. Dla uzyskania szybkiego wytrącania $Mg(OH)_2$ konieczna jest obecność nadmiaru jonów OH^- . Znaczące wytrącanie $Mg(OH)_2$ następuje powyżej pH 10,5 i wraz ze wzrostem pH maleje jego rozpuszczalność [141, 142].

Tab. 5.2. Wyniki badań wpływu zmiany dawki wodorotlenku wapnia $Ca(OH)_2$ [g/dm^3] na zmianę wartości odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej ($T = const = 20^\circ C$)

Lp	DAWKA $Ca(OH)_2$	ODCZYN
	D [g/dm^3]	pH [-]
1	0,00	5,70
2	0,50	7,70
3	1,00	9,68
4	1,50	11,50
5	2,00	12,30
6	2,50	12,70
7	3,00	12,70
8	3,50	13,33
9	4,00	13,50

Alkaliczacja wody wapnem składa się z dwóm etapów. W pierwszym etapie do pH około 10,4 ma miejsce przede wszystkim wiązanie dwutlenku węgla wolnego i związanego w postaci wodorowęglanów, czyli tzw. dekarbonizacja wody. Wielkość dawki wapna zależy od kwasowości ogólnej i zasolenia wody, a głównym produktem tego etapu jest drobnokrystaliczny osad węglanu wapniowego. Dalsze dodawanie wapna, w drugim etapie alkaliczacji wody, prowadzi na skutek wzrostu stężenia jonów OH^- w wodzie do podniesienia pH powyżej wartości 10,5. W etapie tym zachodzi szybkie wytrącanie $Mg(OH)_2$ w postaci galaretowatego osadu, w ilości zależnej od stężenia jonów Mg^{2+} w wodzie oraz jej temperatury [36].

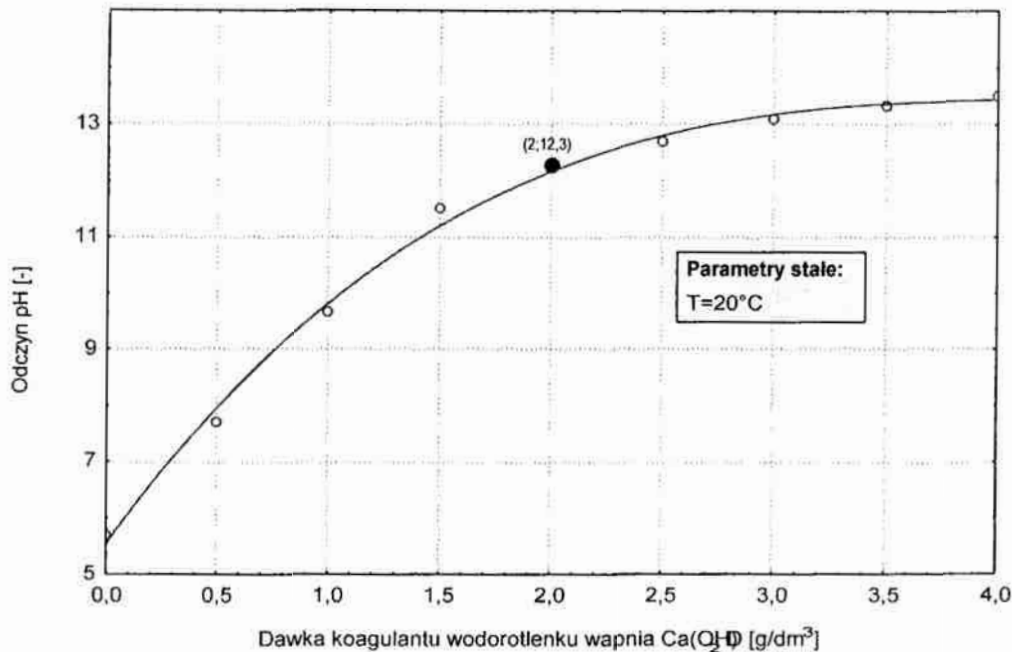
Istnieje zdaniem Dziubka zależność pomiędzy stopniem klarowania ścieków a ilością $CaCO_3$ i $Mg(OH)_2$, wytrączanych w procesie koagulacji wapnem. Dobre klarowanie ścieków o wysokiej twardości i zasadowości otrzymano już przy pH 9,5 co można tłumaczyć wystarczająco dużą gęstością cząstek $CaCO_3$. Klarowanie ścieków o niskiej twardości i zasadowości przebiegało dopiero przy pH > 11,0, co tłumaczy się flokulującym wpływem $Mg(OH)_2$. Zaobserwowano także wpływ ortofosforanów na poprawę stopnia klarowania ścieków [36].

Ponadto hydroliza i utlenienie związków żelaza tlenem atmosferycznym według badań Maruyama oraz Świdorskiej-Bróż możliwe jest już powyżej pH 6,8. Natomiast mangan utlenia się dopiero w środowisku alkalicznym. Można stwierdzić, że w procesie koagulacji w środowisku alkalicznym zostaną usunięte związki żelaza i manganu obecne w wodzie zarówno w postaci soli rozpuszczonych jak i w postaci kompleksów [80, 141, 142].

Oprócz żelaza i manganu również pozostałe metale obecne w wodach i ściekach usuwane są skutecznie w procesie koagulacji wapnem. Badania Maruyama i Świdorskiej-Bróż nad wpływem pH na stopień usuwania metali wykazały, że przy pH powyżej 11,0 następuje praktycznie całkowite wytrącenie większości z nich [80, 144].

Najwyższy stopień dezynfekcji wody i ścieków, a także osadów występuje, gdy koagulacja i flokulacja zachodzą w środowisku alkalicznym. Stwierdzono wyraźną zdolność wodorotlenku magnezowego do dezaktywacji wirusów [12].

Podwyższenie pH wody wapnem do 11,0 + 11,5 powodowało praktycznie 100 % dezaktywację bakterii z grupy *E. coli*, *S. typhosa* i *S. montivideo* po cztero godzinnym czasie kontaktu w temperaturze 228 K [23].



Rys. 5.1. Wykres wpływu zmiany dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm³] na zmianę wartości odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej

Przyjętą wartością wobec punktu centralnego aproksymacji dozowanego koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odnośnie obniżki badanych w pracy parametrów zmiennych wynikowych tj. biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 , chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz zawiesiny ogólnej Z była ilość 2,00 g/dm³, przy której odczyn pH wyniósł 12,3 – a więc nieco więcej niż w badaniach Maruyama i Świdorskiej-Bróż [80, 141, 142, 143, 144].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.1 został aproksymowany równaniem:

$$\text{pH}_D(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.1/$$

gdzie:

- $\text{pH}_D(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (odczyn pH [-]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g/dm³]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$\text{pH}_D(D) = 5,545 + 5,438 \cdot D - 1,257 \cdot D^2 + 0,098 \cdot D^3 \quad /5.2/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = \text{pH}_D(2,00)$$

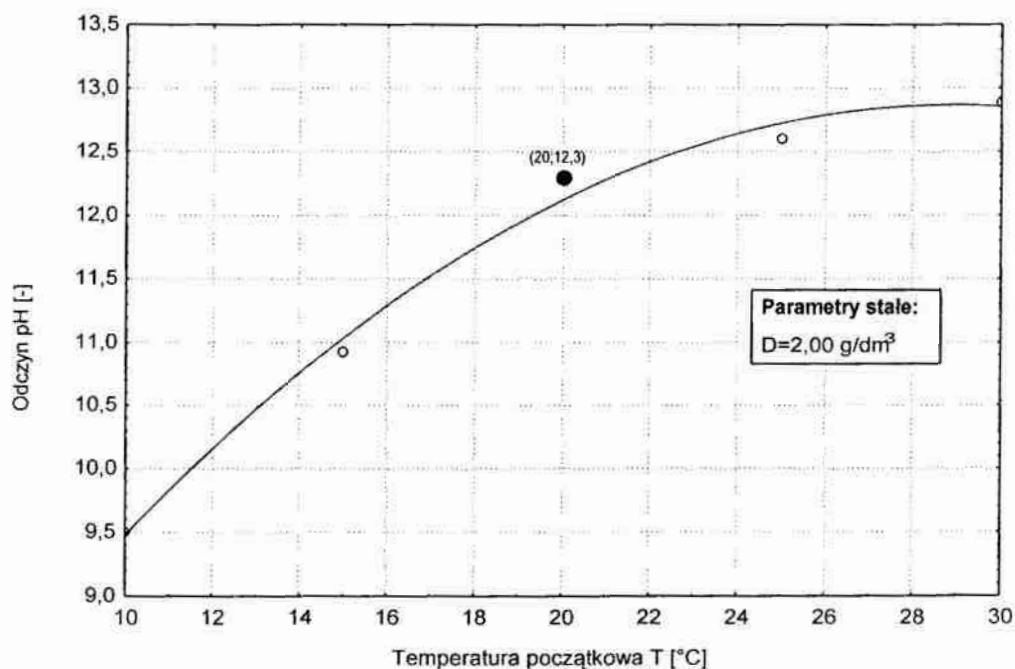
przyjmie wartość:

$$C_D = 12,177$$

Wyniki badań wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu na wartość odczynu pH w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.3 i przedstawiono na wykresie nr 5.2.

Tab. 5.3. Wyniki badań wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	ODCZYN
	T [$^{\circ}\text{C}$]	pH [-]
1	10	9,50
2	15	10,92
3	20	12,30
4	25	12,60
5	30	12,89



Rys. 5.2. Wykres wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.2 widać, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu z wartości 10°C do wartości 30°C wartość odczynu w cieczy nadosadowej wzrasta z około 9,50 do około 12,89. Badania prowadzone przez Dziubka wykazały, że wraz ze wzrostem pH maleje rozpuszczalność $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Wzrost temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu powoduje również zmniejszenie rozpuszczalności magnezu [36]. Zatem wapno obok odkwaszania odgrywa istotną rolę w procesach dekarbonizacji wody, która polega na obniżeniu twardości węglanowej wody przez wytrącenie twardości

wapniowej w postaci osadu węglanu wapniowego. Efektywność przebiegu tego procesu zależy w znacznym stopniu od temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu. Wodorotlenek wapniowy, według badań Schiercholtza dodany do wody reaguje najpierw z dwutlenkiem węgla, a następnie z wodorowęglanem wapniowym, tworząc osad węglanu wapniowego. Nadmiar wapna powoduje wytrącanie wodorotlenku magnezowego na skutek reakcji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ze związkami chemicznymi, które decydują o twardości magnezowej wody. Maksymalny stopień wytrącania węglanu wapniowego uzyskuje się, gdy w roztworze są obecne tylko jony węglanowe w ilości zależnej od rozpuszczalności CaCO_3 w danych warunkach [135].

Można oszacować, że optymalną wartością odnośnie temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu koagulacji z wykorzystaniem wodorotlenku wapnia było 20°C , przy której odczyn pH wyniósł 12,3.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.2 został aproksymowany równaniem:

$$\text{pH}_T(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.3/$$

gdzie:

- $\text{pH}_T(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (odczyn pH [-]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieku nadanego do procesu koagulacji [$^\circ\text{C}$]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$\text{pH}_T(T) = 4,918 + 0,551 \cdot T - 0,01 \cdot T^2 \quad /5.4/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$\text{pH}_{DT}(D, T) = \text{pH}_D(D) + \text{pH}_T(T) - C_D \quad /5.5/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$\text{pH}_{DT}(D, T) = 5,438 \cdot D - 1,257 \cdot D^2 + 0,098 \cdot D^3 + 0,551 \cdot T - 0,01 \cdot T^2 - 1,714 \quad /5.6/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równania przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji. Następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równania /5.6/ wartość odczynu pH i porównano to z wynikami tego odczynu pH otrzymanego w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tablicy 5.4 łącznie z oceną dokładności równania /5.6/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

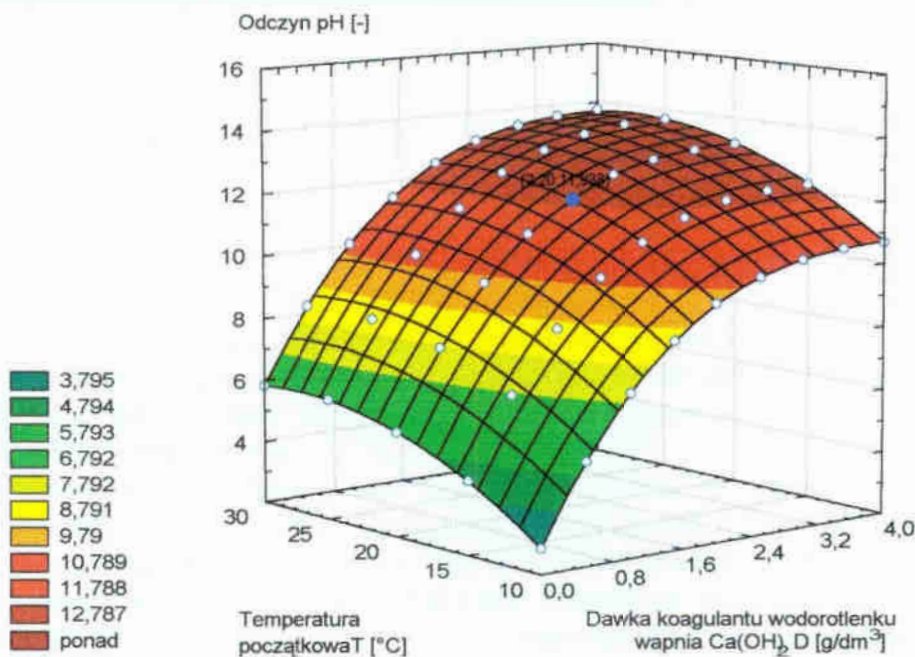
Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.6/ a wynikiem określonym z badań.

Tab. 5.4. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKRESLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		ODCZYN		
[g/dm ³]	[°C]	[-]		
0,50	10,00	5,37	5,21	0,16
1,00	15,00	8,60	8,58	0,02
1,50	25,00	11,53	11,47	0,06
2,50	30,00	13,18	13,09	0,09
3,00	25,00	13,38	13,46	0,08
3,50	15,00	11,24	12,14	0,90
4,00	10,00	10,82	10,71	0,11
d_{sr}				0,2029
$\sum d^2$				0,8662
Wariancja S^2				0,0826
Odchylenie standardowe S				0,2874
Test t^0 -Studenta				1,729



Rys. 5.3. Wykres przestrzenny wpływu zmiany dawki koagulantu Ca(OH)₂ D [g/dm³] i zmiany początkowej temperatury ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.6/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji wodorotlenkiem wapniowym Ca(OH)_2 .

Równanie /5.6/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki Ca(OH)_2 $D \in (0 \div 4)$ g/dm^3 oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30)$ $^\circ\text{C}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.3 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.6/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu Ca(OH)_2 D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^\circ\text{C}$].

2.2.2. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr}

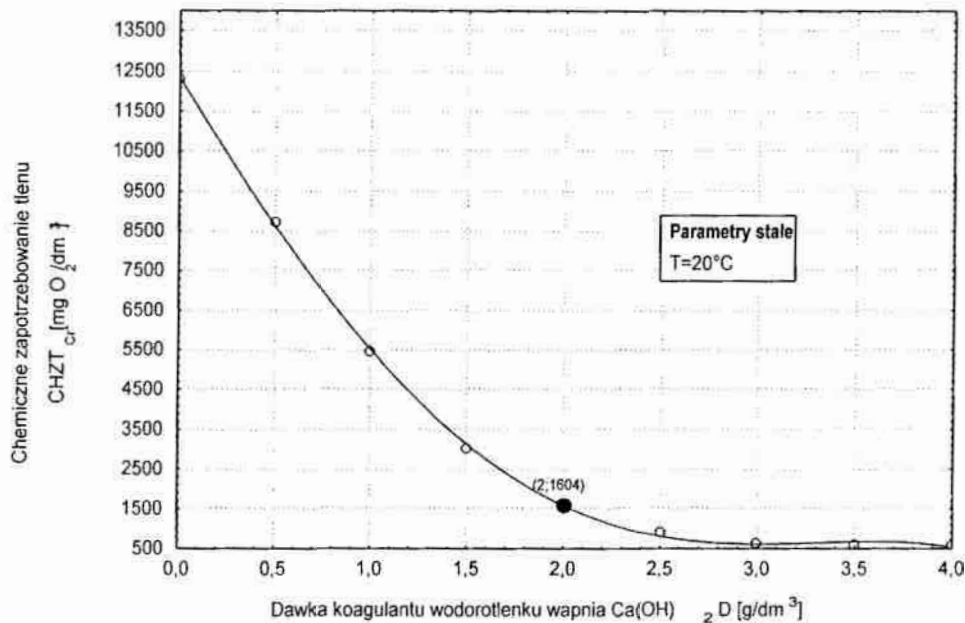
Wyniki badań wpływu zmiany dawki wodorotlenku wapnia Ca(OH)_2 na zmianę wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.5 i przedstawiono na wykresie nr 2.5.

Tab. 5.5. Wyniki badań wpływu zmiany dawki wodorotlenku wapnia Ca(OH)_2 [g/dm^3] na zmianę wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] w cieczy nadosadowej ($T = \text{const} = 20^\circ\text{C}$)

Lp	DAWKA Ca(OH)_2	CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	D [g/dm^3]	ChZT_{Cr} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]
1	0,00	12300
2	0,50	8746
3	1,00	5456
4	1,50	3008
5	2,00	1604
6	2,50	910
7	3,00	625
8	3,50	580
9	4,00	562

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu Ca(OH)_2 w przedziale od $0,00$ g/dm^3 do $4,00$ g/dm^3 wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} obniża się z około 12300 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ do 562 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu jest jednym z najważniejszych - obok biochemicznego zapotrzebowania tlenu oraz ogólnego węgla organicznego, wskaźników umożliwiających oznaczenie ogólnej zawartości materii organicznej.

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu definiowane jest jako stężenie masowe tlenu równoważne ilości dichromianu zużywanego przez substancje rozpuszczone i zawiesinę podczas działania na wodę tym utleniaczem, w określonych warunkach [51]. Ilość tlenu zużywana w reakcjach utleniania zależy według Zerby i Siepaka jednak od wielu czynników, jak np: samego rodzaju utlenianej substancji, wartości odczynu pH, temperatury, czasu reakcji, stężenia utleniacza oraz obecności katalizatora [40, 163].



Rys. 5.4. Wykres wpływu zmiany dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm³] na zmianę wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} [mg O₂/dm³] w cieczy nadosadowej

Podczas prowadzenia procesu koagulacji, analizowanym odczynnikiem, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu ma wartość 20°C i stanowi jednocześnie centralny punkt aproksymacji, natomiast odczyn pH wynosi 12,30. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji dozowanego koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odnośnie optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} jak również biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 , oraz zawiesiny ogólnej Z jest ilość 2,00 g/dm³, przy której wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} wynosi 1604 mg O₂/dm³. Badany wskaźnik zmienny niezależny obniżył się o około 87 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.4 został aproksymowany równaniem:

$$\text{ChZT}_{\text{CrD}}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 + a_4 \cdot D^4 \quad /5.7/$$

gdzie:

- $\text{ChZT}_{\text{CrD}}(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr} [mg O₂/dm³]),
- a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu czwartego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g/dm³]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$\text{ChZT}_{\text{CrD}}(D) = 12341,6 - 7796,57 \cdot D + 514,577 \cdot D^2 + 519,666 \cdot D^3 - 86,41 \cdot D^4 \quad /5.8/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = \text{ChZT}_{\text{CrD}}(2,00)$$

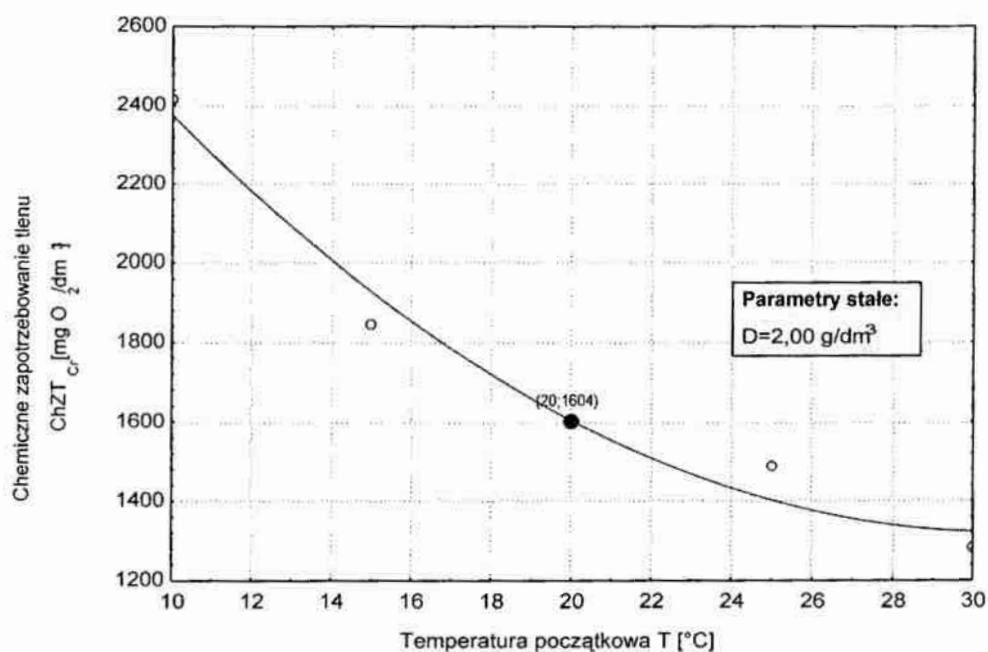
przyjmie wartość:

$$C_D = 1581,54$$

Wyniki badań wpływu zmiany temperatury początkowa ścieków nadanych do procesu na wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.6 i przedstawiono na wykresie nr 5.5.

Tab. 5.6. Wyniki badań wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^{\circ}C$] na wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ [$mg\ O_2/dm^3$] w cieczy nadosadowej ($D = const = 2,0\ g/dm^3$)

Lp	TEMPERATURA	CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	T [$^{\circ}C$]	$ChZT_{Cr}$ [$mg\ O_2/dm^3$]
1	10	2416
2	15	1843
3	20	1604
4	25	1487
5	30	1281



Rys. 5.5. Wykres wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^{\circ}C$] na wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ [$mg\ O_2/dm^3$] w cieczy nadosadowej

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.5 widać, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu z wartości $10^{\circ}C$ do wartości $30^{\circ}C$ wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ w cieczy nadosadowej maleje z około $2416\ mg\ O_2/dm^3$ do około $1281\ mg\ O_2/dm^3$.

Wartość badanego wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu uzależniona jest jak pisze Zerbe i Siepak bezpośrednio od temperatury [163]. Jak się wydaje optymalna dawka (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu wodorotlenku wapnia w ilości $2,00\ g/dm^3$, oraz zmiana temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu w

badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C pomimo spadku rozpuszczalności wodorotlenku wapnia [54, 59], powoduje wzrost prędkości reakcji [19] zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu 25°C wynosi 1604 mg O₂/dm³. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego niezależnego o około 33,6 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.5 został aproksymowany równaniem:

$$\text{ChZT}_{\text{CrT}}(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.9/$$

gdzie:

- ChZT_{CrT}(T) - wielkość wyjściowa zależna (chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr} [mg O₂/dm³]),
- a₀, a₁, a₂ - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$\text{ChZT}_{\text{CrT}}(T) = 3632,6 - 150,349 \cdot T + 2,446 \cdot T^2 \quad /5.10/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$\text{ChZT}_{\text{CrDT}}(D, T) = \text{ChZT}_{\text{CrD}}(D) + \text{ChZT}_{\text{CrT}}(T) - C_D \quad /5.11/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$\text{ChZT}_{\text{CrDT}}(D, T) = -7796,57 \cdot D + 514,577 \cdot D^2 + 519,666 \cdot D^3 - 86,41 \cdot D^4 - \\ - 150,349 \cdot T + 2,446 \cdot T^2 + 14392,66 \quad /5.12/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x₁ i x₂ ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.12/ wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} i porównano to z wynikami tej wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tablicy 5.7 łącznie z oceną dokładności równania /5.12/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

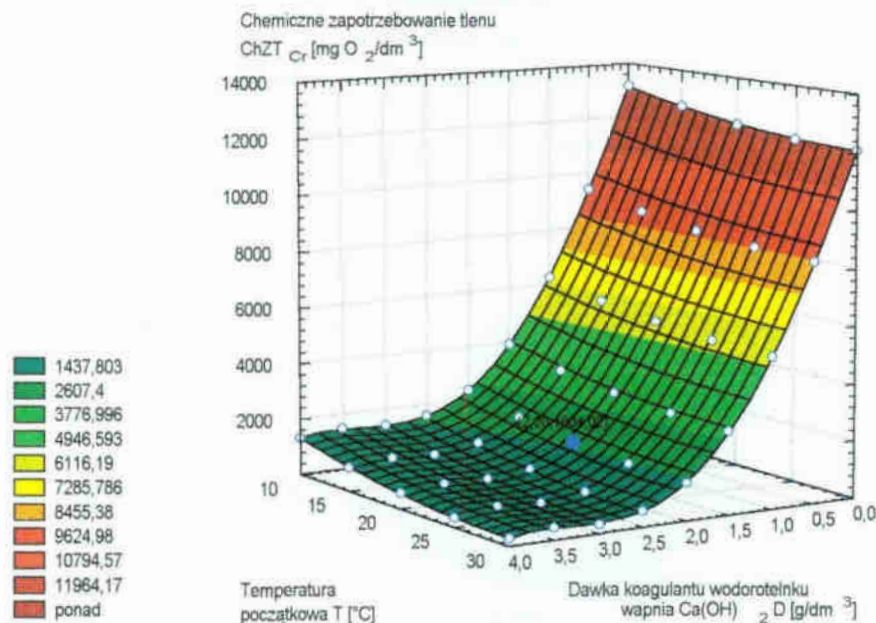
Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.12/ a wynikiem określonym z badań.

Tab. 5.7. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKRESLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU		
[g/dm ³]	[°C]	[mg O ₂ /dm ³]		
0,50	10,00	9420,00	9423,69	3,69
1,00	15,00	5840,00	5839,04	0,96
1,50	25,00	2940,00	2942,05	2,05
2,50	30,00	550,00	552,66	2,66
3,00	25,00	450,00	435,94	14,06
3,50	15,00	1020,00	1017,13	2,87
4,00	10,00	1320,00	1318,39	1,61
d_{śr}		3,9857		
∑d²		234,3284		
Wariancja S²		17,5897		
Odchylenie standardowe S		4,1940		
Test t⁰-Studenta		2,328		



Rys. 5.6. Wykres przestrzenny wpływu zmiany dawki koagulantu Ca(OH)₂ D [g/dm³] i zmiany temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} [mg O₂/dm³] w cieczy nadosadowej

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.12/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji wodorotlenkiem wapniowym Ca(OH)₂.

Równanie /5.12/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki Ca(OH)₂ D ∈ (0 ÷ 4) g/dm³ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T ∈ (10 ÷ 30) °C. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne sto-

sowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

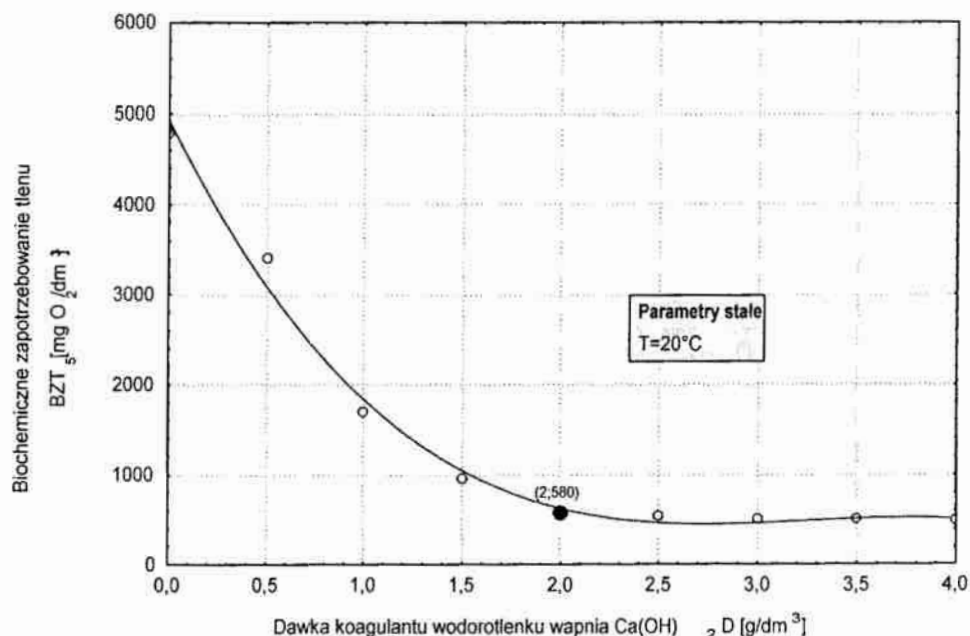
Na rysunku 5.6 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.12/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^\circ\text{C}$].

2.2.3. Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5

Wyniki badań wpływu zmiany dawki wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na zmianę wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.8 i przedstawiono na wykresie nr 5.7.

Tab. 5.8. Wyniki badań wpływu zmiany dawki wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g/dm^3] na zmianę wartości biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] w cieczy nadosadowej ($T = \text{const} = 20^\circ\text{C}$)

Lp	DAWKA $\text{Ca}(\text{OH})_2$	BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	D [g/dm^3]	BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]
1	0,00	4800
2	0,50	3400
3	1,00	1700
4	1,50	950
5	2,00	580
6	2,50	540
7	3,00	500
8	3,50	500
9	4,00	490



Rys. 5.7. Wykres wpływu zmiany dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm^3] na zmianę wartości biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] w cieczy nadosadowej

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w przedziale od $0,00 \text{ g}/\text{dm}^3$ do $4,00$

g/dm^3 wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 obniża się z około $4800 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do $490 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu jest jednym z najważniejszych, zdaniem Szperlińskiego - obok chemicznego zapotrzebowania tlenu oraz ogólnego węgla organicznego, wskaźników umożliwiających oznaczenie ogólnej zawartości materii organicznej [40].

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu jest umownym wskaźnikiem definiowanym jako ilość tlenu wymagana do utlenienia związków organicznych obecnych w zanieczyszczonej wodzie lub ściekach, na drodze biochemicznej w warunkach tlenowych. Cytując Szperlińskiego i zespół biochemiczne zapotrzebowanie tlenu określa pośrednio (za pośrednictwem tlenu) stężenie zawartych w wodzie i ściekach substancji organicznych ulegających procesowi biodegradacji. Według Broniewskiej procesy biochemiczne to procesy chemiczne zachodzące przy udziale bakterii. Ich celem jest dostarczenie pokarmu oraz budulca dla organizmów bakterii z substancji zawartych w wodzie [20, 40].

Podczas prowadzenia procesu koagulacji wodorotlenkiem wapnia, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wynosi 20°C i stanowi jednocześnie centralny punkt aproksymacji, natomiast odczyn pH ma wartość 12,30. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odnośnie optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz zawiesiny ogólnej Z to $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której to wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 wynosi $580 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Badany wskaźnik zmienny niezależny obniżył się o około 87,9 %. Iloraz $\text{ChZT}_{\text{Cr}}/\text{BZT}_5$ będący wykładnikiem według Bernackiej i zespołu podatności substancji organicznej zawartej w ściekach na procesy biodegradacji wynosi około 2,77. Oznacza to w związku z tym, iż ściek pochodzący z Myjki Zrębków Fabryki Polspan-Kronospan w Szczecinku mając stosunkowo wysoką wartość ilorazu $\text{ChZT}_{\text{Cr}}/\text{BZT}_5$ jest słabo podatny na procesy biodegradacji na tym etapie technologicznym, podobnie jak ściek analizowany przez Maleja, który miał wartość omawianego ilorazu $\text{ChZT}_{\text{Cr}}/\text{BZT}_5$ po zastosowaniu zintegrowanych procesów podczyszczania około 2,5 [13, 76].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.7 został aproksymowany równaniem:

$$\text{BZT}_{5D}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.13/$$

gdzie:

- $\text{BZT}_{5D}(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$\text{BZT}_{5D}(D) = 4926,767 - 4316,23 \cdot D + 1361,717 \cdot D^2 - 139,731 \cdot D^3 \quad /5.14/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = \text{BZT}_{5D}(2,00)$$

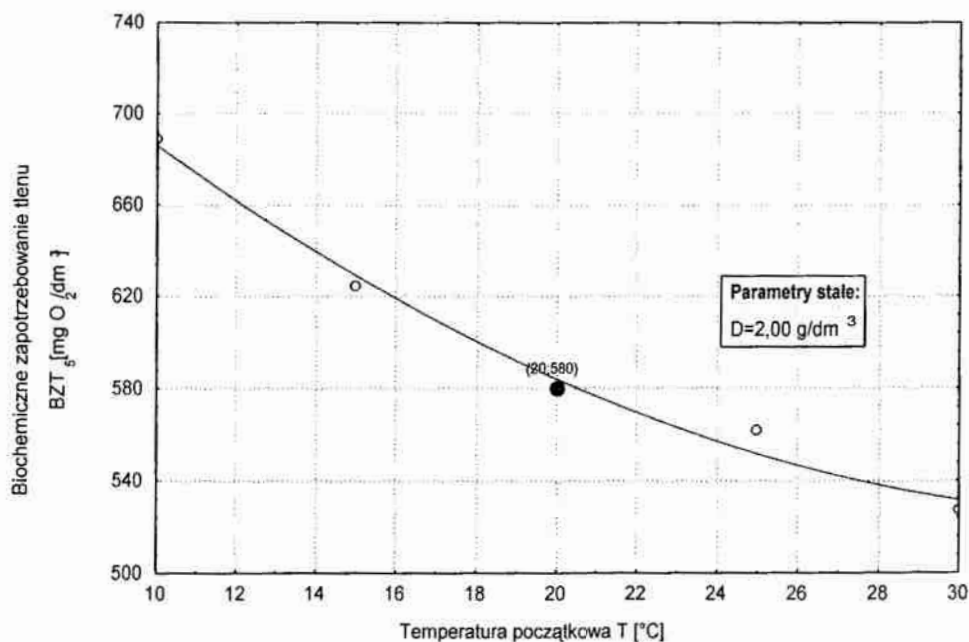
przyjmie wartość:

$$C_D = 623,33$$

Wyniki badań wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu na zmianę wartości biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.9 i przedstawiono na wykresie nr 5.8.

Tab. 5.9. Wyniki badań wpływu zmiany początkowej temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g}/\text{dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	T [$^{\circ}\text{C}$]	BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]
1	10	689
2	15	624
3	20	580
4	25	562
5	30	527



Rys. 5.8. Wykres wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] w cieczy nadosadowej

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.8 widać, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 w cieczy nadosadowej maleje z około $689 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do około $527 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu uzależniona jest więc bezpośrednio od temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu. W niskiej temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu biochemiczne zachodzące przy udziale mikroorganizmów są zdecydowanie spowolnione.

Zatem można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu wodorotlenku wapnia w ilości $2,00 \text{ g/dm}^3$, oraz zmiany temperatury początkowej w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C pomimo spadku rozpuszczalności wodorotlenku wapnia, i wzrostu prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Można stwierdzić, iż wzrost parametru temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale zmian tj. od 10°C do 30°C jest wprost proporcjonalny do wzrostu aktywności mikroorganizmów powodujących w ostateczności polepszenie jakości badanego tu wskaźnika zmiennego wynikowego. Wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu 20°C wynosi $580 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 15,8 % [19, 54, 59].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.8 został aproksymowany równaniem:

$$\text{BZT}_{5T}(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.15/$$

gdzie:

- $\text{BZT}_{5T}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa procesu [$^\circ\text{C}$]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$\text{BZT}_{5T}(T) = 836,8 - 17,549 \cdot T + 0,246 \cdot T^2 \quad /5.16/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$\text{BZT}_{5DT}(D, T) = \text{BZT}_{5D}(D) + \text{BZT}_{5T}(T) - C_D \quad /5.17/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

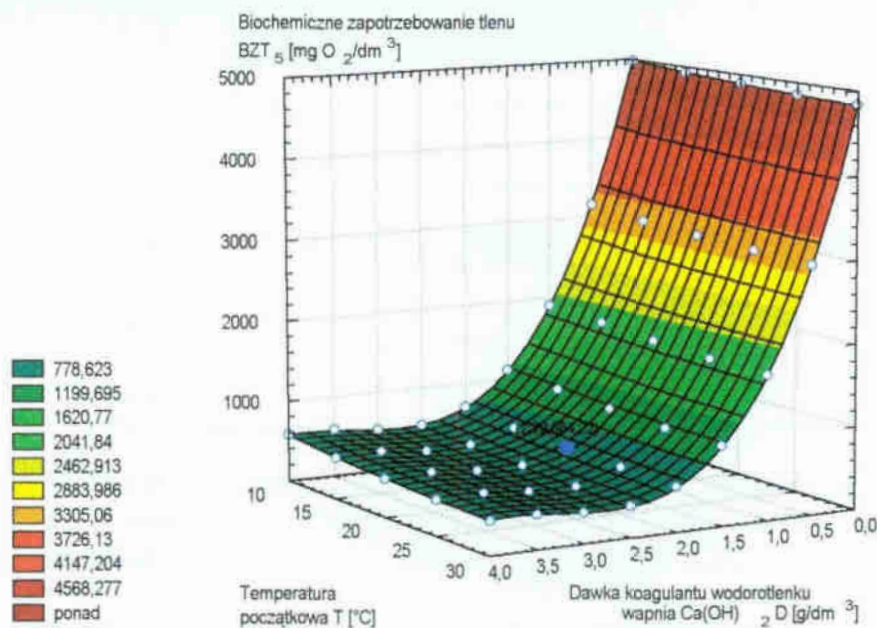
$$\begin{aligned} \text{BZT}_{5DT}(D, T) = & -4316,23 \cdot D + 1361,717 \cdot D^2 - 139,731 \cdot D^3 - \\ & - 17,549 \cdot T + 0,246 \cdot T^2 + 5140,24 \end{aligned} \quad /5.18/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.18/ wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 i porównano to z wynikami wartości biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 otrzymanymi w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w

tablicy 5.10 łącznie z oceną dokładności równania /5.18/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta.

Tab. 5.10. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU		
[g/dm ³]	[°C]	[mg O ₂ /dm ³]		
0,50	10,00	3150,00	3154,20	4,20
1,00	15,00	1900,00	1838,11	61,89
1,50	25,00	990,00	973,19	16,81
2,50	30,00	370,00	372,03	2,03
3,00	25,00	350,00	389,29	39,29
3,50	15,00	520,00	515,62	4,38
4,00	10,00	560,00	569,12	9,12
$d_{\text{śr}}$		19,6743		
$\sum d^2$		5780,7720		
Wariancja S^2		438,7465		
Odchylenie standardowe S		20,9463		
Test t^0 -Studenta		2,301		



Rys. 5.9. Wykres przestrzenny wpływu zmiany dawki koagulantu Ca(OH)₂ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [mg O₂/dm³] w cieczy nadosadowej

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.18/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.18/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji wodorotlenkiem wapniowym Ca(OH)_2 .

Równanie /5.18/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki Ca(OH)_2 $D \in (0 \div 4)$ g/dm^3 oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30)$ $^\circ\text{C}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.9 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.18/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu Ca(OH)_2 D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^\circ\text{C}$].

2.2.4. Zawiesina ogólna Z

Wyniki badań wpływu zmian dawki wodorotlenku wapnia Ca(OH)_2 na zmianę wartości zawiesiny ogólnej Z w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.11 i przedstawiono na wykresie 5.10.

Tab. 5.11. Wyniki badań wpływu zmian dawki wodorotlenku wapnia Ca(OH)_2 [g/dm^3] na zmianę wartości zawiesiny ogólnej Z [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($T = \text{const} = 20^\circ\text{C}$)

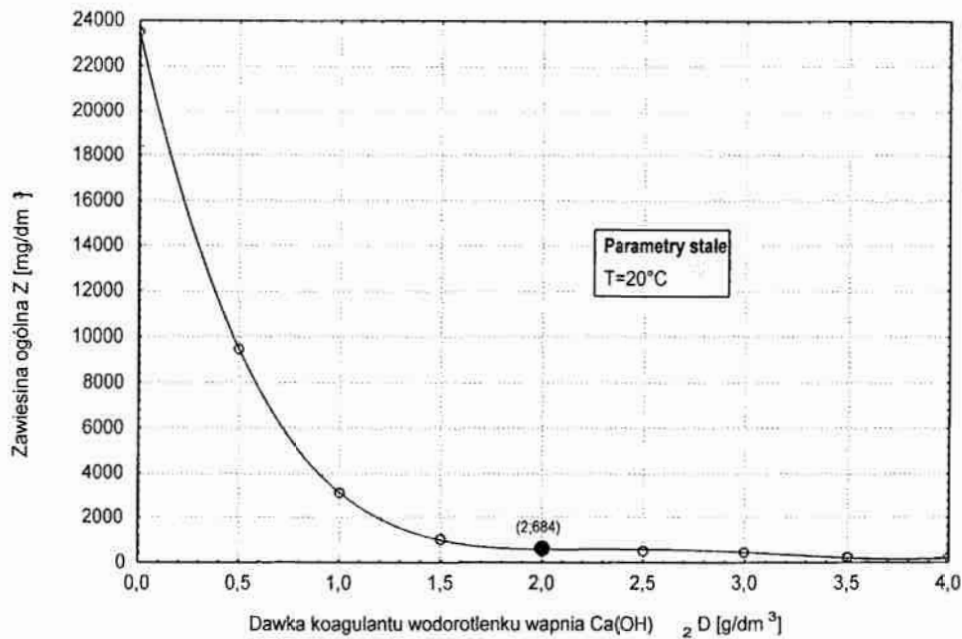
Lp	DAWKA Ca(OH)_2	ZAWIESINA OGÓLNA
	D [g/dm^3]	Z [mg/dm^3]
1	0,00	23520
2	0,50	16770
3	1,00	9812
4	1,50	4347
5	2,00	1276
6	2,50	545
7	3,00	265
8	3,50	227
9	4,00	207

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu Ca(OH)_2 w przedziale od 0,00 g/dm^3 do 4,00 g/dm^3 wartość zawiesiny ogólnej Z obniża się z około 23520 mg/dm^3 aż do 207 mg/dm^3 .

Zawartość zawiesiny ogólnej jest istotnym wskaźnikiem przy ocenie jakości wody oraz określeniu wpływu zmian ścieków na wody odbiorników naturalnych. Zwiększone ilości zawiesin w wodach powierzchniowych powodują absorpcję promieni słonecznych, a tym samym ograniczenie procesów fotosyntezy i innych reakcji biochemicznych. Na dnie odkładają się nadmierne ilości osadów dennych, co w konsekwencji prowadzi do reakcji beztlenowego rozkładu zanieczyszczeń [40].

Podczas prowadzenia procesu koagulacji wodorotlenkiem wapnia, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wynosiła 20°C i wartość ta sta-

nowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji, natomiast odczyn pH w tym punkcie miał wartość 12,30.



Rys. 5.10. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm³] na zmianę wartości zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. zawiesiny ogólnej Z jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to 2,00 g/dm³, przy której to - wartość zawiesiny ogólnej Z wynosiła 1276 mg/dm³. Badany wskaźnik zmienny niezależny obniżył się o około 94,6 %, a więc podobnie jak w badaniach Maleja, w których uzyskano obniżkę około 75÷91 %. Stwierdzono również wpływ ilości zawiesiny ogólnej na zmianę wartości wskaźników: chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [76].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.10 został aproksymowany:

$$Z_D(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 + a_4 \cdot D^4 + a_5 \cdot D^5 \quad /5.19/$$

gdzie:

- $Z_D(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (zawiesina ogólna Z [mg/dm³]),
- $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$ - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu piątego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g/dm³]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$Z_D(D) = 23529,83 - 39309,74 \cdot D + 259019 \cdot D^2 - 8126,7 \cdot D^3 + 1199,97 \cdot D^4 - 66,021 \cdot D^5 \quad /5.20/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = Z_D(2,00)$$

przyjmiemy wartość:

$$C_D = 591,198$$

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.11 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość zawiesiny ogólnej Z w cieczy nadosadowej maleje z około 2874 mg/dm³ do około 420 mg/dm³.

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości zawiesiny ogólnej Z w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.12 i przedstawiono na wykresie nr 5.11.

Tab. 5.12. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] w cieczy nadosadowej (D = const = 2,0 g/dm³)

Lp	TEMPERATURA	ZAWIESINA OGÓLNA
	T [°C]	Z [mg/dm ³]
1	10	2874
2	15	1984
3	20	1276
4	25	670
5	30	420

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.11 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość zawiesiny ogólnej Z w cieczy nadosadowej maleje z około 2874 mg/dm³ do około 420 mg/dm³.

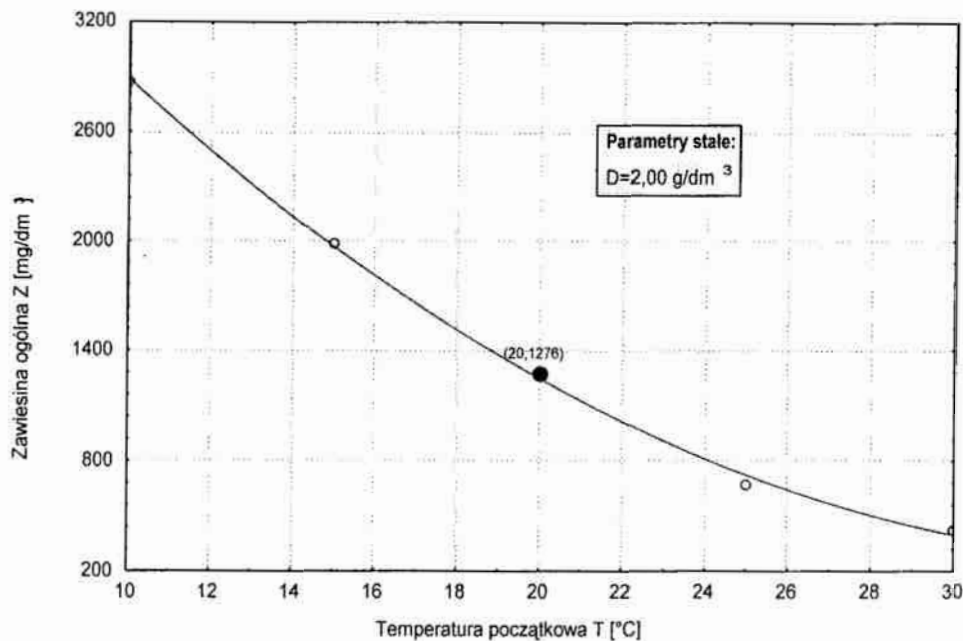
Zatem można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu wodorotlenku wapnia w ilości 2,00 g/dm³, dla zmiany temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C pomimo spadku rozpuszczalności wodorotlenku wapnia [54, 59], i wzrostu prędkości reakcji [19] zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość zawiesiny ogólnej w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu 20°C wynosi 1276 mg/dm³. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego niezależnego o około 55,6 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.11 został aproksymowany równaniem:

$$Z_T(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.21/$$

gdzie:

- $Z_T(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (zawiesina ogólna Z [mg/dm³]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).



Rys. 5.11. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$Z_T(T) = 5315,6 - 282,383 \cdot T + 3,949 \cdot T^2 \quad /5.22/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$Z_{DT}(D, T) = Z_D(D) + Z_T(T) - C_D \quad /5.23/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$Z_{DT}(D, T) = -39309,74 \cdot D + 25901,9 \cdot D^2 - 8126,7 \cdot D^3 + 1199,97 \cdot D^4 - 66,021 \cdot D^5 - 282,383 \cdot T + 3,949 \cdot T^2 + 28226,10 \quad /5.24/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.24/ wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.13 łącznie z oceną dokładności równania /5.24/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

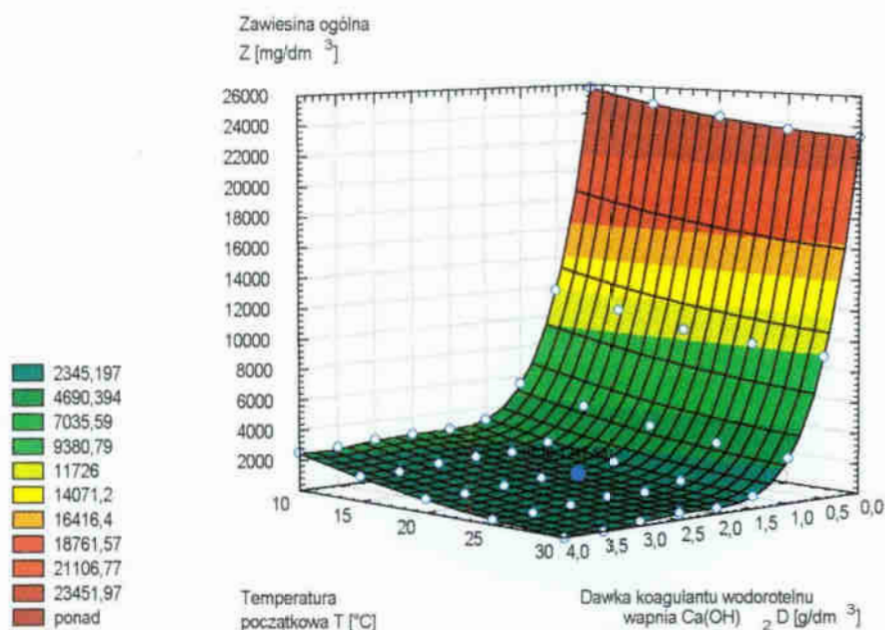
$$t_{0,05} = 2,447$$

Tab. 5.13. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
[g/dm ³]	[°C]	ZAWIESINA OGÓLNA		
		[mg/dm ³]		
0,50	10,00	18320,00	11703,00	6617,00
1,00	15,00	4470,00	4506,00	36,00
1,50	25,00	1070,00	1123,00	53,00
2,50	30,00	350,00	396,00	46,00
3,00	25,00	560,00	584,00	24,00
3,50	15,00	1560,00	1584,00	24,00
4,00	10,00	2470,00	2495,00	25,00
d_{sr}		975,0000		
Σd^2		43792687,0000		
Wariancja S^2		5305473,1429		
Odchylenie standardowe S		2303,3613		
Test t^0 -Studenta		1,037		

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.24/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.24/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji wodorotlenkiem wapniowym $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Rys. 5.12. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm³] i zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Równanie /5.24/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki Ca(OH)_2 $D \in (0 \div 4) \text{ g/dm}^3$ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30) \text{ }^\circ\text{C}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

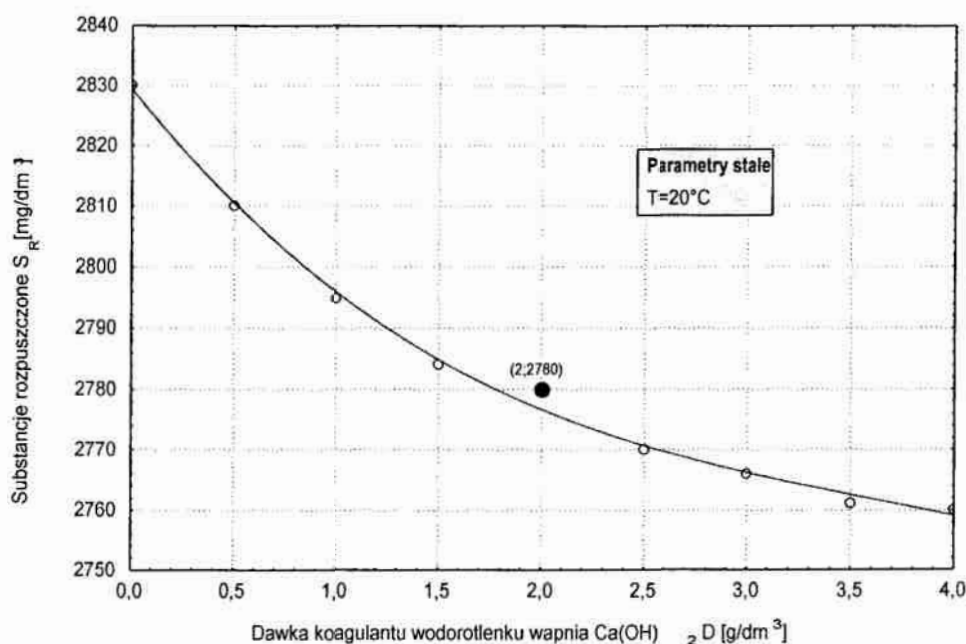
Na rysunku 5.12 przedstawiono przestrzeny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.24/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu Ca(OH)_2 $D [\text{g/dm}^3]$ i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T [^\circ\text{C}]$.

1.2.2.5. Substancje rozpuszczone S_R

Wyniki badań wpływu zmian dawki wodorotlenku wapnia Ca(OH)_2 na zmianę wartości substancji rozpuszczonych S_R w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.14 i przedstawiono na wykresie 5.13.

Tab. 5.14. Wyniki badań wpływu zmian dawki wodorotlenku wapnia Ca(OH)_2 $[\text{g/dm}^3]$ na zmianę wartości substancji rozpuszczonych S_R $[\text{mg/dm}^3]$ w cieczy nadosadowej ($T = \text{const} = 20^\circ\text{C}$)

Lp	DAWKA Ca(OH)_2	SUBSTANCJE ROZPUSZCZONE
	$D [\text{g/dm}^3]$	$S_R [\text{mg/dm}^3]$
1	0,00	2830
2	0,50	2810
3	1,00	2795
4	1,50	2784
5	2,00	2780
6	2,50	2770
7	3,00	2766
8	3,50	2761
9	4,00	2760



Rys. 5.13. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu Ca(OH)_2 $D [\text{g/dm}^3]$ na zmianę wartości substancji rozpuszczonych S_R $[\text{mg/dm}^3]$ w cieczy nadosadowej

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w przedziale od $0,00 \text{ g/dm}^3$ do $4,00 \text{ g/dm}^3$ wartość substancji rozpuszczonych S_R obniża się z około 2830 mg/dm^3 do 2760 mg/dm^3 .

Podczas koagulacji wodorotlenkiem wapnia, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wynosiła 20°C (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji), natomiast odczyn pH miał wartość 12,30. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. substancji rozpuszczonej S_R jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której to wartość substancji rozpuszczonej S_R wynosiła 2780 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 1,8 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.13 został aproksymowany:

$$S_{RD}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.25/$$

gdzie:

- $S_{RD}(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (substancje rozpuszczone S_R [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$S_{RD}(D) = 2829,373 - 42,306 \cdot D + 9,791 \cdot D^2 - 0,902 \cdot D^3 \quad /5.26/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = S_{RD}(2,00)$$

przyjmie wartość:

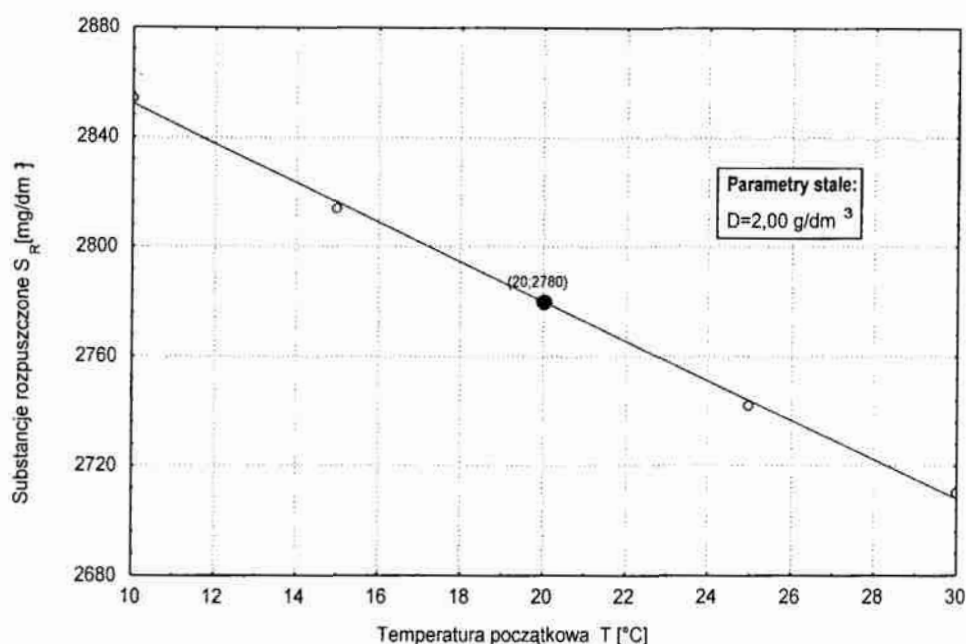
$$C_D = 2776,709$$

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości substancji rozpuszczonych S_R w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.15 i przedstawiono na wykresie nr 5.14.

Tab. 5.15. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej T [$^\circ\text{C}$] na zmianę wartości substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	SUBSTANCJE ROZPUSZCZONE
	T [$^\circ\text{C}$]	S_R [mg/dm^3]
1	10	2854
2	15	2814
3	20	2780
4	25	2742
5	30	2710

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.14 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R w cieczy nadosadowej maleje z około 2874 mg/dm³ do około 420 mg/dm³.



Rys. 5.14. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej T [°C] na zmianę wartości substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu wodorotlenku wapnia w ilości 2,00 g/dm³, dla zmiany temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C pomimo spadku rozpuszczalności wodorotlenku wapnia [54, 59], i wzrostu prędkości reakcji [19] zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość wskaźnika substancji rozpuszczonej S_R w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu 20°C wynosi 1276 mg/dm³. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 2,6 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.14 został aproksymowany równaniem:

$$S_{RT}(T) = a_0 + a_1 \cdot T \quad /5.27/$$

gdzie:

- $S_{RT}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (substancje rozpuszczone S_R [mg/dm³]),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model liniowy,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$S_{RT}(T) = 2924 - 7,2 \cdot T \quad /5.28/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$S_{\text{RDT}}(D, T) = S_{\text{RD}}(D) + S_{\text{RT}}(T) - C_D \quad /5.29/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$S_{\text{RDT}}(D, T) = -42,306 \cdot D + 9,791 \cdot D^2 - 0,902 \cdot D^3 - 7,2 \cdot T + 2976,66 \quad /5.30/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.30/ wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych Z i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych Z otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tablicy 5.16 łącznie z oceną dokładności równania /5.30/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Tab. 5.16. Wyniki analizy statystycznej

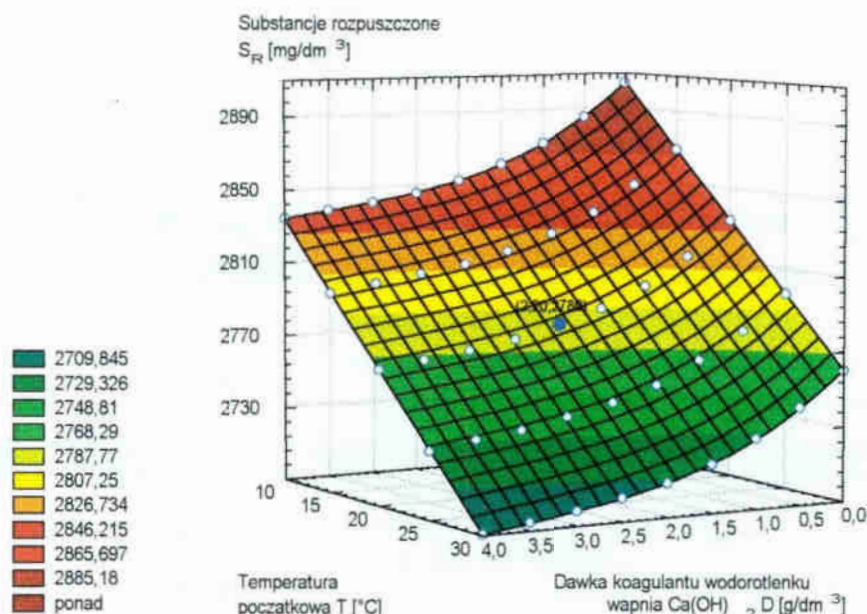
Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		SUBSTANCJE ROZPUSZCZONE		
[g/dm ³]	[°C]	[mg/dm ³]		
0,50	10,00	2880,00	2886,00	6,00
1,00	15,00	2900,00	2835,00	65,00
1,50	25,00	2850,00	2752,00	98,00
2,50	30,00	2700,00	2702,00	2,00
3,00	25,00	2750,00	2734,00	16,00
3,50	15,00	2800,00	2802,00	2,00
4,00	10,00	2850,00	2834,00	16,00
d_{sr}			29,2857	
$\sum d^2$			14385,0000	
Wariancja S^2			1197,3478	
Odchylenie standardowe S			34,6027	
Test t^0 -Studenta			2,073	

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.30/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.30/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji wodorotlenkiem wapniowym $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Rys. 5.15. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Równanie /5.30/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $D \in (0 \div 4)$ g/dm³ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30)$ °C. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmienionych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.15 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.30/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm³] i temperatury początkowej procesu T [°C].

2.2.6. Sucha pozostałość S_P

Wyniki badań wpływu zmian dawki wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na zmianę wartości suchej pozostałości S_P w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.17 i przedstawiono na wykresie 5.16.

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w przedziale od 0,00 g/dm³ do 4,00 g/dm³ wartość wskaźnika suchej pozostałości S_P obniża się z około 26350 mg/dm³ do 2967 mg/dm³.

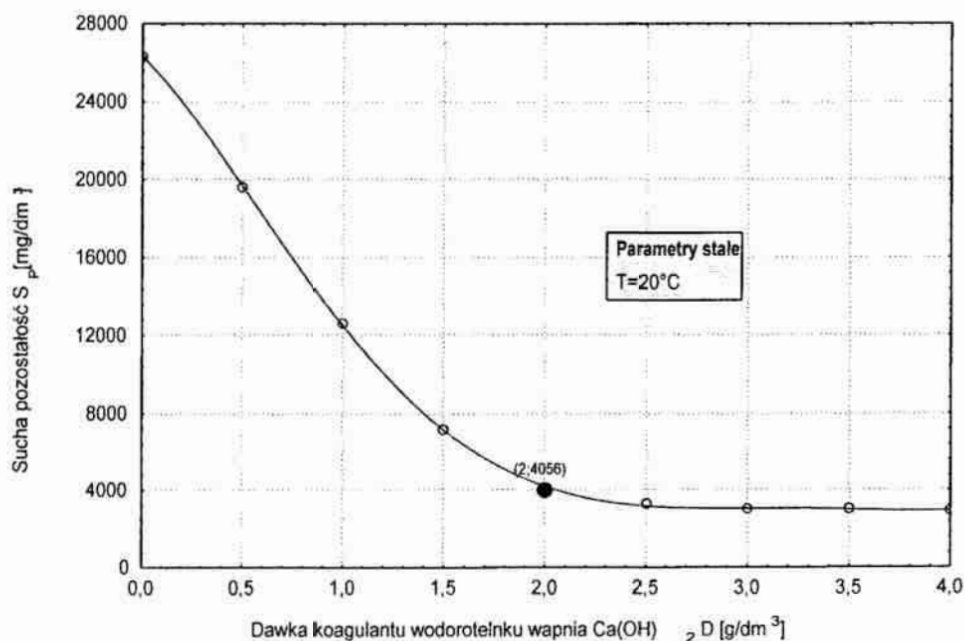
Rozpatrywany tu wskaźnik zmienny wynikowy stanowi sumę wskaźnika zawiesiny ogólnej Z oraz substancji rozpuszczonych S_R . W związku z tym, wartość wskaźnika suchej pozostałości S_P będzie uzależniona głównie od wartości wskaźnika składowego. Tutaj będzie to wskaźnik zawiesiny ogólnej.

Podczas koagulacji wodorotlenkiem wapnia, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wynosiła 20°C (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji), natomiast odczyn pH miał wartość 12,30. Przyjęta

wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. suchej pozostalości S_P jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której to wartość suchej pozostalości S_P wynosiła 4056 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 84,6 %.

Tab. 5.17. Wyniki badań wpływu zmian dawki wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g/dm^3] na zmianę wartości suchej pozostalości S_P [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($T = \text{const} = 20^\circ\text{C}$)

Lp	DAWKA $\text{Ca}(\text{OH})_2$	SUCHA POZOSTAŁOŚĆ
	D [g/dm^3]	S_P [mg/dm^3]
1	0,00	26350
2	0,50	19580
3	1,00	12607
4	1,50	7131
5	2,00	4056
6	2,50	3315
7	3,00	3031
8	3,50	2988
9	4,00	2967



Rys. 5.16. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm^3] na zmianę wartości suchej pozostalości S_P [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Wykres przedstawiony na rysunku 5.16 został aproksymowany:

$$S_{PD}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 + a_4 \cdot D^4 + a_5 \cdot D^5 \quad /5.31/$$

gdzie:

- $S_{PD}(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (sucha pozostalość S_P [mg/dm^3]),
- $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$ - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu piątego stopnia,

- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$S_{PD}(D) = 26331,8 - 10163,37 \cdot D - 9894,664 \cdot D^2 + 8040,993 \cdot D^3 - 1994,36 \cdot D^4 + 167,508 \cdot D^5 \quad /5.32/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = S_{PD}(2,00)$$

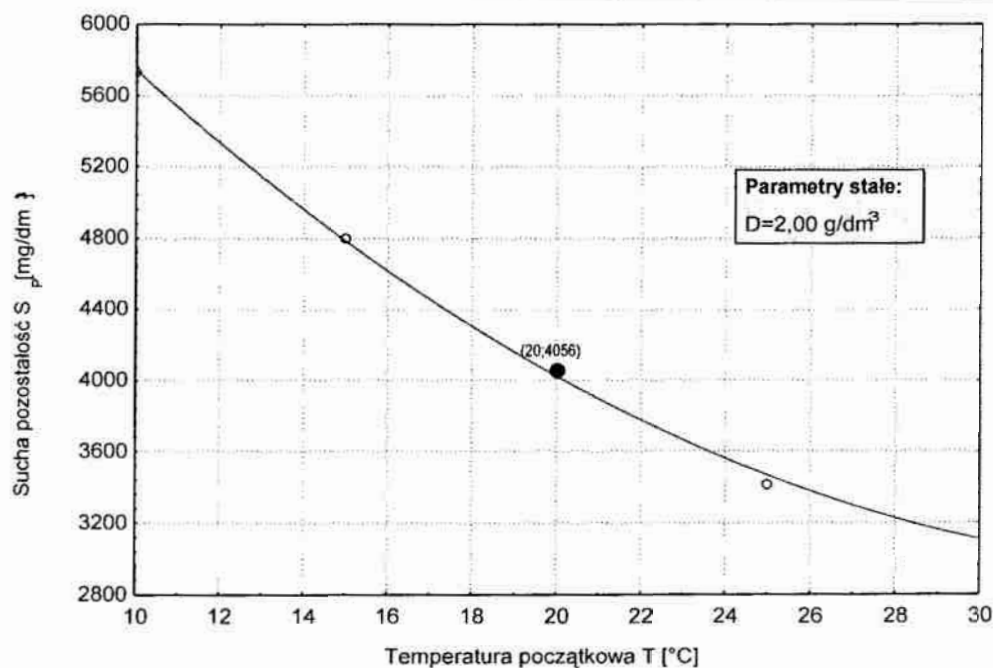
przyjmie wartość:

$$C_D = 4204,844$$

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_P w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.18 i przedstawiono na wykresie nr 5.17.

Tab. 5.18. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości suchej pozostałości S_P [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g}/\text{dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	SUCHA POZOSTAŁOŚĆ
	T [$^{\circ}\text{C}$]	S_P [mg/dm^3]
1	10	5728
2	15	4798
3	20	4056
4	25	3412
5	30	3130



Rys. 5.17. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości suchej pozostałości S_P [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.17 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość wskaźnika suchej pozostałości S_P w cieczy nadosadowej maleje z około 5728 mg/dm³ do około 3130 mg/dm³.

Można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu wodorotlenku wapnia w ilości 2,00 g/dm³, dla zmiany temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C pomimo spadku rozpuszczalności wodorotlenku wapnia [54, 59], i wzrostu prędkości reakcji [19] zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość wskaźnika suchej pozostałości S_P w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze 20°C wynosi 4056 mg/dm³. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 70,8 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.17 został aproksymowany równaniem:

$$S_{PT}(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.33/$$

gdzie:

- $S_{PT}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (sucha pozostałość S_P [mg/dm³]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$S_{PT}(T) = 8251,6 - 290,954 \cdot T + 3,983 \cdot T^2 \quad /5.34/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$S_{PDT}(D, T) = S_{PD}(D) + S_{PT}(T) - C_D \quad /5.35/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$S_{PDT}(D, T) = -10163,37 \cdot D - 9894,664 \cdot D^2 + 8040,993 \cdot D^3 - 1994,36 \cdot D^4 + 167,508 \cdot D^5 - 290,954 \cdot T + 3,983 \cdot T^2 + 30378,56 \quad /5.36/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równania przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równania /5.36/ wartość wskaźnika suchej pozostałości S_P i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika suchej pozostałości S_P otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.19 łącznie z oceną dokładności równania /5.36/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówio-

nych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

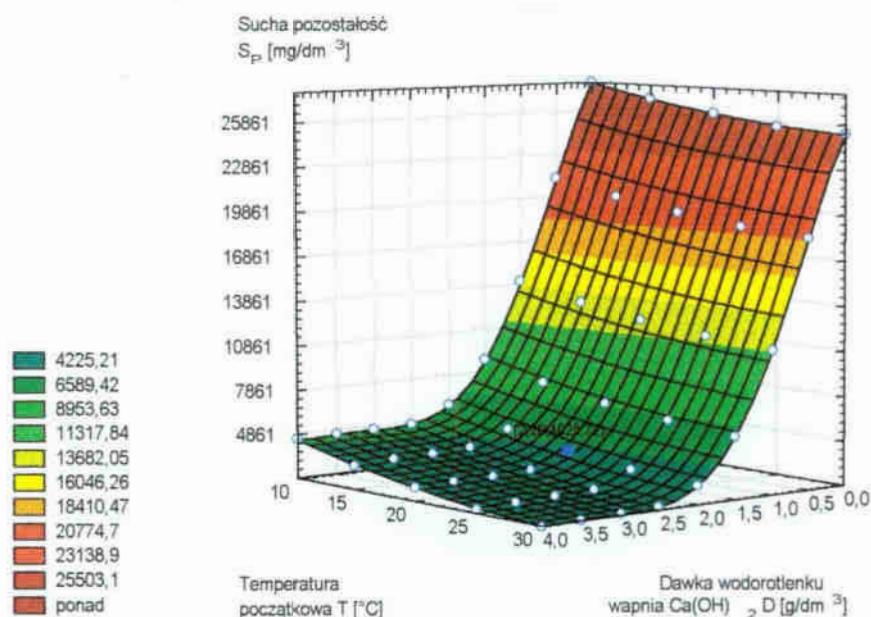
Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.36/ a wynikiem określonym z badań.

Tab. 5.19. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKRESLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
SUCHA POZOSTAŁOŚĆ				
[g/dm ³]	[°C]	[mg/dm ³]		
0,50	10,00	21200,00	21201,36	1,36
1,00	15,00	7370,00	13066,42	5696,42
1,50	25,00	3920,00	6398,27	2478,27
2,50	30,00	3050,00	2079,52	970,48
3,00	25,00	3310,00	2320,14	989,86
3,50	15,00	4360,00	3587,85	772,15
4,00	10,00	5320,00	4498,37	821,63
d_{sr}		1675,7386		
$\sum d^2$		41783970,5883		
Wariancja S^2		3161038,7999		
Odchylenie standardowe S		1777,9310		
Test t^0 -Studenta		2,309		



Rys. 5.18. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu Ca(OH)_2 D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_P [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.36/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji wodorotlenkiem wapniowym $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Równanie /5.36/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $D \in (0 \div 4)$ g/dm^3 oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30)$ $^\circ\text{C}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

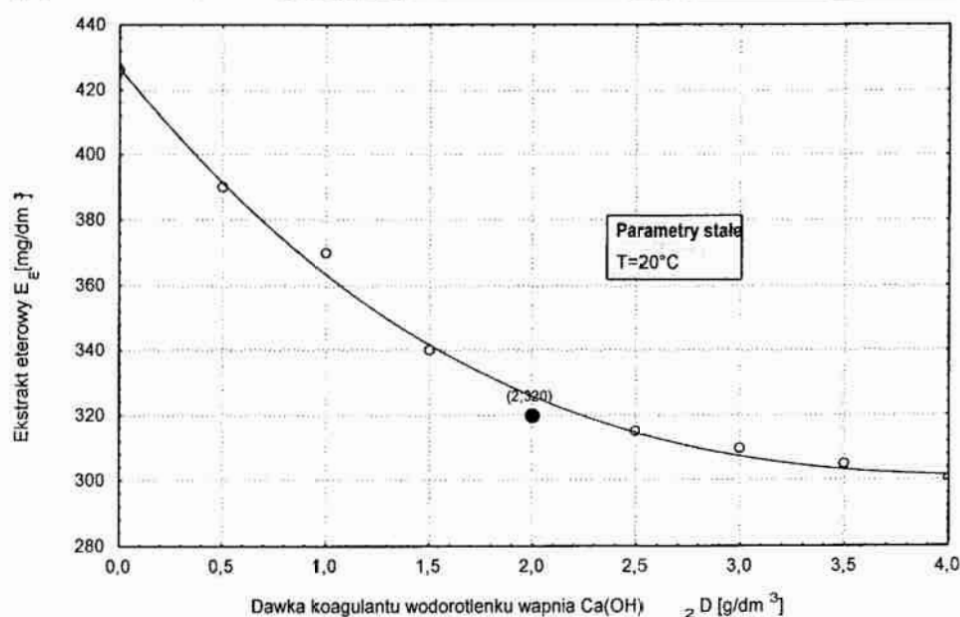
Na rysunku 5.18 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.36/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^\circ\text{C}$].

2.2.7. Ekstrakt eterowy E_E

Wyniki badań wpływu zmian dawki wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.20 i przedstawiono na wykresie 5.19.

Tab. 5.20. Wyniki badań wpływu zmian dawki wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($T = \text{const} = 20^\circ\text{C}$)

Lp	DAWKA $\text{Ca}(\text{OH})_2$	EKSTRAKT ETEROWY
	D [g/dm^3]	E_E [mg/dm^3]
1	0,00	426
2	0,50	390
3	1,00	370
4	1,50	340
5	2,00	320
6	2,50	315
7	3,00	310
8	3,50	305
9	4,00	300



Rys. 5.19. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w przedziale od $0,00 \text{ g/dm}^3$ do $4,00 \text{ g/dm}^3$ wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E obniża się z około 426 mg/dm^3 do 300 mg/dm^3 .

Podczas koagulacji wodorotlenkiem wapnia przy temperaturze ścieku nadanego do procesu wynoszącej 20°C (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji) odczyn pH miał wartość 12,30. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. ekstraktu eterowego E_E jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której to wartość ekstraktu eterowego E_E wynosiła 320 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 24,9 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.19 aproksymowany został wielomianem:

$$E_{ED}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.37/$$

gdzie:

- $E_{ED}(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (ekstrakt eterowy E_E [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$E_{ED}(D) = 426,768 - 78,535 \cdot D + 16,228 \cdot D^2 - 1,104 \cdot D^3 \quad /5.38/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = E_{ED}(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_D = 325,778$$

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.21 i przedstawiono na wykresie 5.20.

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.20 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu z wartości 10°C do wartości 30°C wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w cieczy nadosadowej maleje z około 420 mg/dm^3 do około 287 mg/dm^3 .

Można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu wodorotlenku wapnia w ilości $2,00 \text{ g/dm}^3$, dla zmiany temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C pomimo spadku rozpuszczalności wodorotlenku wapnia [54, 59], i wzrostu prędkości reakcji [19] zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w centralnym punkcie aprok-

symacji, tj. przy temperaturze 20°C wynosi 320 mg/dm³. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 23,8 %.

Tab. 5.21. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm³] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

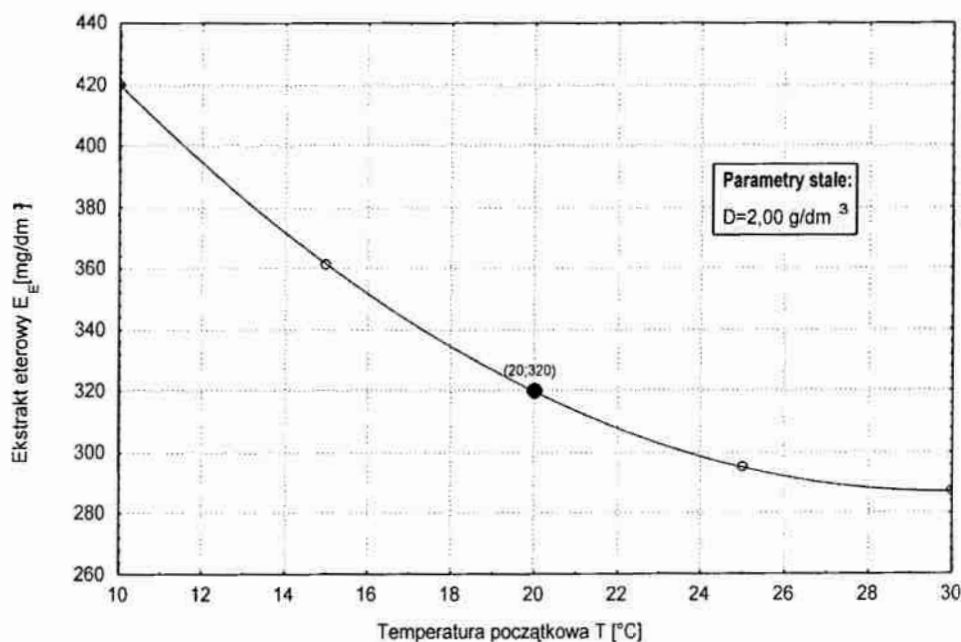
Lp	TEMPERATURA	EKSTRAKT ETEROWY
	T [°C]	E_E [mg/dm ³]
1	10	420
2	15	361
3	20	320
4	25	295
5	30	287

Wykres przedstawiony na rysunku 5.21 został aproksymowany równaniem:

$$E_{ET}(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.39/$$

gdzie:

- $E_{ET}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (ekstrakt eterowy E_E [mg/dm³]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).



Rys. 5.20. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$E_{ET}(T) = 587,4 - 20,126 \cdot T + 0,337 \cdot T^2 \quad /5.40/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$E_{EDT}(D, T) = E_{ED}(D) + E_{ET}(T) - C_D \quad /5.41/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$E_{EDT}(D, T) = -78,535 \cdot D + 16,228 \cdot D^2 - 1,104 \cdot D^3 - 20,126 \cdot T + 0,337 \cdot T^2 + 688,39 \quad /5.42/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.42/ wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.22 łącznie z oceną dokładności równania /5.42/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Tab. 5.22. Wyniki analizy statystycznej

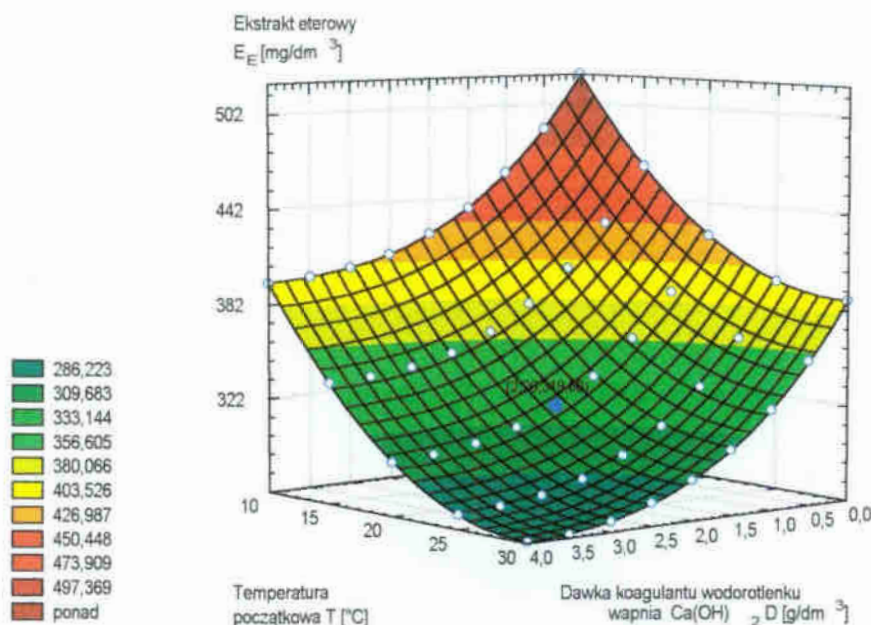
Lp		OKRESLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		EKSTRAKT ETEROWY		
[g/dm ³]	[°C]	[mg/dm ³]		
0,50	10,00	490,00	485,48	4,52
1,00	15,00	400,00	398,91	1,09
1,50	25,00	300,00	310,85	10,85
2,50	30,00	250,00	275,75	25,75
3,00	25,00	245,00	276,50	31,50
3,50	15,00	340,00	338,91	1,09
4,00	10,00	400,00	395,68	4,32
d_{sr}		11,3029		
$\sum d^2$		1814,5040		
Wariancja S^2		131,4593		
Odchylenie standardowe S		11,4656		
Test t^0 -Studenta		2,415		

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.42/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.42/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji wodorotlenkiem wapniowym $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Rys. 5.21. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości ekstraktu eterowego E_E [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Równanie /5.42/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $D \in (0 \div 4) \text{ g}/\text{dm}^3$ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30) ^{\circ}\text{C}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.21 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.42/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^{\circ}\text{C}$].

5.2.2.8. Ogólny węgiel organiczny OWO

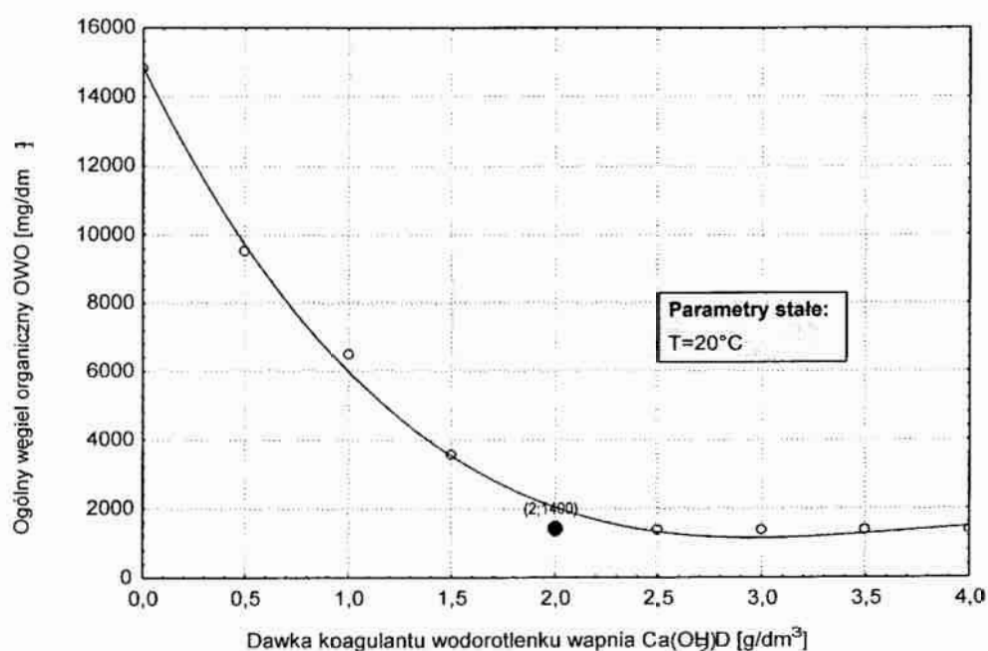
Wyniki badań wpływu zmian dawki wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.23 i przedstawiono na wykresie 5.22.

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w przedziale od $0,00 \text{ g}/\text{dm}^3$ do $4,00 \text{ g}/\text{dm}^3$ wartość zmian wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO obniża się z około $14830 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do $1360 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Oznaczenie wskaźnika ogólnego węgla organicznego obok biochemicznego zapotrzebowania tlenu oraz chemicznego zapotrzebowania tlenu stanowi podstawę do określenia zawartości związków organicznych występujących w wodzie i ściekach oraz ustalenia efektywności procesów oczyszczania [13].

Tab. 5.23. Wyniki badań wpływu zmian dawki wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g/dm^3] na zmianę wartości ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($T = \text{const} = 20^\circ\text{C}$)

Lp	DAWKĄ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	OGÓLNY WĘGIEL ORGANICZNY
	D [g/dm^3]	OWO [mg/dm^3]
1	0,00	14830
2	0,50	9500
3	1,00	6500
4	1,50	3540
5	2,00	1400
6	2,50	1395
7	3,00	1380
8	3,50	1365
9	4,00	1360



Rys. 5.22. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ D [g/dm^3] na zmianę wartości ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Podczas koagulacji wodorotlenkiem wapnia przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu wynoszącej 20°C (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji) odczyn pH miał wartość 12,30. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. ogólnego węgla organicznego OWO jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to $2,00 \text{ g}/\text{dm}^3$, przy której to wartość ogólnego węgla organicznego OWO wynosiła $1400 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 90,6 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.22 został aproksymowany wielomianem:

$$\text{OWO}_D(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.43/$$

gdzie:

- $\text{OWO}_D(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (ogólny węgiel organiczny OWO [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$\text{OWO}_D(D) = 14857,67 - 11949,17 \cdot D + 3383,665 \cdot D^2 - 308,215 \cdot D^3 \quad /5.44/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = \text{OWO}_D(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_D = 2028,27$$

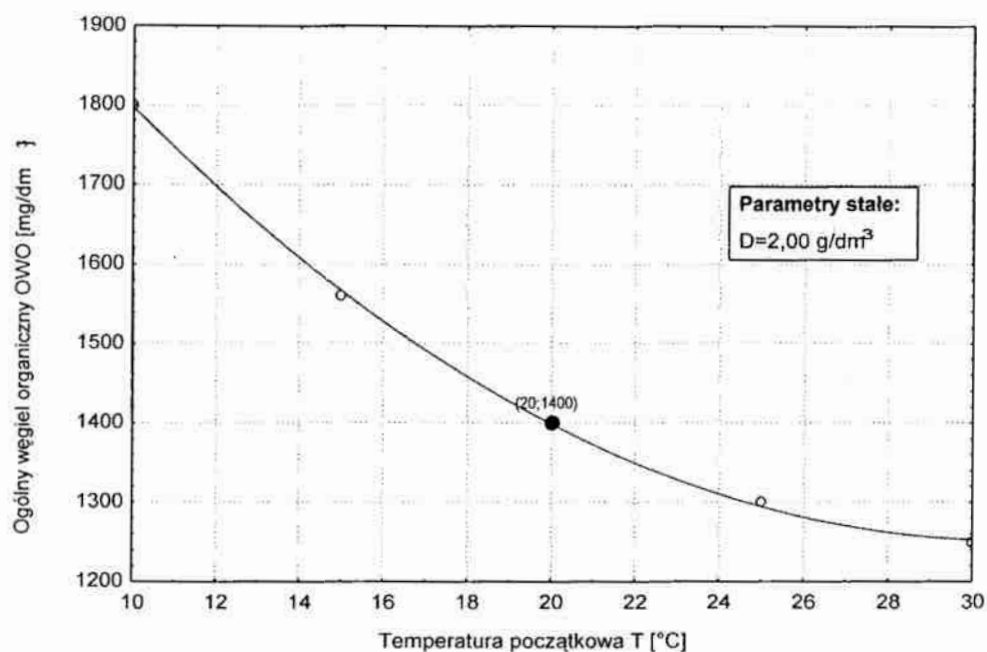
Wyniki badań wpływu zmian dawki temperatury początkowej na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.24 i przedstawiono na wykresie 5.23.

Tab. 5.24. Wyniki badań wpływu dawki temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g}/\text{dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	OGÓLNY WĘGIEL ORGANICZNY
	T [$^{\circ}\text{C}$]	OWO [mg/dm^3]
1	10	1800
2	15	1560
3	20	1400
4	25	1300
5	30	1250

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.23 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w cieczy nadosadowej maleje z około $3600 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do około $2400 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu wodorotlenku wapnia w ilości $2,00 \text{ g}/\text{dm}^3$, dla zmiany temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C pomimo spadku rozpuszczalności wodorotlenku wapnia [54, 59], i wzrostu prędkości reakcji [19] zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków 20°C wynosi $1400 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 22,2 %.



Rys. 5.23. Wykres wpływu zmian dawki temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Wykres przedstawiony na rysunku 5.23 został aproksymowany równaniem:

$$OWO_T(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.45/$$

gdzie:

- $OWO_T(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (ogólny węgiel organiczny OWO [mg/dm³]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$OWO_T(T) = 2446 - 77,486 \cdot T + 1,257 \cdot T^2 \quad /5.46/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$OWO_{DT}(D, T) = OWO_D(D) + OWO_T(T) - C_D \quad /5.47/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$OWO_{DT}(D, T) = -11949,17 \cdot D + 3383,665 \cdot D^2 - 308,215 \cdot D^3 - 77,486 \cdot T + 1,257 \cdot T^2 + 15275,40 \quad /5.48/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.48/ wartość wskaźnika węgla organicznego OWO i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.25 łącznie z oceną dokładności równania /5.48/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.48/ a wynikiem określonym z badań.

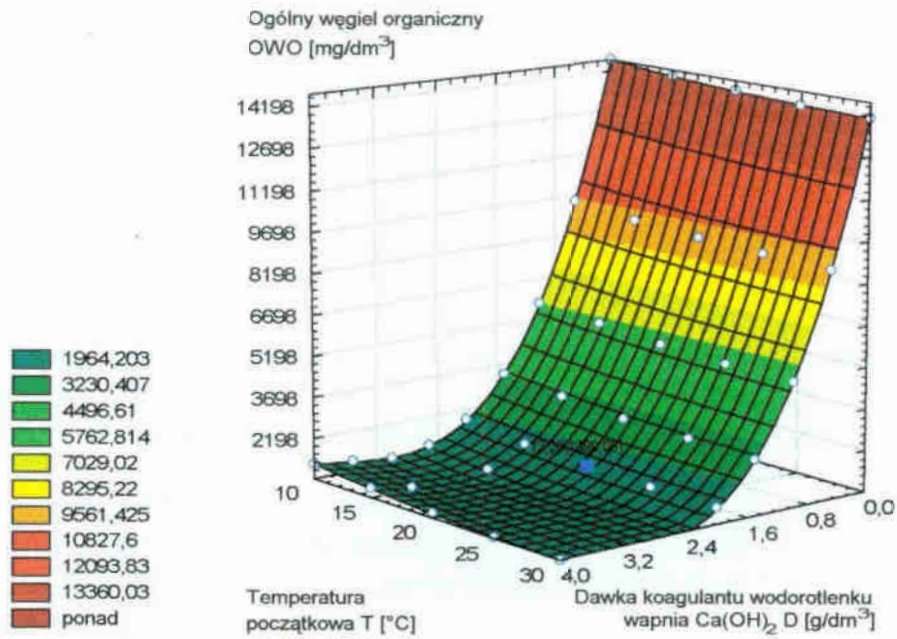
Tab. 5.25. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
[g/dm ³]	[°C]	OGÓLNY WĘGIEL ORGANICZNY		
		[mg/dm ³]		
0,50	10,00	9250,00	9459,04	209,04
1,00	15,00	5580,00	5522,22	57,78
1,50	25,00	2760,00	2773,14	13,14
2,50	30,00	580,00	541,24	38,76
3,00	25,00	400,00	407,55	7,55
3,50	15,00	800,00	809,02	9,02
4,00	10,00	1200,00	1242,44	42,44
d_{sr}		53,9614		
Σd²		50650,7637		
Wariancja S²		4323,9907		
Odchylenie standardowe S		65,7571		
Test t⁰-Studenta		2,010		

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.48/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji wodorotlenkiem wapniowym Ca(OH)₂.

Równanie /5.48/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki Ca(OH)₂ $D \in (0 \div 4)$ g/dm³ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30)$ °C. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.24 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.48/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu Ca(OH)₂ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C].



Rys. 5.24. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu Ca(OH)₂ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

3. Koagulacja siarczanem glinowym

3.1. Metodyka doświadczalnictwa

W tablicy 5.1 na stronie 57 przedstawiono ogólną charakterystykę uśrednionych poprodukcyjnych ścieków z Wydziału Myjki Zrębków Zakładu POLSPAN-KRONOSPAN w Szczecinku.

Parametrami zmiennymi niezależnymi w badanym procesie koagulacji siarczanem glinowym $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ były:

- x_1 – dawka koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ D [g/dm^3],
- x_2 – temperatura początkowa ścieków, przy której prowadzony był proces koagulacji T [$^{\circ}\text{C}$].

Parametrami zmiennymi zależnymi tzw. wynikowymi były [10, 11, 31, 32, 40, 90]:

- y_1 – odczyn pH [-],
- y_2 – chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],
- y_3 – biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],
- y_4 – zawiesina ogólna Z [mg/dm^3],
- y_5 – substancje rozpuszczone S_R [mg/dm^3],
- y_6 – sucha pozostałość S_P [mg/dm^3],
- y_7 – ekstrakt eterowy E_E [mg/dm^3],
- y_8 – całkowity węgiel organiczny CWO [mg/dm^3].

W pierwszej serii badań parametrem niezależnym stałym była temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wynosząca 20°C (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Pierwszy rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_1) tj. dawkę koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zmieniano w przedziale od $0,00$ do $4,00 \text{ g}/\text{dm}^3$, ze stopniowaniem co $0,5 \text{ g}/\text{dm}^3$ - umożliwiającym w miarę dokładne zaobserwowanie, porównanie z koagulacją prowadzoną przy użyciu wodorotlenku wapniowego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i następnie odzwierciedlenie zmian parametrów zmiennych wynikowych (y_1 ÷ y_8) na wykresach na rysunkach od 5.25 do 5.48.

W drugiej serii badań parametrem niezależnym stałym była dawka koagulantu siarczanu glinowego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wynosząca $2,00 \text{ g}/\text{dm}^3$ (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Drugi rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_2) tj. temperaturę początkową ścieków nadanych do procesu koagulacji zmieniano w przedziale od 10 do 30°C , ze stopniowaniem co 5°C .

Proces koagulacji prowadzony był z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego. Pierwsza faza koagulacji tj. szybkie mieszanie prowadzone było w czasie 30 sekund od momentu dodania siarczanu glinowego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Podczas szybkiego mieszania ilość obrotów wynosiła 30 min^{-1} . W drugiej fazie koagulacji tj. podczas wolnego mieszania trwającego 20 minut ilość obrotów wynosiła 4 min^{-1} . Sedymentacja trwała 2 godziny [6].

3.2. Opis i analiza wyników

3.2.1. Odczyn pH

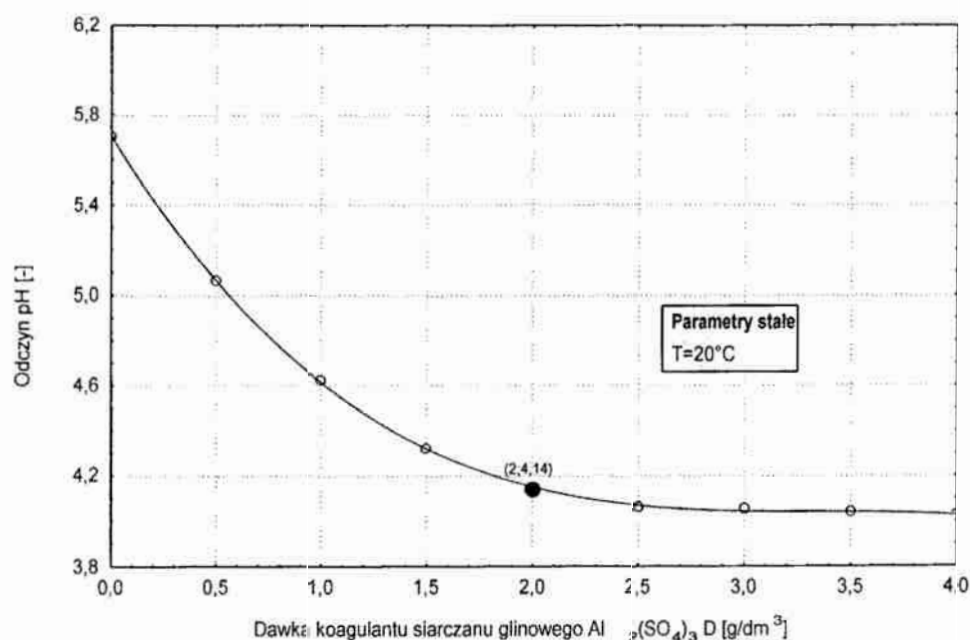
Wyniki badań wpływu zmiany dawki siarczanu żelazowego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.26 i przedstawiono na wykresie 5.25.

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ w przedziale od $0,00 \text{ g}/\text{dm}^3$ do $4,00$

g/dm^3 wartość odczynu pH maleje od 5,70 do 4,02. Równowaga pomiędzy nierozpuszczoną i rozpuszczoną formą występowania wodorotlenku glinowego $\text{Al}(\text{OH})_3$ zależy od odczynu ścieków. Tę zależność wyjaśnia w sposób jakościowy amfoteryczność wodorotlenku glinowego a w sposób ilościowy równania rozpuszczalności. Wodorotlenek glinowy jest związkami amfoterycznym (amfolitem). Oznacza to, że może on reagować jako kwas lub jako zasada wykazując dwojaką formę dysocjacji.

Tab. 5.26. Wyniki badań wpływu zmiany dawki siarczanu żelazowego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [g/dm^3] na zmianę wartości odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej ($T = \text{const} = 20^\circ\text{C}$)

Lp	DAWKA $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	ODCZYN
	D [g/dm^3]	pH [-]
1	0,00	5,70
2	0,50	5,06
3	1,00	4,62
4	1,50	4,32
5	2,00	4,14
6	2,50	4,06
7	3,00	4,05
8	3,50	4,04
9	4,00	4,02



Rys. 5.25. Wykres wpływu zmiany dawki koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ D [g/dm^3] na zmianę wartości odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej

Sumaryczna reakcja procesu rozpuszczania wodorotlenku glinowego składa się z reakcji dysocjacji zasadowej w wodzie o odczynie kwaśnym i z reakcji dysocjacji kwaśnej w wodzie o odczynie zasadowym. Wynikiem tego jest znaczny wzrost rozpuszczalności tego wodorotlenku poprzez dysocjację w wodzie o niskim odczynie i wodzie o wysokim odczynie. W tym zakresie pH do roztworu przechodzą zatem bądź kationy glinru Al^{+3} , a dokładnie $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ lub aniony wodorotlenku

glinowego $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, a dokładnie $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Stężenie tych jonów w wodzie w zależności od odczynu można obliczyć z równań rozpuszczalności. Rozpuszczalność wodorotlenku glinowego wyraźnie rośnie w zakresie odczynów mniejszych od pH 5,0 i większych od pH 9,0. W zakresie odczynów pH 5,5 ÷ 7,5 wodorotlenek glinowy jest praktycznie nierozpuszczalny. Rozpuszczalność wodorotlenku glinowego jest jednym z kryteriów wyznaczających zakres stosowalności siarczanu glinowego jako koagulantu. Zakres stosowalności tego koagulantu, określony odczynem wody, wynosi zatem: pH 5,5 ÷ 7,5. W tym zakresie odczynu wody efektywność technologiczna siarczanu glinowego jako koagulantu jest najwyższa, a stężenie rozpuszczonego w wodzie glinu wynosi znacznie poniżej wartości dopuszczalnej obowiązującej dla wody do picia.

Cząstki koloidalne wodorotlenku glinu mogą mieć ładunek dodatni, ujemny lub mogą być pozbawione ładunku. Zależy to od odczynu wody. Badania Grocholskiego wykazały, że w zakresie niskich odczynów wody (w których jak już wyżej wspomniano wodorotlenek glinowy reaguje jak zasada) cząstka jest obdarzona ładunkiem dodatnim, który nadają kationy Al^{3+} . Natomiast w zakresie wysokich odczynów cząstki mają ładunek ujemny wywołany anionami $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Punkt izoelektryczny, czyli stan elektrycznej obojętności cząstek, stwierdza się w zakresie odczynów pH 7,6 ÷ 8,1. Te właściwości elektryczne cząstek $\text{Al}(\text{OH})_3$ zależne od odczynu pH wody są jednym z czynników decydujących o efektach koagulacji [45].

Uzyskano znaczące efekty w usuwaniu metali ciężkich na drodze koagulacji dzięki znacznej powierzchni właściwej wodorotlenku glinowego. Otrzymane efekty zależą w głównej mierze od dawki koagulantu, odczynu i składu fizykochemicznego oczyszczanego medium.

Przyjętą wartością wobec punktu centralnego aproksymacji dozowanego koagulantu siarczanu glinowego odnośnie obniżki badanych w pracy parametrów zmiennych wynikowych tj. biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 , chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz zawiesiny ogólnej Z była ilość 2,00 g/dm^3 , przy której odczyn pH wyniósł 4,14 – a więc nieco mniej niż zakres stosowalności tego koagulantu przedstawiony przez Grocholskiego [45].

Wykres zawarty na rysunku 5.25 został aproksymowany równaniem:

$$\text{pH}_D(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.48/$$

gdzie:

- $\text{pH}_D(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (odczyn pH [-]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wyrażona w $[\text{g/dm}^3]$).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$\text{pH}_D(D) = 5,701 - 1,491 \cdot D + 0,446 \cdot D^2 - 0,045 \cdot D^3 \quad /5.49/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = \text{pH}_D(2,00)$$

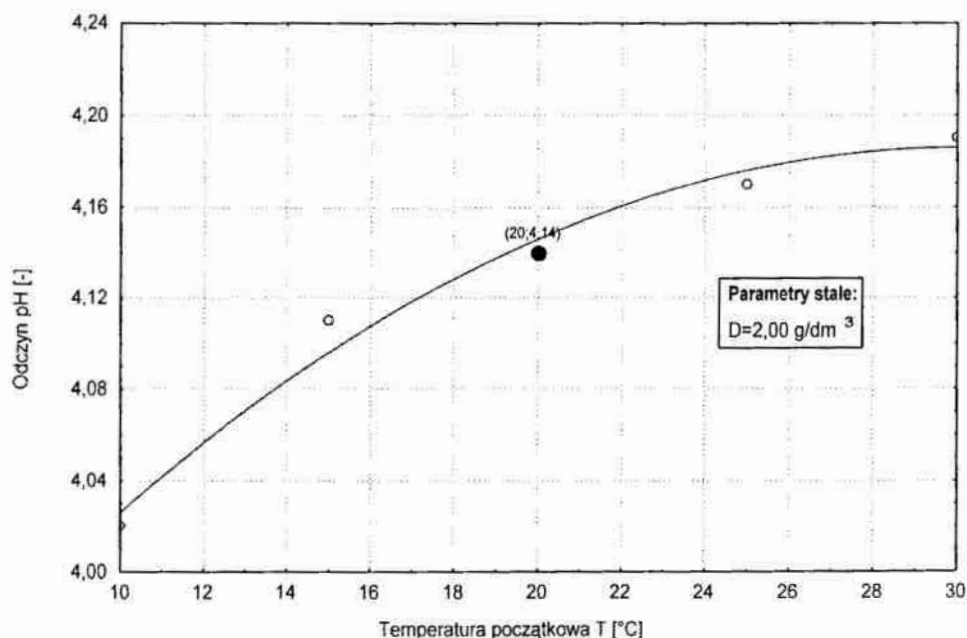
przyjmie wartość:

$$C_D = 4,143$$

Wyniki badań wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości odczynu pH w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.27 i przedstawiono na wykresie 5.26.

Tab. 5.27. Wyniki badań wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	ODCZYN
	T [$^{\circ}\text{C}$]	pH [-]
1	10	4,10
2	15	4,12
3	20	4,14
4	25	4,20
5	30	4,30



Rys. 5.26. Wykres wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.26 widać, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość odczynu w cieczy nadosadowej wzrasta z około 9,50 do około 12,89. Wyniki koagulacji zależą głównie, jak pisze między innymi Anielak od: odpowiedniego stężenia koagulantu, optymalnego odczynu pH, dobrego wymieszania koagulantu z wodą, rodzaju usuwanej zawiesiny oraz temperatury początkowej ścieków. W temperaturach początkowych ścieków zbyt niskich tj. poniżej 10°C wytrącone kłaczkę są zbyt drobne) [6, 54]. Według A.L. Kowala dla każdej temperatury inny jest odczyn pH optymalny, przy czym im wyższa temperatura ścieków tym mniejszy optymalny odczyn pH [59].

Optymalną wartością odnośnie temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu koagulacji z wykorzystaniem siarczanu glinowego było 20°C, przy której odczyn pH wyniósł 4,14.

Wykres zawarty na rysunku 5.26 został aproksymowany równaniem:

$$\text{pH}_T(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.50/$$

gdzie:

- $\text{pH}_T(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (odczyn pH [-]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$\text{pH}_T(T) = 3,826 + 0,024 \cdot T - 0,0004 \cdot T^2 \quad /5.51/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$\text{pH}_{D,T}(D, T) = \text{pH}_D(D) + \text{pH}_T(T) - C_D \quad /5.52/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$\begin{aligned} \text{pH}_{D,T}(D, T) = & -1,491 \cdot D + 0,446 \cdot D^2 - 0,045 \cdot D^3 + \\ & + 0,024 \cdot T - 0,0004 \cdot T^2 + 5,384 \end{aligned} \quad /5.53/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.53/ wartość wskaźnika odczynu pH i porównano to z wynikami tego wskaźnika odczynu pH otrzymanymi w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.28 łącznie z oceną dokładności równania /5.53/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

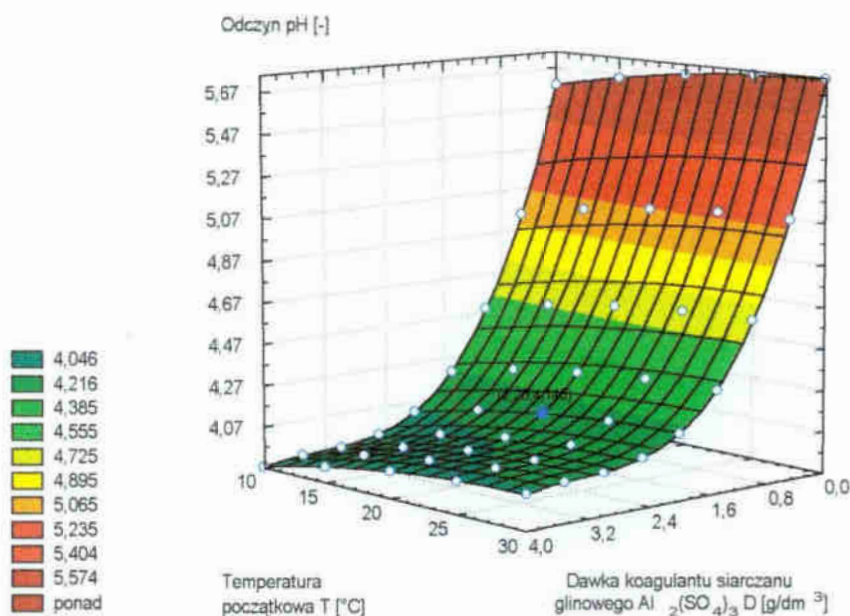
$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.53/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.53/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji siarczanem glinowym $Al_2(SO_4)_3$.

Tab. 5.28. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		ODCZYN		
[g/dm ³]	[°C]	[-]		
0,50	10,00	4,95	4,94	0,01
1,00	15,00	4,51	4,56	0,05
1,50	25,00	4,36	4,35	0,01
2,50	30,00	4,11	4,10	0,01
3,00	25,00	4,06	4,06	0,00
3,50	15,00	3,96	3,97	0,01
4,00	10,00	3,89	3,88	0,01
$d_{\bar{x}}$				0,0143
$\sum d^2$				0,0030
Wariancja S^2				0,0002
Odchylenie standardowe S				0,0141
Test t^0 -Studenta				2,338



Rys. 5.27. Wykres przestrzenny wpływu zmiany dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm³] i zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej

Równanie /5.53/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki $Al_2(SO_4)_3$ D \in (0 ÷ 4) g/dm³ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T \in (10 ÷ 30) °C. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.27 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.53/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^\circ\text{C}$].

Nawiązując do zbiorczej analizy wyników badań nad oczyszczaniem ścieków w procesie koagulacji oddzielnie przy stosowanym wodorotlenku wapnia, a następnie przy stosowanym siarczanie glinowym sprawdzono, czy istnieje współzależność oddziaływania przy równoczesnym dawkowaniu omawianych odczynników – tabela 5.29. W związku z powyższym przeprowadzono serię badań przy jednoczesnym dawkowaniu wodorotlenku wapnia i siarczanu glinowego zgodnie z zasadami planowania doświadczeń w blokach kompletnie zrandomizowanych oceniając interakcje wyżej wymienionych odczynników koagulacyjnych metodą Yatesa dla badanego w niniejszej pracy doktorskiej rzeczywistego ścieków przemysłowych pochodzących z przetwórstwa drewna Zakładu Polspan-Kronospan w Szczecinku [46, 92].

Analiza wyników badań dla tego typu ścieków przemysłowych zawarta jest w tablicy 5.29 – oczywiście przy założonych tu poziomach zmian wskazuje, że interakcje nie tylko dla 5 % poziomu istotności określonego testem t-studenta, ale nawet dla 1 % poziomu istotności nie są znaczące, a zatem pomijalne przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [28].

Tab. 5.29. Ocena interakcji siarczanu glinowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa

BADANE CZYNNIK	WEJŚCIE		WYJŚCIE			
	$Al_2(SO_4)_3$ g/dm ³	$Ca(OH)_2$ g/dm ³	Odczyni pH			
Poziom podstawow	1	0,2				
Przedział zmian	0,5	0,1				
Poziom niższy	0,5	0,1				
Poziom wyższy	1,5	0,3				
SYMBOLE	x_1	x_2	Suma wyników dla kombinacji			
Pomiar I	-	-	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4
Pomiar II	+	-	5,54	5,50	5,55	5,59
Pomiar III	-	+	5,29	5,28	5,30	5,33
Pomiar IV	+	+	5,75	5,79	5,76	5,78
			5,55	5,51	5,63	5,69
			Sum	22,13	22,24	22,39
ŹRÓDŁO ZMIENNOŚCI	v	nS^2	V			
Między blokami	k-1	nS^2_{bl}	V_{bl}			
Efekt A	t-1	nS^2_A	V_A			
Efekt B	t-1	nS^2_B	V_B			
Interakcja AB	(t-1) ²	nS^2_{AB}	V_{AB}			
Reszta (błąd eksp.)	(k-1)(t-1)	nS^2_e	V_e			
Sum	n-1	nS^2_y	-			
			F^0	$F_{0,05}$	$F_{0,01}$	
			43,38	3,86	6,99	88,84
			45,46	5,12	10,56	-1,68
			-0,98	5,12	10,56	2,08
			-0,70	5,12	10,56	0,28
			Poprawka	493,28		

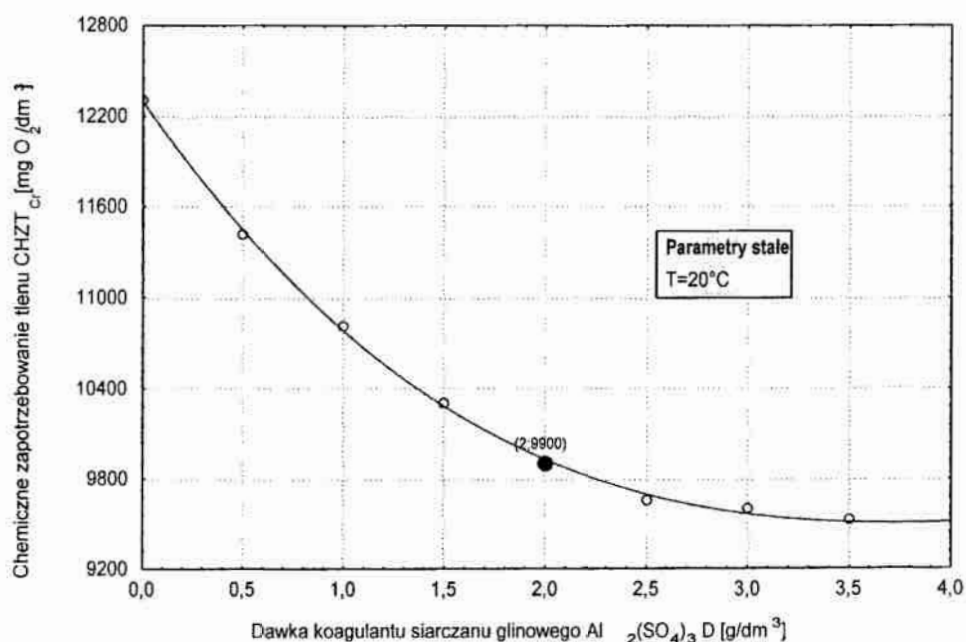
3.2.2. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$

Wyniki badań wpływu zmian dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.30 i przedstawiono na wykresie 5.28.

Tab. 5.30. Wyniki badań wpływu zmian dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ [$mg O_2/dm^3$] w cieczy nadosadowej ($T = const = 20^\circ C$)

Lp	DAWKA $Al_2(SO_4)_3$	CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	D [g/dm^3]	$ChZT_{Cr}$ [$mg O_2/dm^3$]
1	0,00	12300
2	0,50	11421
3	1,00	10806
4	1,50	10307
5	2,00	9900
6	2,50	9658
7	3,00	9600
8	3,50	9521
9	4,00	9500

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ w przedziale od $0,00 g/dm^3$ do $4,00 g/dm^3$ wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ obniża się z około $12300 mg O_2/dm^3$ do $9500 mg O_2/dm^3$.



Rys. 5.28. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ [$mg O_2/dm^3$] w cieczy nadosadowej

Podczas prowadzenia procesu koagulacji, analizowanym odczynnikiem, temperatura początkowa ścieków ma wartość 20°C i stanowi jednocześnie centralny punkt aproksymacji, natomiast odczyn pH wynosi 4,14. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji dozowanego koagulantu siarczanu glinowego $Al_2(SO_4)_3$ odnośnie optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ jak również biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 , oraz zawiesiny ogólnej Z jest ilość 2,00 g/dm³, przy której wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ wynosi 9900 mg O₂/dm³. Badany wskaźnik zmienny niezależny obniżył się o około 19,5 %, a więc dużo mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem, ponieważ dla $Ca(OH)_2$ odnotowano obniżkę chemicznego zapotrzebowania tlenu aż o 87 %.

Wykres zawarty na rysunku 5.28 został aproksymowany równaniem:

$$ChZT_{CrD}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.53/$$

gdzie:

- $ChZT_{CrD}(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$ [mg O₂/dm³]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ wyrażona w [g/dm³]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$ChZT_{CrD}(D) = 12296,56 - 1907,96 \cdot D + 420,911 \cdot D^2 - 29,502 \cdot D^3 \quad /5.54/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = ChZT_{CrD}(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_D = 9928,27$$

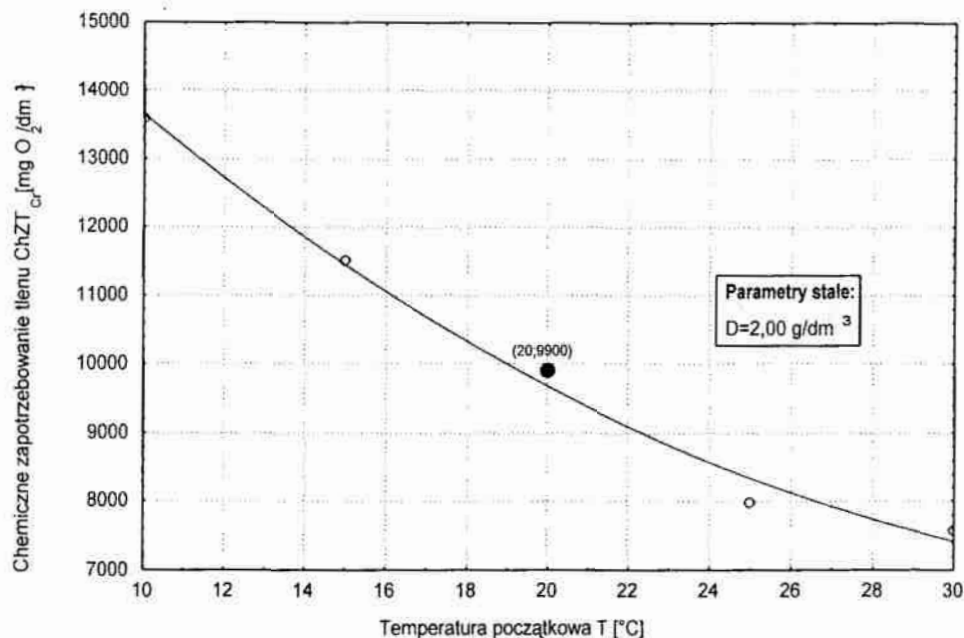
Tab. 5.31. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ [mg O₂/dm³] w cieczy nadosadowej ($D = const = 2,0$ g/dm³)

Lp	TEMPERATURA	CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	T [°C]	$ChZT_{Cr}$ [mg O ₂ /dm ³]
1	10	13580
2	15	11500
3	20	9900
4	25	7980
5	30	7560

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ w cieczy nado-

sadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.31 i przedstawiono na wykresie nr 5.29.

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.29 widać, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ w cieczy nadosadowej maleje z około 13580 mg O_2/dm^3 do około 7560 mg O_2/dm^3 .



Rys. 5.29. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ [mg O_2/dm^3] w cieczy nadosadowej

Jak wcześniej wspomniano (dotyczy także $Ca(OH)_2$) optymalna dawka (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) także dla koagulantu siarczanu glinowego w ilości 2,00 g/dm³, oraz zmiana temperatury początkowej w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C powoduje wzrost rozpuszczalności oraz prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia takiej koagulacji. Wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej 20°C wynosi 9900 mg O_2/dm^3 . Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 27,1 %, a więc nieco mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem, ponieważ dla tego odczynnika odnotowano obniżkę chemicznego zapotrzebowania tlenu dla temperatury początkowej wynoszącej 20°C o 33,6 % [19, 54, 59].

Wykres zawarty na rysunku 5.29 został aproksymowany równaniem:

$$ChZT_{CrT}(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.55/$$

gdzie:

- $ChZT_{CrT}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$ [mg O_2/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,

- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$\text{ChZT}_{\text{CrT}}(T) = 19328 - 654,057 \cdot T + 8,571 \cdot T^2 \quad /5.56/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$\text{ChZT}_{\text{CrDT}}(D, T) = \text{ChZT}_{\text{CrD}}(D) + \text{ChZT}_{\text{CrT}}(T) - C_D \quad /5.57/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$\begin{aligned} \text{ChZT}_{\text{CrD,T}}(D, T) = & -1907,96 \cdot D + 420,911 \cdot D^2 - 29,502 \cdot D^3 - \\ & - 654,057 \cdot T + 8,571 \cdot T^2 + 21696,29 \end{aligned} \quad /5.58/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.58/ wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} otrzymanymi w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.32 łącznie z oceną dokładności równania /5.58/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

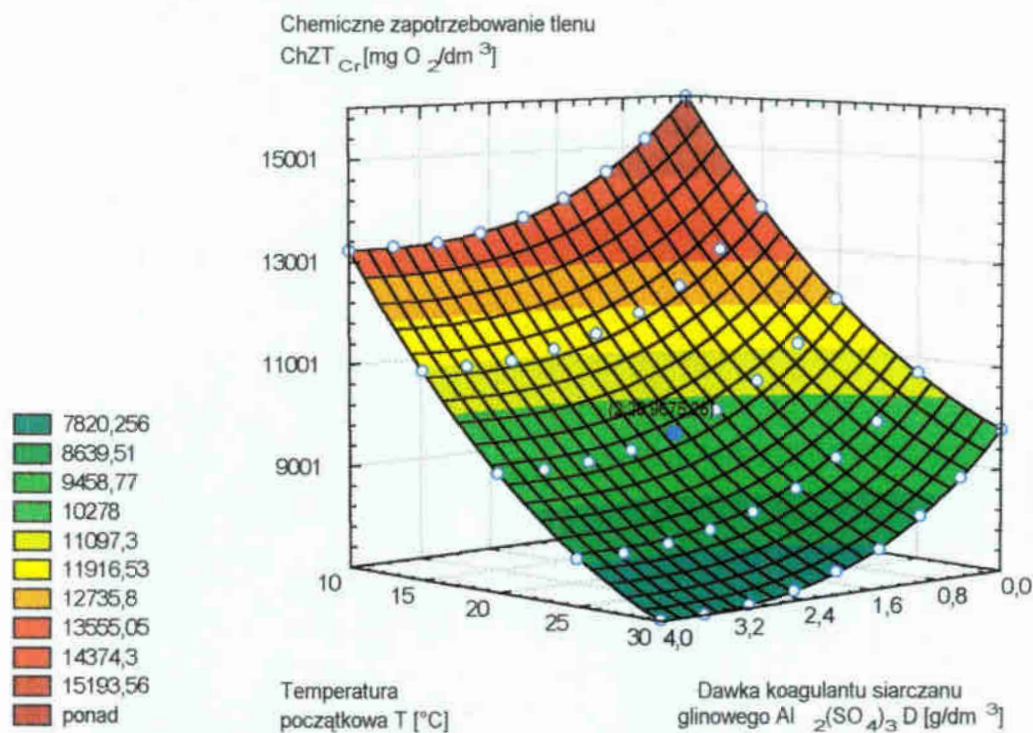
Tab. 5.32. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU		
[g/dm ³]	[°C]	[mg O ₂ /dm ³]		
0,50	10,00	15200,00	15160,38	39,62
1,00	15,00	12100,00	12297,36	197,36
1,50	25,00	8700,00	8687,28	12,72
2,50	30,00	7200,00	7188,31	11,69
3,00	25,00	7950,00	7969,51	19,51
3,50	15,00	11100,00	11027,31	72,69
4,00	10,00	13250,00	13227,43	22,57
d_{sr}		53,7371		
$\sum d^2$		46993,0496		
Wariancja S^2		3825,6169		
Odchylenie standardowe S		61,8516		
Test t ⁰ -Studenta		2,128		

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.58/ a wynikiem określonym z badań.



Rys. 5.30. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu Al₂(SO₄)₃ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} [mg O₂/dm³] w cieczy nadosadowej

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.58/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji siarczanem glinowym Al₂(SO₄)₃.

Równanie /5.58/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki Al₂(SO₄)₃ D ∈ (0 ÷ 4) g/dm³ oraz temperatury początkowej ścieków procesu T ∈ (10 ÷ 30) °C. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.30 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.58/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu Al₂(SO₄)₃ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C].

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i siarczanu glinowego zawarta w tablicy 5.32 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna.

Tab. 5.33. Ocena interakcji siarczanu glinowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu

BADANE CZYNNIK	Al ₂ (SO ₄) ₃ g/dm ³		Ca(OH) ₂ g/dm ³		WEJŚCIE				WYJŚCIE					
	x ₁	x ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃ g/dm ³		Ca(OH) ₂ g/dm ³		Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT _{Ca} mg O ₂ /dm ³				Suma wyników dla kombinacji	I	II	
			Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4				
Poziom podstawow	1	0,2	0,5	0,1	11058	10578	10015	11362	43013	79020	Suma	133219		
Przedział zmian	0,5	0,1	1,5	0,1	9233	9025	8621	9128	36007	54199	A	-11605		
Poziom niższy	0,5	0,1	0,5	0,3	7215	7398	7254	7532	29399	-7006	B	-24821		
Poziom wyższy	1,5	0,3	1,5	0,3	6025	6214	6187	6374	24800	-4599	AB	2407		
SYMBOLE	x ₁	x ₂			Sum				133219	Poprawka		1109206373		
ŹRÓDŁO ZMIENNOŚCI			v		nS ²				V	F ⁰	F _{0,05}	F _{0,01}		
Między blokami	k-1		3	nS ² _{bl}	689360,19				V _{bl}	3,00	3,86	6,99		
Efekt A	t-1		1	nS ² _A	8417251,56				V _A	109,97	5,12	10,56		
Efekt B	t-1		1	nS ² _B	38505127,56				V _B	503,06	5,12	10,56		
Interakcja AB	(t-1) ²		1	nS ² _{AB}	362103,06				V _{AB}	4,73	5,12	10,56		
Reszta (błąd eksp.)	(k-1)(t-1)		9	nS ² _e	688876,06				V _e	-	-	-		
Sum	n-1		15	nS ² _y	48662718,44				-	-	-	-		

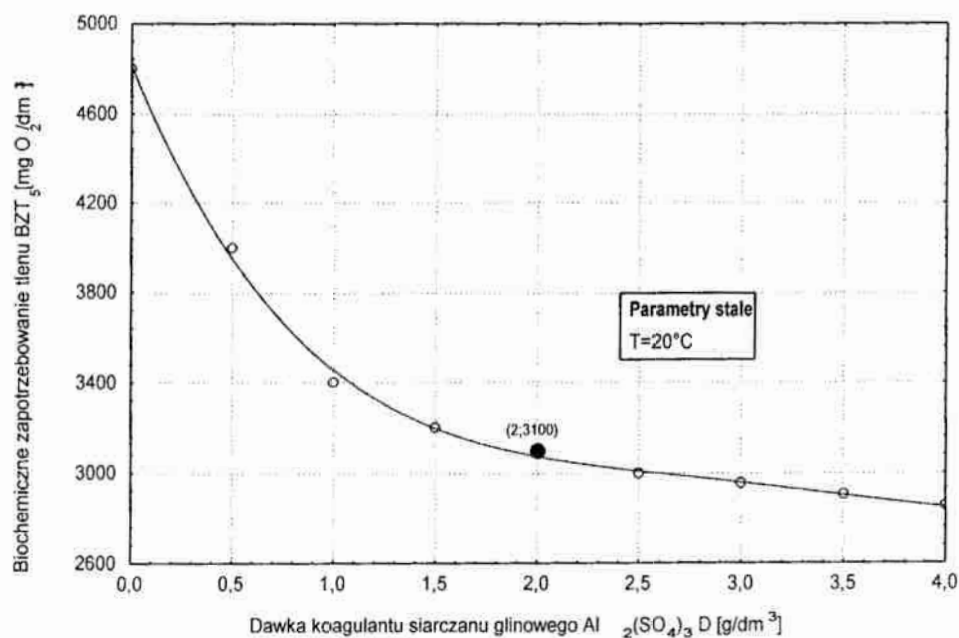
3.2.3. Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT₅

Wyniki badań wpływu zmian dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.34 i przedstawiono na wykresie 5.31.

Tab. 5.34. Wyniki badań wpływu zmian dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [$mg O_2/dm^3$] w cieczy nadosadowej ($T = const = 20^\circ C$)

Lp	DAWKA $Al_2(SO_4)_3$	BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	D [g/dm^3]	BZT ₅ [$mg O_2/dm^3$]
1	0,00	4800
2	0,50	4000
3	1,00	3400
4	1,50	3200
5	2,00	3100
6	2,50	3000
7	3,00	2950
8	3,50	2900
9	4,00	2850

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ w przedziale od $0,00 g/dm^3$ do $4,00 g/dm^3$ wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ obniża się z około $4800 mg O_2/dm^3$ do $2850 mg O_2/dm^3$.



Rys. 5.31. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [$mg O_2/dm^3$] w cieczy nadosadowej

Podczas koagulacji siarczanem glinowym, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wynosi 20°C i stanowi jednocześnie centralny punkt aproksymacji, natomiast odczyn pH wynosi 4,14. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu siarczanu glinowego $Al_2(SO_4)_3$ odnośnie optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ oraz zawiesiny ogólnej Z to 2,00 g/dm³, przy której to wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 wynosi 3100 mg O₂/dm³. Badany wskaźnik zmienny niezależny obniżył się o około 35,4 %, a więc dużo mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem, ponieważ dla tego odczynnika odnotowano obniżkę biochemicznego zapotrzebowania tlenu aż o 87,9 %. Iloraz $ChZT_{Cr}/BZT_5$ będący wykładnikiem według Bernackiej i zespołu [14], podatności substancji organicznej zawartej w ściekach na procesy biodegradacji - wynosi około 3,19. Oznacza to, iż ściek pochodzący z Myjki Zrębków Fabryki Polspan-Kronospan w Szczecinku mając wysoką wartość ilorazu $ChZT_{Cr}/BZT_5$ jest słabo podatny, podobnie jak w przypadku koagulacji wodorotlenkiem wapnia na procesy biodegradacji na tym etapie technologicznym.

Wykres zawarty na rysunku 5.31 został aproksymowany równaniem:

$$BZT_{5D}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 + a_4 \cdot D^4 \quad /5.58/$$

gdzie:

- $BZT_{5D}(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 [mg O₂/dm³]),
- a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu czwartego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu siarczanu glinowego $Al_2(SO_4)_3$ wyrażona w [g/dm³]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$BZT_{5D}(D) = 4812,976 - 2188,78 \cdot D + 1040,93 \cdot D^2 - 227,791 \cdot D^3 + 18,415 \cdot D^4 \quad /5.59/$$

orzy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = BZT_{5D}(2,00)$$

przyjmie wartość:

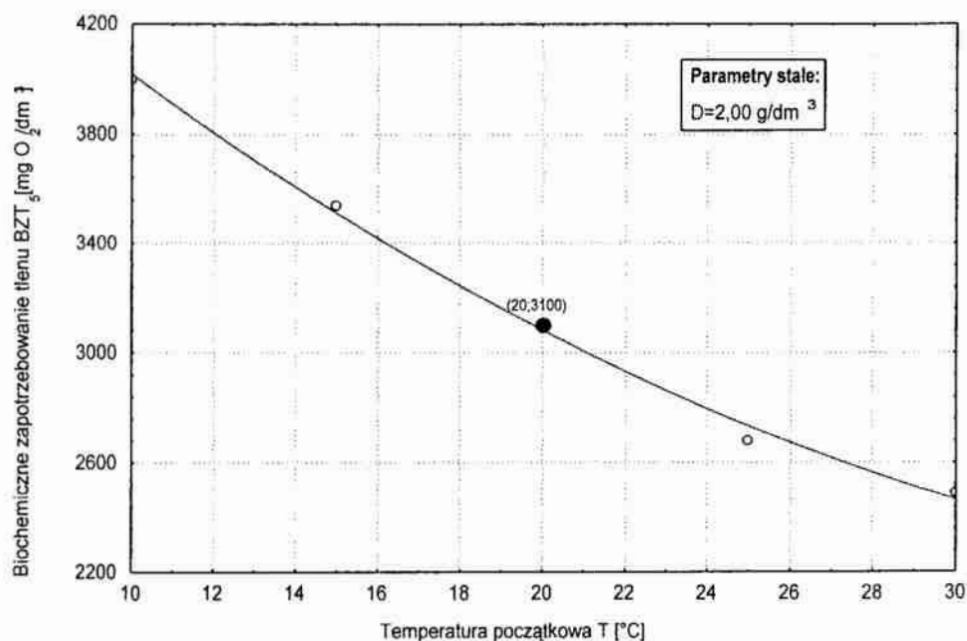
$$C_D = 3071,45$$

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.35 i przedstawiono na wykresie 5.32.

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.32 widać, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 w cieczy nadosadowej maleje z około 4000 mg O₂/dm³ do około 1650 mg O₂/dm³.

Tab. 5.35. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g}/\text{dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	T [$^{\circ}\text{C}$]	BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]
1	10	4000
2	15	3540
3	20	3100
4	25	2250
5	30	1650



Rys. 5.32. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] w cieczy nadosadowej

W niskiej temperaturze procesy biochemiczne zachodzące przy udziale mikroorganizmów są zdecydowanie spowolnione. Zatem jak wcześniej wspomniano, stosując optymalną dawkę (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu siarczanu glinowego w ilości $2,00 \text{ g}/\text{dm}^3$, oraz zmianę temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C powoduje się wzrost rozpuszczalności siarczanu glinowego i wzrost prędkości reakcji które zachodzą podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu 20°C wynosi $3100 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego niezależnego o około 22,5 %, a więc nieco więcej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia, ponieważ dla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odnotowano obniżkę biochemicznego zapotrzebowania tlenu dla temperatury początkowej wynoszącej 20°C tylko o 15,8 % [19, 54, 59].

Wykres zawarty na rysunku 5.32 został aproksymowany równaniem:

$$\text{BZT}_{5T}(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.60/$$

gdzie:

- $\text{BZT}_{5T}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [$^{\circ}\text{C}$]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$\text{BZT}_{5T}(T) = 5274 - 141,6 \cdot T + 1,6 \cdot T^2 \quad /5.61/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$\text{BZT}_{5DT}(D, T) = \text{BZT}_{5D}(D) + \text{BZT}_{5T}(T) - C_D \quad /5.62/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$\begin{aligned} \text{BZT}_{5DT}(D, T) = & -2188,78 \cdot D + 1040,93 \cdot D^2 - 227,791 \cdot D^3 + 18,415 \cdot D^4 - \\ & - 141,6 \cdot T + 1,6 \cdot T^2 + 6421,53 \end{aligned} \quad /5.63/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.63/ wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 otrzymanymi w poszczególnych siedmiu doświadczeniach.

Wyniki zestawiono w tabelicy 5.36 łącznie z oceną dokładności równania /5.63/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

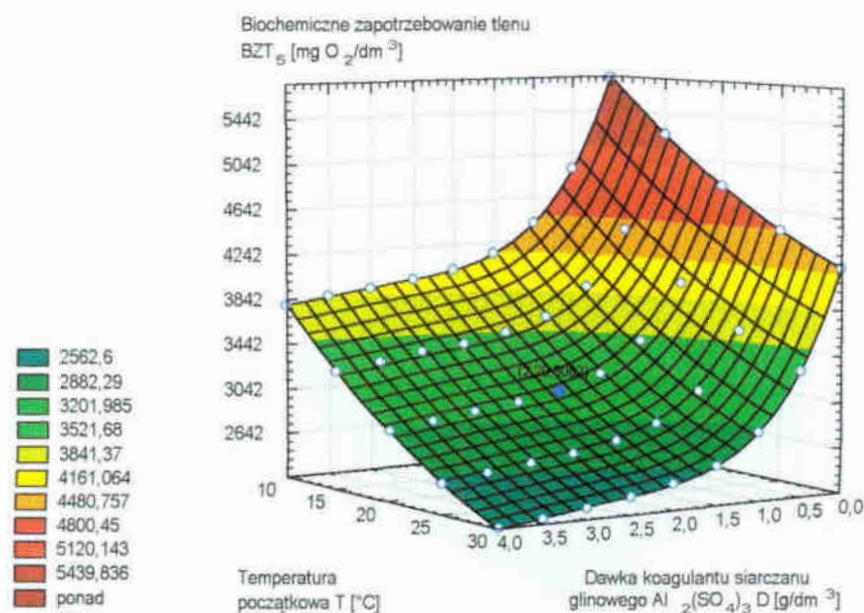
$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.63/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.63/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji siarczanem glinowym $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Tab. 5.36. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU		
[g/dm ³]	[°C]	[mg O ₂ /dm ³]		
0,50	10,00	4900,00	4898,05	1,95
1,00	15,00	3850,00	3894,30	44,30
1,50	25,00	2850,00	2858,88	8,88
2,50	30,00	2400,00	2401,49	1,49
3,00	25,00	2600,00	2618,82	18,82
3,50	15,00	3300,00	3339,05	39,05
4,00	10,00	3700,00	3794,91	94,91
d_{sr}		29,9143		
Σd²		12934,3700		
Wariancja S²		952,9018		
Odchylenie standardowe S		30,8691		
Test t⁰-Studenta		2,374		



Rys. 5.33. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu Al₂(SO₄)₃ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [mg O₂/dm³] w cieczy nadosadowej

Równanie /5.63/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki Al₂(SO₄)₃ D ∈ (0 ÷ 4) g/dm³ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T ∈ (10 ÷ 30) °C. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.33 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.63/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu Al₂(SO₄)₃ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C].

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i siarczanu glinowego zawarta w tabelicy 5.37 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [92].

Tab. 5.37. Ocena interakcji siarczanu glinowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu

BADANE CZYNNIK	$Al_2(SO_4)_3$ g/dm ³		$Ca(OH)_2$ g/dm ³		WEJŚCIE					WYJŚCIE						
	x_1	x_2	x_1	x_2	$Al_2(SO_4)_3$ g/dm ³		$Ca(OH)_2$ g/dm ³		Biodobrotliwy zap. tlenu BZT ₅ mg O ₂ /dm ³				Suma wyników dla kombinacji	I	II	
					Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4				
Poziom podstawow	1	0,2														
Przedział zmian	0,5	0,1														
Poziom niższy	0,5	0,1														
Poziom wyższy	1,5	0,3														
SYMBOLE	x_1	x_2														
Pomiar I	-	-			0,5	0,1	3800	3600	3500	3700	10050	10700	10850	10850	25400	42150
Pomiar II	+	-			1,5	0,1	2700	2800	2700	2600	10050	10700	10850	10850	16750	42150
Pomiar III	-	+			0,5	0,3	2400	2500	2300	2600	10050	10700	10850	10850	-3800	42150
Pomiar IV	+	+			1,5	0,3	1650	1800	1550	1950	10050	10700	10850	10850	-2850	42150
					Sum		10550	10700	10050	10850	10850	10850	10850	Poprawka		111038906
ZRÓDŁO ZMIENNOŚCI			v		nS^2									F^0		$F_{0,01}$
Mędzy blokami			k-1		$nS^2_{b_i}$		90468,75		V_{b_i}					2,24	3,86	6,99
Efekt A			t-1		nS^2_A		2763906,25		V_A					204,89	5,12	10,56
Efekt B			t-1		nS^2_B		4676406,25		V_B					346,67	5,12	10,56
Interakcja AB			(t-1) ²		nS^2_{AB}		56406,25		V_{AB}					4,18	5,12	10,56
Reszta (błąd eksp.)			(k-1)(t-1)		nS^2_e		121406,25		V_e					-	-	-
			Sum	n-1	nS^2_y		7708593,75							-	-	-

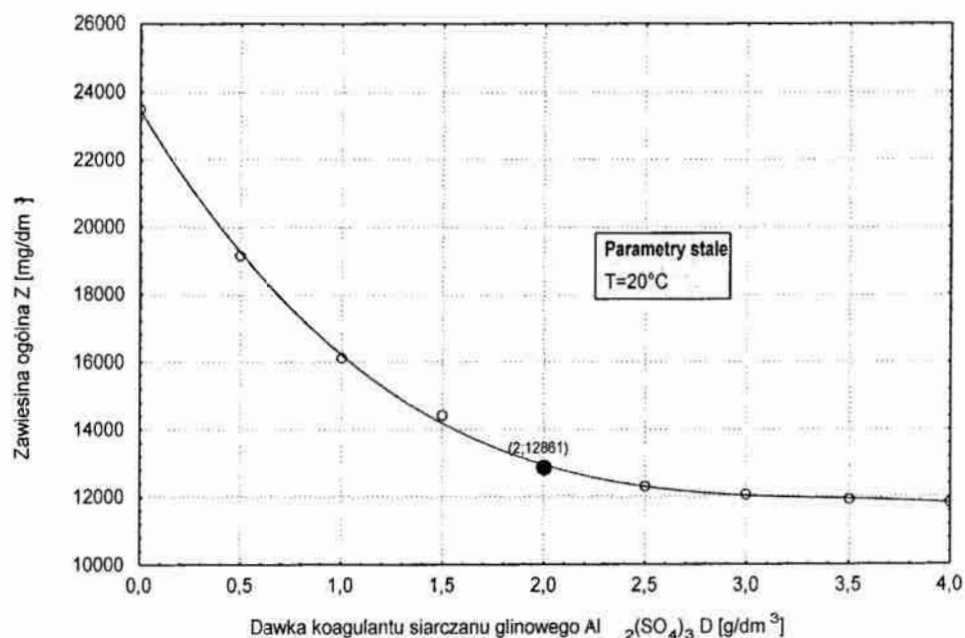
3.2.4. Zawiesina ogólna Z

Wyniki badań wpływu zmian dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.38 i przedstawiono na wykresie 5.1.

Tab. 5.38. Wyniki badań wpływu zmian dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($T = const = 20^\circ C$)

Lp	DAWKA $Al_2(SO_4)_3$	ZAWIESINA OGÓLNA
	D [g/dm^3]	Z [mg/dm^3]
1	0,00	23520
2	0,50	19121
3	1,00	16124
4	1,50	14430
5	2,00	12861
6	2,50	12293
7	3,00	12050
8	3,50	11928
9	4,00	11847

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ w przedziale od $0,00 g/dm^3$ do $4,00 g/dm^3$ wartość zawiesiny ogólnej Z obniża się z około $23520 mg/dm^3$ do $11847 mg/dm^3$.



Rys. 5.34. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Podczas prowadzenia procesu koagulacji siarczanem glinowym, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wynosiła $20^\circ C$ i wartość ta stanowiła

jednocześnie centralny punkt aproksymacji, natomiast odczyn pH w tym punkcie miał wartość 4,14. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. zawiesiny ogólnej Z jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to podobnie jak przy koagulacji wodorotlenkiem wapnia - $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której to dawce wartość zawiesiny ogólnej Z wynosiła 12861 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny niezależny obniżył się o około 45,3 %, a więc dużo mniej w porównaniu ze stosowaniem wodorotlenku wapnia - dla którego odnotowano obniżkę wskaźnika zawiesiny ogólnej aż o około 94,6 %.

Wykres zawarty na rysunku 5.34 został aproksymowany wielomianem:

$$Z_D(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.64/$$

gdzie:

- $Z_D(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (zawiesina ogólna Z [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ wyrażona w [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$Z_D(D) = 23457,83 - 9797,35 \cdot D + 2823,486 \cdot D^2 - 275,259 \cdot D^3 \quad /5.65/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = Z_D(2,00)$$

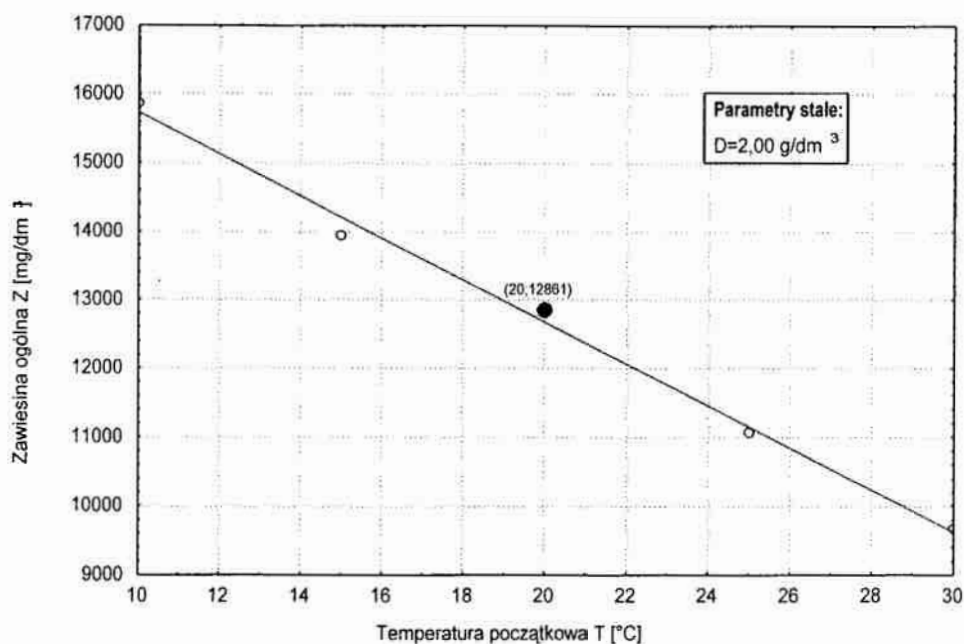
przyjmie wartość:

$$C_D = 12955$$

Tab. 5.39. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej (D = const = $2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	ZAWIESINA OGÓLNA
	T [$^{\circ}\text{C}$]	Z [mg/dm^3]
1	10	15853
2	15	13954
3	20	12861
4	25	11054
5	30	9656

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.39 i przedstawiono na wykresie 5.35.



Rys. 5.35. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.35 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość zawiesiny ogólnej Z w cieczy nadosadowej maleje z około 2874 mg/dm³ do około 420 mg/dm³.

Zatem można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu siarczanu glinowego w ilości 2,00 g/dm³, dla zmiany temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C, dla której to zmiany temperatury początkowej ścieków, następuje wzrost rozpuszczalności siarczanu glinowego i wzrost prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość zawiesiny ogólnej w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej 20°C wynosi 12861 mg/dm³. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego niezależnego o około 18,9 %, a więc stosunkowo dużo mniej w porównaniu ze stosowaniem wodorotlenku wapnia jako koagulantem, gdzie odnotowano obniżkę badanego wskaźnika zmiennego wynikowego o 55,6 % [19, 54, 59].

Wykres zawarty na rysunku 5.35 został aproksymowany równaniem:

$$Z_T(T) = a_0 + a_1 \cdot T \quad /5.66/$$

gdzie:

- $Z_T(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (zawiesina ogólna Z [mg/dm³]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$Z_T(T) = 18793,2 - 305,88 \cdot T \quad /5.67/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$Z_{DT}(D, T) = Z_D(D) + Z_T(T) - C_D \quad /5.68/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$Z_{D,T}(D, T) = -9797,35 \cdot D + 2823,486 \cdot D^2 - 275,259 \cdot D^3 - 305,88 \cdot T + 29296,03 \quad /5.69/$$

Tab. 5.40. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		ZAWIESINA OGÓLNA		
[g/dm ³]	[°C]	[mg/dm ³]		
0,50	10,00	22000,00	22010,02	10,02
1,00	15,00	17450,00	17458,71	8,71
1,50	25,00	12300,00	12376,85	76,85
2,50	30,00	8950,00	8972,12	22,12
3,00	25,00	10250,00	10236,36	13,64
3,50	15,00	13200,00	13203,08	3,08
4,00	10,00	14600,00	14607,03	7,03
d_{sr}		20,2071		
$\sum d^2$		6816,4383		
Wariancja S^2		565,4500		
Odchylenie standardowe S		23,7792		
Test t^0 -Studenta		2,082		

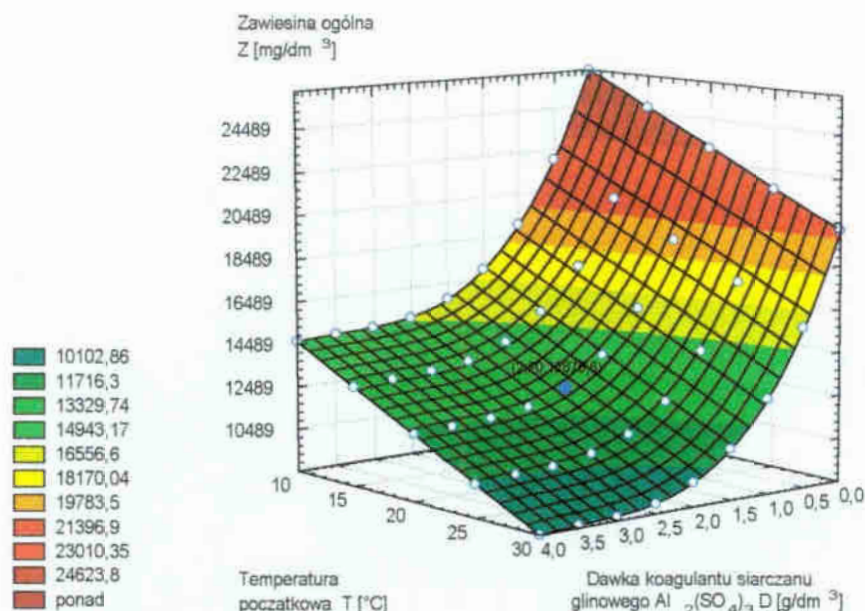
Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.69/ wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z otrzymanymi w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tablicy 5.40 łącznie z oceną dokładności równania /5.69/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.69/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.69/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji siarczanem glinowym $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.



Rys. 5.36. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków T [$^\circ\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Równanie /5.69/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $D \in (0 \div 4) \text{ g}/\text{dm}^3$ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30) \text{ }^\circ\text{C}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.36 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.69/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^\circ\text{C}$].

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i siarczanu glinowego zawarta w tabelicy 5.41 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [92].

Tab. 5.41. Ocena interakcji siarczanu glinowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika zawiesiny ogólnej

BADANE CZYNNIK	Al ₂ (SO ₄) ₃ g/dm ³		Ca(OH) ₂ g/dm ³		SYMBOLE	WEJŚCIE				WYJŚCIE								
	x ₁	x ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃ g/dm ³			Ca(OH) ₂ g/dm ³		Zawiesina ogólna Z										
			Blok 1	Blok 2		Blok 3	Blok 4	mg/dm ³		Suma	I	II						
Poziom podstawow	1	0,2																
Przedział zmian	0,5	0,1																
Poziom niższy	0,5	0,1																
Poziom wyższy	1,5	0,3																
Pomiar I	-	-	0,5	0,1														
Pomiar II	+	-	1,5	0,1														
Pomiar III	-	+	0,5	0,3														
Pomiar IV	+	+	1,5	0,3														
			Sum			48535	47165	47441	49700	192841	Poprawka							
ŹRÓDŁO ZMIENNOŚCI																		
Między blokami	k-1		3			nS ² _{bl}	1002277,69	V _{bl}	334092,56		F ⁰	2,59	F _{0,05}	3,86	F _{0,01}	6,99		
Efekt A	t-1		1			nS ² _A	128692008,06	V _A	128692008,06			997,69		5,12		10,56		
Efekt B	t-1		1			nS ² _B	188286423,06	V _B	188286423,06			1459,70		5,12		10,56		
Interakcja AB	(t-1) ²		1			nS ² _{AB}	516601,56	V _{AB}	516601,56			4,00		5,12		10,56		
Reszta (błąd eksp.)	(k-1)(t-1)		9			nS ² _e	1160911,56	V _e	128990,17			-		-		-		
Sum	n-1		15			nS ² _y	319658221,94		-			-		-		-		

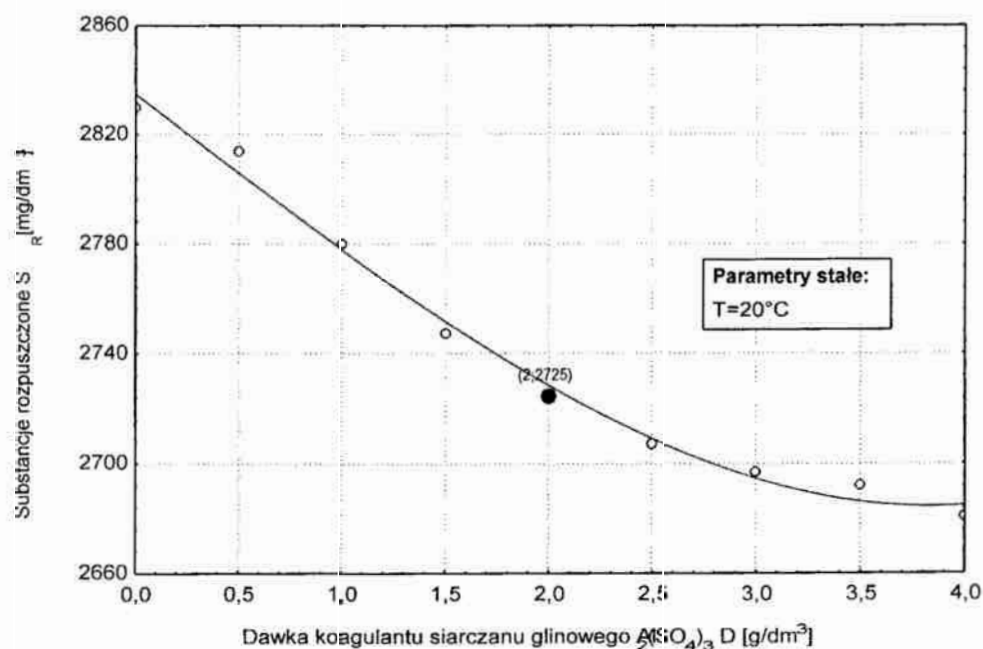
3.2.5. Substancje rozpuszczone S_R

Wyniki badań wpływu zmian dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.42 i przedstawiono na wykresie 5.37.

Tab. 5.42. Wyniki badań wpływu zmian dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($T = const = 20^\circ C$)

Lp	DAWKA $Al_2(SO_4)_3$	SUBSTANCJE ROZPUSZCZONE
	D [g/dm^3]	S_R [mg/dm^3]
1	0,00	2830
2	0,50	2814
3	1,00	2780
4	1,50	2747
5	2,00	2725
6	2,50	2707
7	3,00	2697
8	3,50	2692
9	4,00	2681

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ w przedziale od $0,00 g/dm^3$ do $4,00 g/dm^3$ wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R obniża się z około $2830 mg/dm^3$ do $2681 mg/dm^3$.



Rys. 5.37. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Podczas koagulacji siarczanem glinowym, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wynosiła $20^\circ C$ (wartość ta stanowiła jednocześnie cen-

tralny punkt aproksymacji), natomiast odczyn pH miał wartość 4,14. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. substancji rozpuszczonej S_R jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której to wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R wynosiła 2725 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 3,7 %, a więc nieco lepiej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem dla którego odnotowano obniżkę ilości substancji rozpuszczonych tylko o około 1,8 %.

Wykres zawarty na rysunku 5.37 został aproksymowany wielomianem:

$$S_{RD}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.70/$$

gdzie:

- $S_{RD}(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (substancje rozpuszczone S_R [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ wyrażona w [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$S_{RD}(D) = 2834,727 - 57,764 \cdot D - 0,502 \cdot D^2 + 1,394 \cdot D^3 \quad /5.71/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = S_{RD}(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_D = 2728,343$$

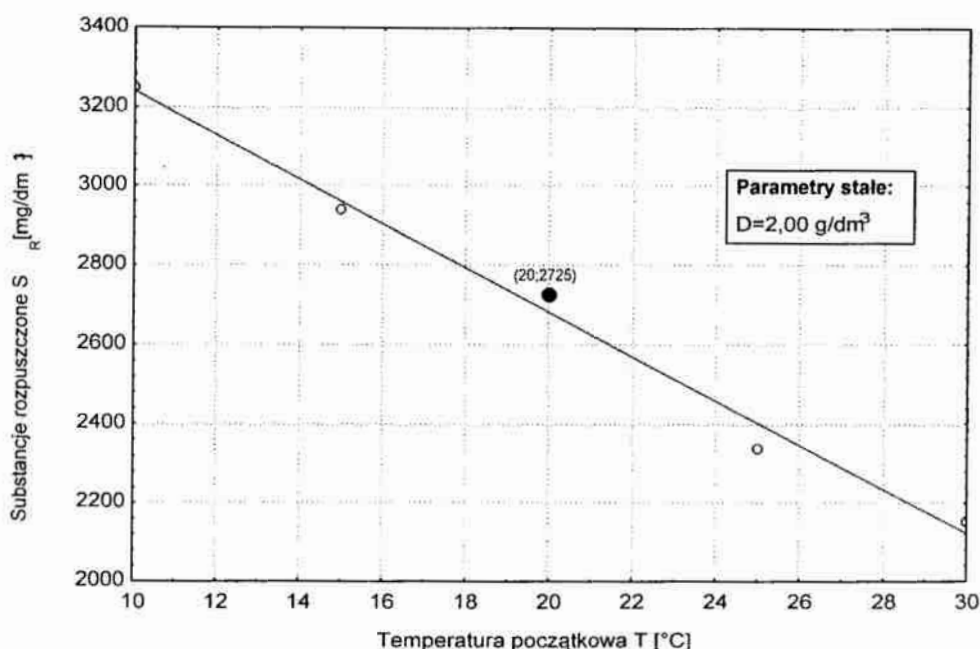
Tab. 5.43. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	SUBSTANCJE ROZPU SZCZONE
	T [$^{\circ}\text{C}$]	S_R [mg/dm^3]
1	10	3250
2	15	2940
3	20	2725
4	25	2337
5	30	2154

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.43 i przedstawiono na wykresie nr 5.38.

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.38 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość

wskaznika substancji rozpuszczonych S_R w cieczy nadosadowej maleje z około 3250 mg/dm^3 do około 2154 mg/dm^3 .



Rys. 5.38. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu siarczanu glinowego w ilości $2,00 \text{ g/dm}^3$, dla zmiany temperatury początkowej w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C , dla której to zmiany temperatury początkowej ścieków następuje wzrost rozpuszczalności siarczanu glinowego, i prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość substancji rozpuszczonej S_R w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu 20°C wynosi 2725 mg/dm^3 . Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 16,2 %, a więc stosunkowo dużo więcej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem, gdzie odnotowano obniżkę badanego wskaźnika zmiennego wynikowego o 2,6 % [19, 54, 59].

Wykres zawarty na rysunku 5.38 został aproksymowany równaniem:

$$S_{RT}(T) = a_0 + a_1 \cdot T \quad /5.72/$$

gdzie:

- $S_{RT}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (substancje rozpuszczone S_R [mg/dm³]),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model liniowy,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$S_{RT}(T) = 3799,2 - 55,9 \cdot T \quad /5.73/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$S_{RDT}(D, T) = S_{RD}(D) + S_{RT}(T) - C_D \quad /5.74/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$S_{R_{D,T}}(D, T) = -57,764 \cdot D - 0,502 \cdot D^2 + 1,394 \cdot D^3 - 55,9 \cdot T + 3905,58 \quad /5.75/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.75/ wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych Z otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.44 łącznie z oceną dokładności równania /5.75/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Tab. 5.44. Wyniki analizy statystycznej

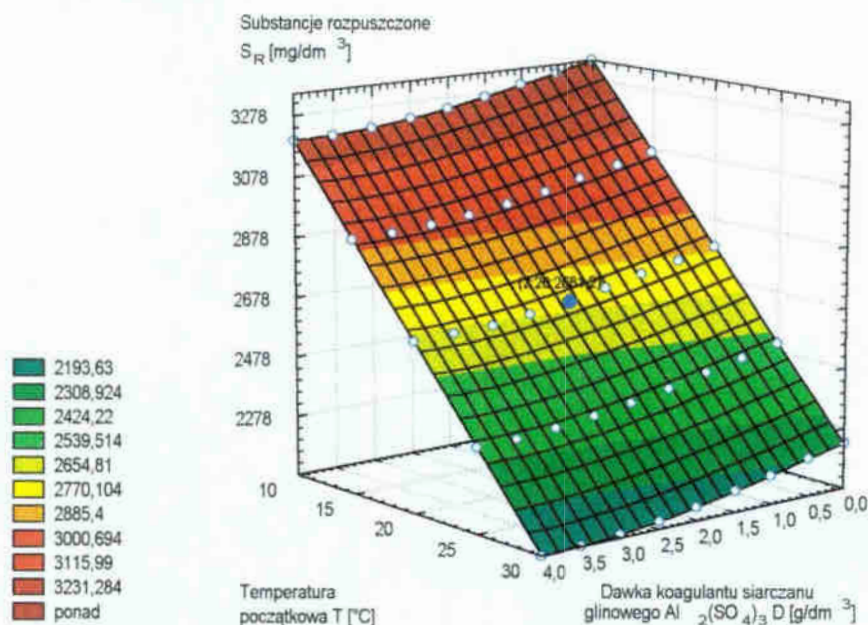
Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
[g/dm ³]	[°C]	SUBSTANCJE ROZPUSZCZONE		
		[mg/dm ³]		
0,50	10,00	3220,00	3317,75	97,75
1,00	15,00	3000,00	3010,21	10,21
1,50	25,00	2400,00	2425,01	25,01
2,50	30,00	2100,00	2102,81	2,81
3,00	25,00	2350,00	2367,91	17,91
3,50	15,00	2900,00	2918,52	18,52
4,00	10,00	3200,00	3196,71	3,29
d_{sr}				25,0714
$\sum d^2$				10967,2854
Wariancja S^2				938,1800
Odchylenie standardowe S				30,6297
Test t^0 -Studenta				2,005

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tabelic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.75/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.6/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji siarczanem glinowym $Al_2(SO_4)_3$.



Rys. 5.39. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}C$] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Równanie /5.75/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki $Al_2(SO_4)_3$ $D \in (0 \div 4)$ g/dm^3 oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30)$ $^{\circ}C$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.39 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.75/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^{\circ}C$].

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i siarczanu glinowego zawarta w tabelicy 5.45 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [28].

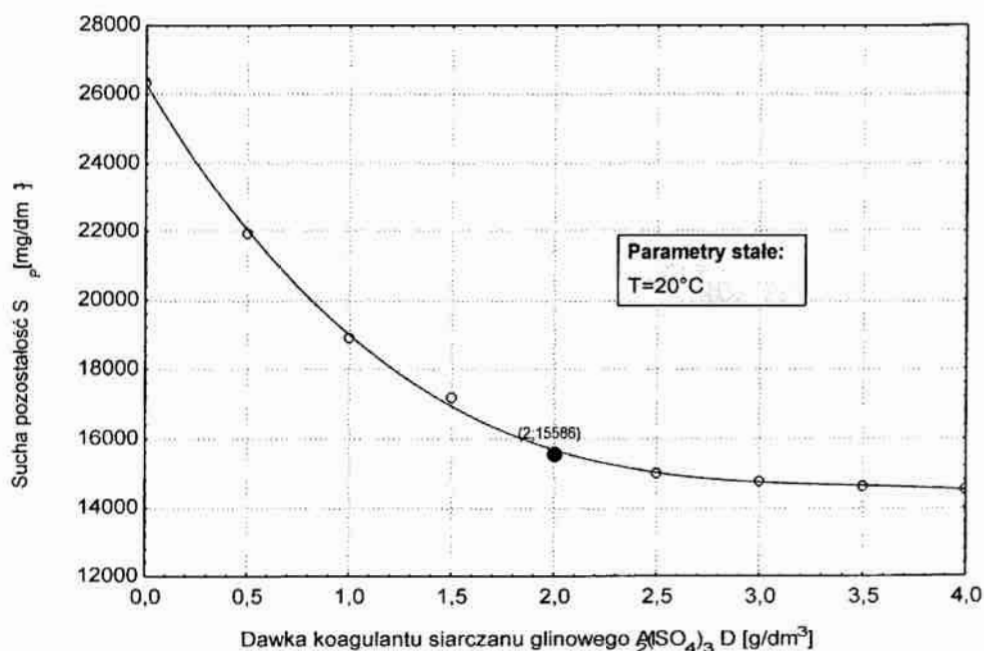
3.2.6. Sucha pozostałość S_p

Wyniki badań wpływu zmian dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_p w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.46 i przedstawiono na wykresie 5.40.

Tab. 5.46. Wyniki badań wpływu zmian dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_p [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($T = const = 20^\circ C$)

Lp	DAWKA $Al_2(SO_4)_3$	SUCHA POZOSTAŁOŚĆ
	D [g/dm^3]	S_p [mg/dm^3]
1	0,00	26350
2	0,50	21935
3	1,00	18904
4	1,50	17177
5	2,00	15586
6	2,50	15000
7	3,00	14747
8	3,50	14620
9	4,00	14528

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ w przedziale od $0,00 g/dm^3$ do $4,00 g/dm^3$ wartość suchej pozostałości S_p obniża się z około $26350 mg/dm^3$ do $14528 mg/dm^3$.



Rys. 5.40. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_p [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Podczas koagulacji siarczanem glinowym, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wynosiła $20^\circ C$ (wartość ta stanowiła jednocześnie cen-

tralny punkt aproksymacji), natomiast odczyn pH miał wartość 4,14. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. suchej pozostalości S_P jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której to wartość wskaźnika suchej pozostalości S_P wynosiła 15586 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 40,9 %, a więc dużo mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem dla którego odnotowano obniżkę ilości suchej pozostalości o około 84,6 %.

Wykres zawarty na rysunku 5.40 został:

$$S_{PD}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.76/$$

gdzie:

- $S_{PD}(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (sucha pozostalość S_P [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ wyrażona w [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$S_{RP}(D) = 26292,56 - 9855,116 \cdot D + 2822,984 \cdot D^2 - 273,865 \cdot D^3 \quad /5.77/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = S_{PD}(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_D = 15683,34$$

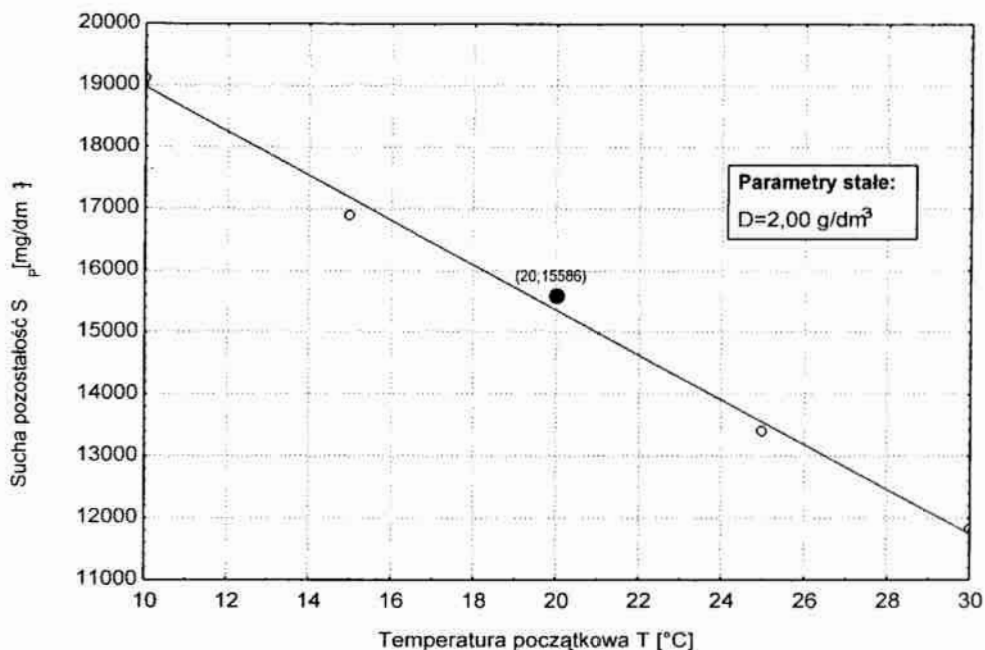
Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostalości S_P w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.47 i przedstawiono na wykresie 5.41.

Tab. 5.47. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostalości S_P [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	SUCHA POZOSTAŁOŚĆ
	T [$^{\circ}\text{C}$]	S_P [mg/dm^3]
1	10	19103
2	15	16894
3	20	15586
4	25	13391
5	30	11810

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.41 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu z wartości 10°C do war-

tości 30°C wartość suchej pozostalości S_P w cieczy nadosadowej maleje z około 19103 mg/dm³ do około 11810 mg/dm³.



Rys. 5.41. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostalości S_P [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu siarczanu glinowego w ilości 2,00 g/dm³, dla zmiany temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C, dla której to zmiany temperatury początkowej ścieków następuje wzrost rozpuszczalności siarczanu glinowego i prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość wskaźnika suchej pozostalości S_P w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu 20°C wynosi 15586 mg/dm³. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 18,4 %, a więc dużo mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem, gdzie odnotowano obniżkę badanego wskaźnika zmiennego wynikowego o 70,8 % [19, 54, 59].

Wykres zawarty na rysunku 5.41 został aproksymowany równaniem:

$$S_{PT}(T) = a_0 + a_1 \cdot T \quad /5.78/$$

gdzie:

- $S_{PT}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (sucha pozostalość S_P [mg/dm³]),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model liniowy,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$S_{PT}(T) = 22592,4 - 361,78 \cdot T \quad /5.79/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$S_{PDT}(D, T) = S_{PD}(D) + S_{PT}(T) - C_D \quad /5.80/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$S_{P_{D,T}}(D, T) = -9855,116 \cdot D + 2822,984 \cdot D^2 - 273,865 \cdot D^3 - 361,78 \cdot T + 33201,62 \quad /5.81/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.81/ wartość wskaźnika suchej pozostałości S_p i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika suchej pozostałości S_p otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tablicy 5.48 łącznie z oceną dokładności równania /5.81/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Tab. 5.48. Wyniki analizy statystycznej

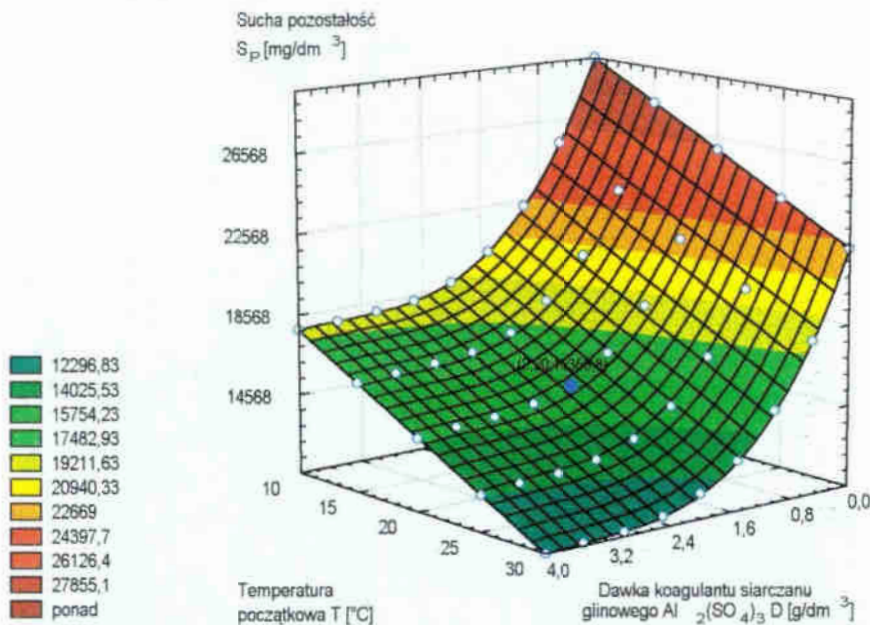
Lp		OKRESLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		SUCHA POZOSTAŁOŚĆ		
[g/dm ³]	[°C]	[mg/dm ³]		
0,50	10,00	25220,00	25327,77	107,77
1,00	15,00	20450,00	20468,92	18,92
1,50	25,00	14700,00	14801,87	101,87
2,50	30,00	11050,00	11074,94	24,94
3,00	25,00	12600,00	12604,27	4,27
3,50	15,00	16100,00	16121,61	21,61
4,00	10,00	17800,00	17803,74	3,74
d_{gr}		40,4457		
$\sum d^2$		23471,0524		
Wariancja S^2		1717,1528		
Odchylenie standardowe S		41,4385		
Test t^0 -Studenta		2,391		

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.81/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.81/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji siarczanem glinowym $Al_2(SO_4)_3$.



Rys. 5.42. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_p [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Równanie /5.81/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki $Al_2(SO_4)_3$ D \in (0 ÷ 4) g/dm³ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T \in (10 ÷ 30) °C. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.42 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.81/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C].

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i siarczanu glinowego zawarta w tabelicy 5.45 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [92].

Tab. 5.49. Ocena interakcji siarczanu glinowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika suchej pozostałości

BADANE CZYNNIK	Al ₂ (SO ₄) ₃ g/dm ³		Ca(OH) ₂ g/dm ³		WYJŚCIE														
	x ₁	x ₂	Sucha pozostałość Sp mg/dm ³										I		II				
	Al ₂ (SO ₄) ₃ Ca(OH) ₂ g/dm ³		Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	Suma				F ⁰		F _{0,05}		F _{0,01}				
Poziom podstawow	1	0,2																	
Przedział zmian	0,5	0,1																	
Poziom niższy	0,5	0,1																	
Poziom wyższy	1,5	0,3																	
SYMBOLE	x ₁	x ₂																	
Pomiar I	-	-	21655	20465	21288	21864	85272	146387											
Pomiar II	+	-	15326	15020	14900	15869	61115	91390											
Pomiar III	-	+	14057	13887	13796	14594	56334	-24157											
Pomiar IV	+	+	8714	9012	8717	8613	35056	-21278											
	Sum		59752	58384	58701	60940	237777	Poprawka		3533618858									
ŹRÓDŁO ZMIENNOŚCI	v	n ²											F ⁰		F _{0,05}		F _{0,01}		
Medzy blokami	3	n ² _{td}											2,57		3,86		6,99		
Efekt A	1	n ² _A											991,89		5,12		10,56		
Efekt B	1	n ² _B											1453,31		5,12		10,56		
Interakcja AB	1	n ² _{AB}											3,98		5,12		10,56		
Reszta (błąd eksp.)	(k-1)(l-1)	n ² _e											-		-		-		
Sum	n-1	n ² _y											-		-		-		

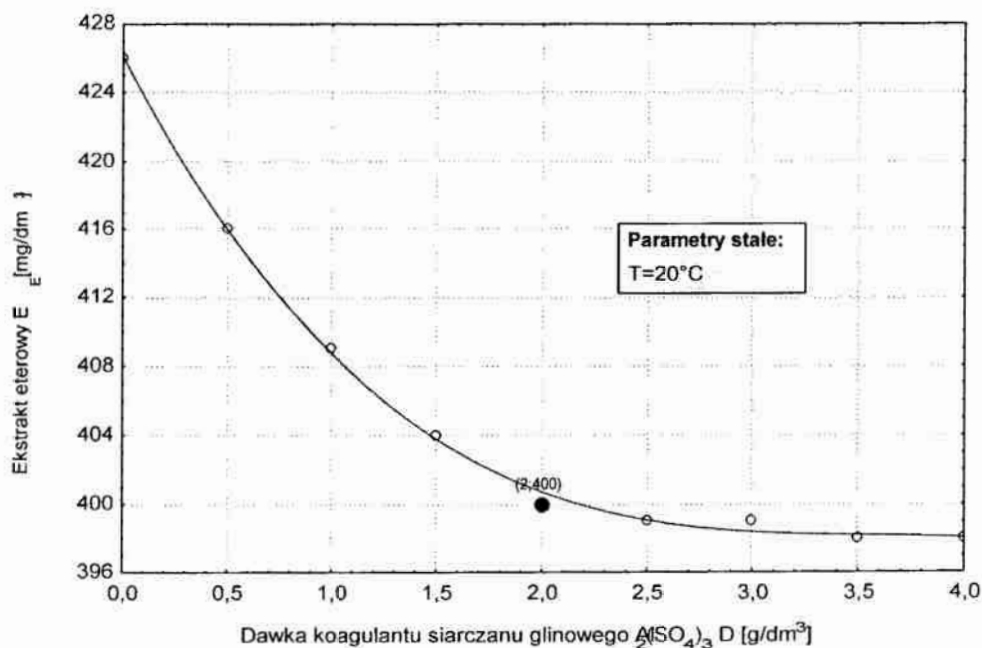
3.2.7. Ekstrakt eterowy E_E

Wyniki badań wpływu zmiany dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.50 i przedstawiono na wykresie 5.43.

Tab. 5.50. Wyniki badań wpływu zmiany dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ [g/dm³] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm³] w cieczy nadosadowej ($T = const = 20^\circ C$)

Lp	DAWKA $Al_2(SO_4)_3$	EKSTRAKT ETEROWY
	D [g/dm ³]	E_E [mg/dm ³]
1	0,00	426
2	0,50	416
3	1,00	409
4	1,50	404
5	2,00	400
6	2,50	399
7	3,00	399
8	3,50	398
9	4,00	398

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ w przedziale od 0,00 g/dm³ do 4,00 g/dm³ wartość ekstraktu eterowego E_E obniża się z około 426 mg/dm³ do 398 mg/dm³.



Rys. 5.43. Wykres wpływu zmiany dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm³] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Podczas koagulacji siarczanem glinowym, przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu wynoszącej 20°C (wartość ta stanowiła jednocze-

śnie centralny punkt aproksymacji), odczyn pH miał wartość 4,14. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. ekstraktu eterowego E_E jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której to wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E wynosiła 400 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 6,1 %, a więc dużo mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem dla którego odnotowano obniżkę ilości ekstraktu eterowego o około 24,9 %.

Wykres zawarty na rysunku 5.43 został aproksymowany wielomianem:

$$E_{ED}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.82/$$

gdzie:

- $E_{ED}(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (ekstrakt eterowy E_E [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wyrażona w [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$E_{ED}(D) = 426,081 - 23,254 \cdot D + 6,512 \cdot D^2 - 0,613 \cdot D^3 \quad /5.83/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = E_{ED}(2,00)$$

przyjmie wartość:

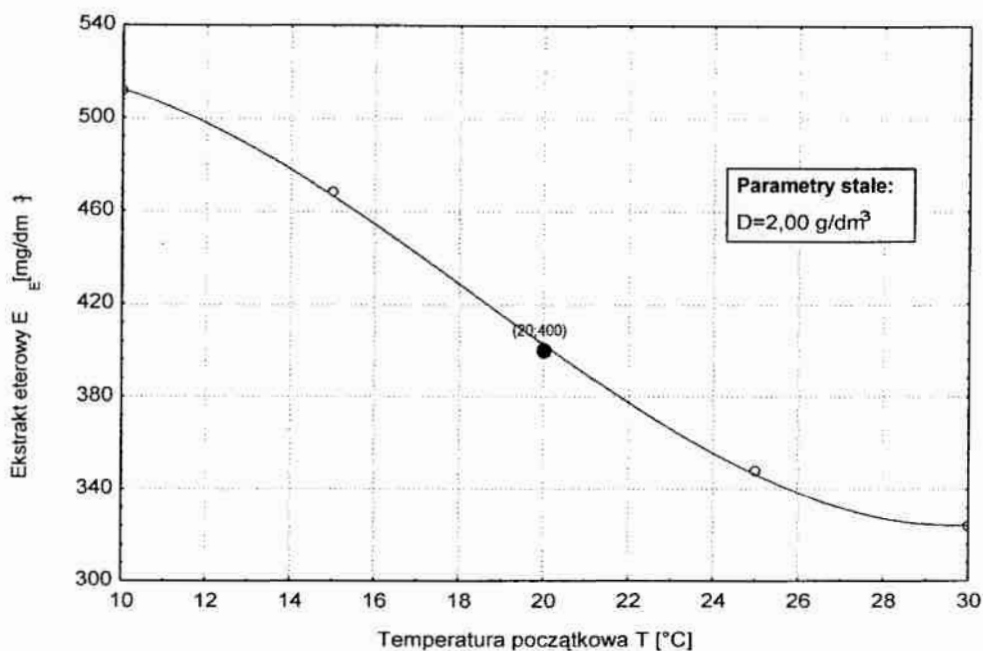
$$C_D = 400,717$$

Tab. 5.51. Wyniki badań wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	EKSTRAKT ETEROWY
	T [$^{\circ}\text{C}$]	E_E [mg/dm^3]
1	10	512
2	15	468
3	20	400
4	25	348
5	30	324

Wyniki badań wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.51 i przedstawiono na wykresie 5.44.

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.44 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość ekstraktu eterowego E_E w cieczy nadosadowej maleje z około 512 mg/dm^3 do około 324 mg/dm^3 .



Rys. 5.44. Wykres wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu siarczanu glinowego w ilości 2,00 g/dm³, dla zmiany temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C, dla której to zmiany temperatury początkowej ścieków następuje wzrost rozpuszczalności siarczanu glinowego, i prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków 20°C wynosi 400 mg/dm³. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 21,9 %, a więc nieco mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem, gdzie odnotowano obniżkę badanego wskaźnika zmiennego wynikowego o 23,8 % [19, 54, 59].

Wykres zawarty na rysunku 5.44 został aproksymowany równaniem:

$$E_{ET}(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 \quad /5.84/$$

gdzie:

- $E_{ET}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (ekstrakt eterowy E_E [mg/dm³]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$E_{ET}(T) = 446,4 + 22,333 \cdot T - 1,92 \cdot T^2 + 0,035 \cdot T^3 \quad /5.85/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$E_{EDT}(D, T) = E_{ED}(D) + E_{ET}(T) - C_D \quad /5.86/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$E_{ED,T}(D, T) = -23,254 \cdot D + 6,512 \cdot D^2 - 0,613 \cdot D^3 + 22,333 \cdot T - 1,92 \cdot T^2 + 0,035 \cdot T^3 + 471,76 \quad /5.87/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.87/ wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.52 łącznie z oceną dokładności równania /5.87/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Tab. 5.52. Wyniki analizy statystycznej

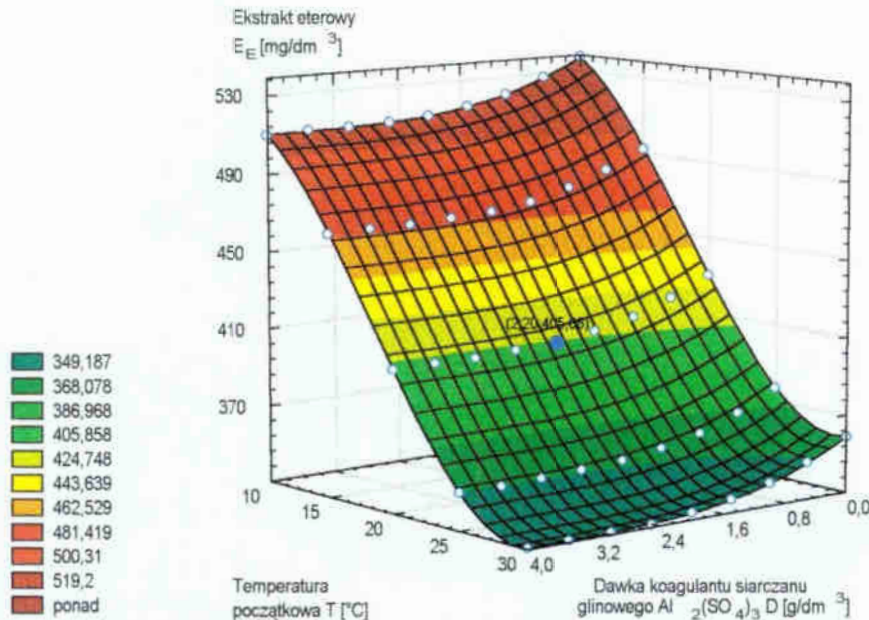
Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		EKSTRAKT ETEROWY		
[g/dm ³]	[°C]	[mg/dm ³]		
0,50	10,00	530,00	528,01	1,99
1,00	15,00	460,00	475,53	15,53
1,50	25,00	350,00	354,66	4,66
2,50	30,00	330,00	331,74	1,74
3,00	25,00	350,00	349,26	0,74
3,50	15,00	475,00	464,98	10,02
4,00	10,00	510,00	510,03	0,03
d_{sr}			4,9586	
$\sum d^2$			370,8331	
Wariancja S^2			28,3884	
Odchylenie standardowe S			5,3281	
Test t ⁰ -Studenta			2,280	

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.87/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.87/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji siarczanem glinowym $Al_2(SO_4)_3$.



Rys. 5.45. Wykres przestrzenny wpływu zmiany dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}C$] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Równanie /5.87/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki $Al_2(SO_4)_3$ $D \in (0 \div 4)$ g/dm^3 oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30)$ $^{\circ}C$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.45 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.87/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^{\circ}C$].

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i siarczanu glinowego zawarta w tabelicy 5.53 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [92].

Tab. 5.53. Ocena interakcji siarczanu glinowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika ekstraktu eterowego

BADANE CZYNNIK	$Al_2(SO_4)_3$ g/dm ³		$Ca(OH)_2$ g/dm ³		WEJŚCIE								WYJŚCIE					
	1	0,2	0,5	0,1	x_1	x_2	$Al_2(SO_4)_3$ g/dm ³				$Ca(OH)_2$ g/dm ³				Suma wyników dla kombinacji	I		II
							Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4		F ⁰	F _{0,05}	
Poziom podstawow	1	0,2	0,5	0,1	-	-	420	424	420	423	412	416	421	407	1687	3343	Suma	6609
Przedział zmian	0,5	0,1	0,5	0,1	+	-	410	408	418	405	410	408	418	405	1656	3266	A	-47
Poziom niższy	0,5	0,1	0,5	0,1	-	+	405	405	411	404	405	405	411	404	1641	-31	B	-77
Poziom wyższy	1,5	0,3	1,5	0,3	+	+	405	405	411	404	405	405	411	404	1625	-16	AB	15
SYMBOLE							Sum				Sum				Poprawka		2729930	
ZRÓDŁO ZMIENNOŚCI		ν		nS^2			nS^2				nS^2				F ⁰		F _{0,01}	
Między blokami		k-1	3	nS^2_{bt}			129,69				V_{bt}				3,46		3,86	
Efekt A		t-1	1	nS^2_A			138,06				V_A				11,04		5,12	
Efekt B		t-1	1	nS^2_B			370,56				V_B				29,63		5,12	
Interakcja AB		(t-1) ²	1	nS^2_{AB}			14,06				V_{AB}				1,12		5,12	
Reszta (błąd eksp.)		(k-1)(t-1)	9	nS^2_e			112,56				V_e				-		-	
	Sum	n-1	15	nS^2_y			764,94				-				-		-	

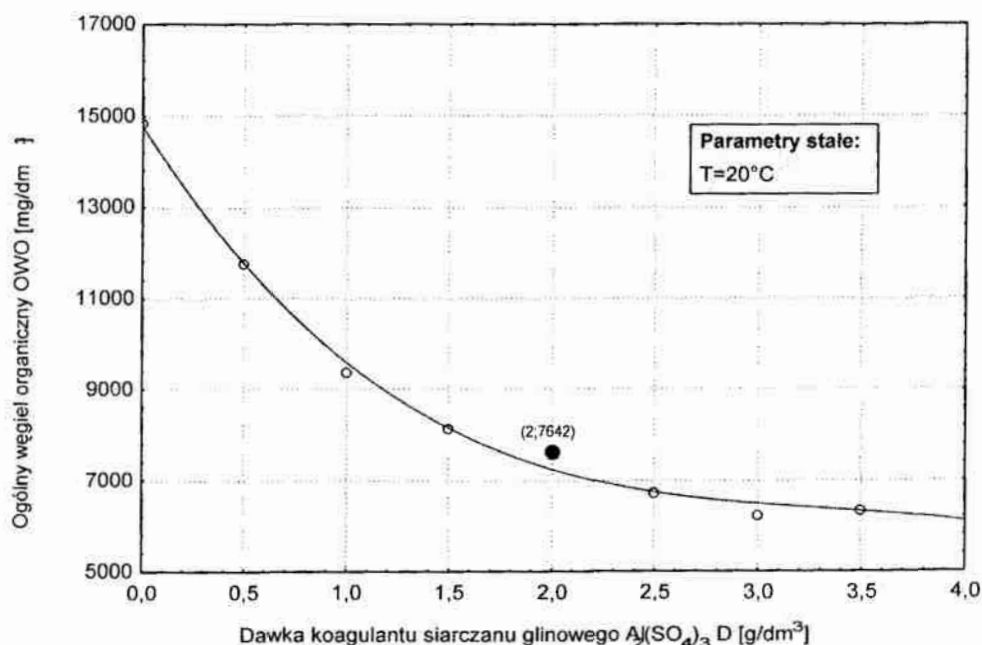
3.2.8. Ogólny węgiel organiczny OWO

Wyniki badań wpływu zmiany dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.54 i przedstawiono na wykresie 5.46.

Tab. 5.54. Wyniki badań wpływu zmiany dawki siarczanu żelazowego $Al_2(SO_4)_3$ [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($T = const = 20^\circ C$)

Lp	DAWKA $Al_2(SO_4)_3$	OGÓLNY WĘGIEL ORGANICZNY
	D [g/dm^3]	OWO [mg/dm^3]
1	0,00	14830
2	0,50	11762
3	1,00	9358
4	1,50	8127
5	2,00	7642
6	2,50	6720
7	3,00	6220
8	3,50	6329
9	4,00	6154

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ w przedziale od $0,00 g/dm^3$ do $4,00 g/dm^3$ wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO obniża się z około $14830 mg/dm^3$ do $6154 mg/dm^3$.



Rys. 5.46. Wykres wpływu zmiany dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Podczas koagulacji siarczanem glinowym, przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu wynoszącej 20°C (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji), odczyn pH miał wartość 4,14. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. ogólnego węgla organicznego OWO jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to 2,00 g/dm³, przy której to wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO wynosiła 7642 mg/dm³. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 48,5 %, a więc dużo mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem dla którego odnotowano obniżkę ilości ogólnego węgla organicznego aż o około 90,6 %.

Wykres zawarty na rysunku 5.46 został aproksymowany wielomianem:

$$OWO_D(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.88/$$

gdzie:

- $OWO_D(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (ogólny węgiel organiczny OWO [mg/dm³]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ wyrażona w [g/dm³]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$OWO_D(D) = 14769,5 - 6974,81 \cdot D + 2009,1 \cdot D^2 - 201,859 \cdot D^3 \quad /5.89/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = OWO_D(2,00)$$

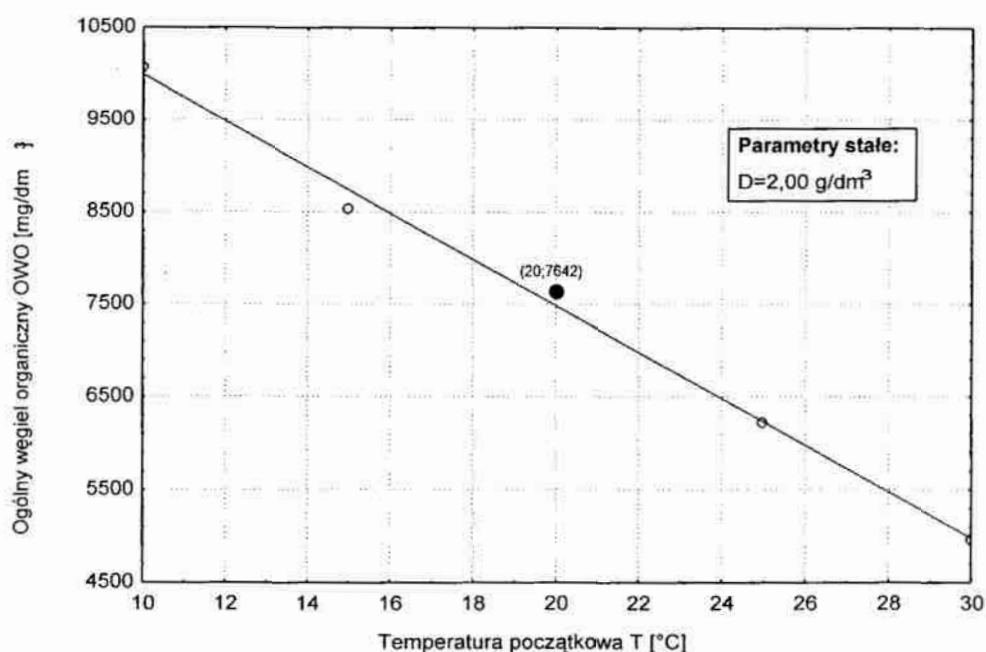
przyjmie wartość:

$$C_D = 7241,408$$

Wyniki badań wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości węgla organicznego OWO w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.55 i przedstawiono na wykresie 5.47.

Tab. 5.55. Wyniki badań wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm³] w cieczy nadosadowej ($D = const = 2,0$ g/dm³)

Lp	TEMPERATURA		OGÓLNY WĘGIEL ORGANICZNY	
	T [°C]		OWO [mg/dm ³]	
1	10		10058	
2	15		8543	
3	20		7642	
4	25		6220	
5	30		4956	



Rys. 5.47. Wykres wpływu zmiany temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.47 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w cieczy nadosadowej maleje z około 10058 mg/dm³ do około 4956 mg/dm³.

Można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu siarczanu glinowego w ilości 2,00 g/dm³, dla zmiany temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C, dla której to zmiany temperatury początkowej następuje wzrost rozpuszczalności siarczanu glinowego, i prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków 20°C wynosi 7642 mg/dm³. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 24,0 %, a więc nieco więcej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem, gdzie odnotowano obniżkę badanego wskaźnika zmiennego wynikowego o 22,2 % [19, 54, 59].

Wykres zawarty na rysunku 5.47 został aproksymowany równaniem:

$$OWO_T(T) = a_0 + a_1 \cdot T \quad /5.90/$$

gdzie:

- $OWO_T(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (ogólny węgiel organiczny OWO [mg/dm³]),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model liniowy,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$\text{OWO}_T(T) = 12494,6 - 250,54 \cdot T \quad /5.91/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$\text{OWO}_{D,T}(D, T) = \text{OWO}_D(D) + \text{OWO}_T(T) - C_D \quad /5.92/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$\text{OWO}_{D,T}(D, T) = -6974,81 \cdot D + 2009,1 \cdot D^2 - 201,859 \cdot D^3 - 250,54 \cdot T + 12494,60 \quad /5.93/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.93/ wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tablicy 5.56 łącznie z oceną dokładności równania /5.93/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

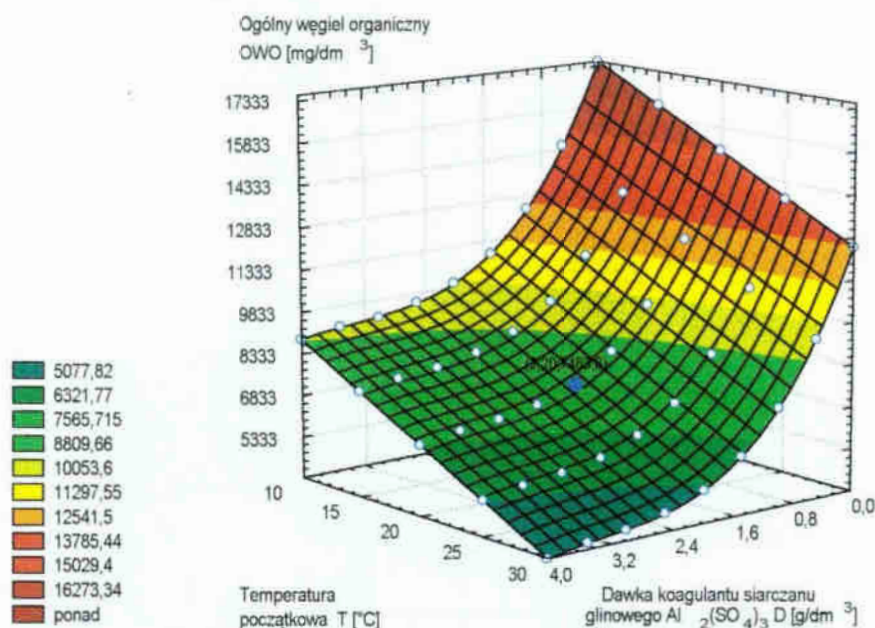
Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Tab. 5.56. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		OGÓLNY WĘGIEL ORGANICZNY		
[g/dm ³]	[°C]	[mg/dm ³]		
0,50	10,00	14550,00	14506,93	43,07
1,00	15,00	11050,00	11097,02	47,02
1,50	25,00	7130,00	7136,18	6,18
2,50	30,00	4470,00	4472,29	2,29
3,00	25,00	5460,00	5466,47	6,47
3,50	15,00	7800,00	7809,53	9,53
4,00	10,00	8850,00	8844,67	5,33
d_{sr}		17,1271		
Σd²		4270,4325		
Wariancja S²		316,7242		
Odchylenie standardowe S		17,7967		
Test t⁰-Studenta		2,357		

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.93/ a wynikiem określonym z badań.



Rys. 5.48. Wykres przestrzenny wpływu zmiany dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika węgla organicznego OWO [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Równanie /5.93/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki $Al_2(SO_4)_3$ D $\in (0 \div 4)$ g/dm³ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T $\in (10 \div 30)$ °C. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.84 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.93/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C].

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i siarczanu glinowego zawarta w tabeli 5.57 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [92].

Tab. 5.57. Ocena interakcji siarczanu glinowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika ogólnego węgla organicznego

BADANE CZYNNIK	$Al_2(SO_4)_3$ g/dm ³		$Ca(OH)_2$ g/dm ³		WYJŚCIE										
	x_1	x_2			Ogólny węgiel organiczny OMO mg/dm ³					Suma wyników dla kombinacji		I		II	
	1	0,2	0,5	0,1	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	Suma	F^0	$F_{0,05}$	$F_{0,01}$			
Poziom podstawow	0,5	0,1	0,5	0,1	11963	11587	12073	11753	47376	80503					
Przedział zmian	0,5	0,1	1,5	0,1	8221	8030	8844	8032	33127	50281	A	-26766			
Poziom niższy	0,5	0,1	0,5	0,3	7862	7796	7816	7925	31399	-14249	B	-30222			
Poziom wyższy	1,5	0,3	1,5	0,3	4712	4735	4623	4812	18882	-12517	AB	1732			
SYMBOLE	x_1	x_2	$Al_2(SO_4)_3$ Ca(OH) ₂ g/dm ³		mg/dm ³										
Pomiar I	-	-	0,5	0,1	11963	11587	12073	11753	47376	80503		130784			
Pomiar II	+	-	1,5	0,1	8221	8030	8844	8032	33127	50281	A	-26766			
Pomiar III	-	+	0,5	0,3	7862	7796	7816	7925	31399	-14249	B	-30222			
Pomiar IV	+	+	1,5	0,3	4712	4735	4623	4812	18882	-12517	AB	1732			
Sum					32758	32148	33356	32522	130784	Poprawka		1069028416			
ŹRÓDŁO ZMIENNOŚCI	ν	n^2													
Medzy blokami	k-1	n^2_{td}	3	192506,00	V_{td}	64168,67	F^0	1,37	$F_{0,05}$	3,86	$F_{0,01}$	6,99			
Efekt A	t-1	n^2_A	1	44776172,25	V_A	44776172,25		954,95	5,12	10,56					
Efekt B	t-1	n^2_B	1	57085580,25	V_B	57085580,25		1217,48	5,12	10,56					
Interakcja AB	(t-1) ²	n^2_{AB}	1	187489,00	V_{AB}	187489,00		4,00	5,12	10,56					
Reszta (błąd eksp.)	(k-1)(t-1)	n^2_e	9	421996,50	V_e	46888,50		-	-	-					
Sum	n-1	n^2_y	15	102663744,00				-	-	-					

4. Koagulacja chlorkiem żelazowym

4.1. Metodyka doświadczalnictwa

W tablicy 5.1 na stronie 57 przedstawiono ogólną charakterystykę uśrednionych poprodukcyjnych ścieków z Wydziału Myjki Zrębków Zakładu POLSPAN-KRONOSPAN w Szczecinku.

Parametrami zmiennymi niezależnymi w badanym procesie koagulacji chlorkiem żelazowym FeCl_3 były:

- x_1 – dawka koagulantu FeCl_3 D [g/dm^3],
- x_2 – temperatura początkowa ścieków, przy której prowadzony był proces koagulacji T [$^{\circ}\text{C}$].

Parametrami zmiennymi zależnymi tzw. wynikowymi były [10, 11, 31, 32, 40, 90]:

- y_1 – odczyn pH [-],
- y_2 – chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],
- y_3 – biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],
- y_4 – zawiesina ogólna Z [mg/dm^3],
- y_5 – substancje rozpuszczone S_R [mg/dm^3],
- y_6 – sucha pozostałość S_P [mg/dm^3],
- y_7 – ekstrakt eterowy E_E [mg/dm^3],
- y_8 – całkowity węgiel organiczny CWO [mg/dm^3],

W pierwszej serii badań parametrem niezależnym stałym była temperatura początkowa ścieków wynosząca 20°C (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Pierwszy rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_1) tj. dawkę koagulantu chlorku żelazowego FeCl_3 zmieniano w przedziale od 0,00 do $4,00 \text{ g}/\text{dm}^3$, ze stopniowaniem co $0,5 \text{ g}/\text{dm}^3$ - umożliwiającym w miarę dokładne zaobserwowanie i następnie odzwierciedlenie zmian parametrów zmiennych wynikowych ($y_1 \div y_8$) na wykresach przedstawionych na rysunkach od 5.49 do 5.72.

W drugiej serii badań parametrem niezależnym stałym była dawka koagulantu chlorku żelazowego FeCl_3 wynosząca $2,00 \text{ g}/\text{dm}^3$ (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Drugi rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_2) tj. temperaturę początkową ścieków nadanych do procesu koagulacji zmieniano w przedziale od 10 do 30°C , ze stopniowaniem co 5°C .

Proces koagulacji prowadzony był z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego. Pierwsza faza koagulacji tj. szybkie mieszanie prowadzone było w czasie 30 sekund od momentu dodania chlorku żelazowego FeCl_3 . Podczas szybkiego mieszania ilość obrotów wynosiła 30 min^{-1} . W drugiej fazie koagulacji tj. podczas wolnego mieszania trwającego 20 minut ilość obrotów wynosiła 4 min^{-1} . Sedymentacja trwała 2 godziny [6].

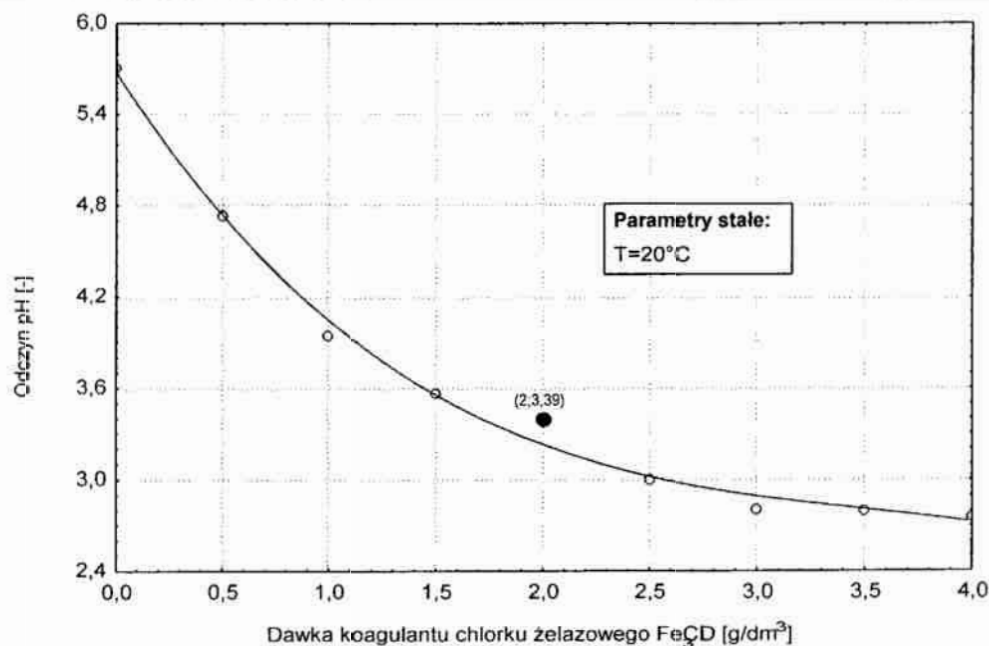
4.2. Opis i analiza wyników

4.2.1. Odczyn pH

Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego FeCl_3 na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji chlorkiem żelazowym FeCl_3 zawarto w tabeli 5.58 i przedstawiono na wykresie 5.49.

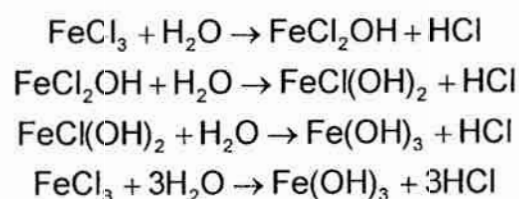
Tab. 5.58. Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego $FeCl_3$ [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej ($T = const = 20^\circ C$)

Lp	DAWKA $FeCl_3$	ODCZYN
	D [g/dm^3]	pH [-]
1	0,00	5,70
2	0,50	4,73
3	1,00	3,94
4	1,50	3,56
5	2,00	3,39
6	2,50	3,00
7	3,00	2,81
8	3,50	2,80
9	4,00	2,75



Rys. 5.49. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $FeCl_3$ D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $FeCl_3$ w przedziale od $0,00 g/dm^3$ do $4,00 g/dm^3$ wartość odczynu pH obniża się od 5,70 do 2,75. Chlorek żelazowy, jak podaje Anielak, ma największą zdolność koagulacyjną ze wszystkich soli żelaza, ponadto sole żelaza trójwartościowego mają specyficzną własność formowania kłaczków o wysokim ciężarze właściwym. Chlorek żelazowy hydrolizuje w wodzie następująco [4, 59, 60]:



Powstający kwas solny powoduje jednakże podczas stosowania tego koagulantu znaczny spadek odczynu pH, ponieważ 10 % roztworu FeCl_3 w czystej wodzie ma kwasowość zbliżoną do 0,1n HCl [54]. Chlorek żelazowy stosuje się najczęściej dla pH 4+7 i powyżej 8,5. Wydzielony wodorotlenek żelazowy ma dobre właściwości sedymentacyjne[4].

Dodatnio naładowane jony żelaza destabilizują zawieszony cząsteczki przez neutralizację ujemnego ładunku drobno zdyspergowanych zanieczyszczeń wody, powodując zdaniem M. Ficka ich sedymentację. Wysoka turbulencja, a następnie łagodne mieszanie w procesie oczyszczania, prowadzą do absorpcji i okluzji na rozwiniętej powierzchni kłaczków rozpuszczonych substancji organicznych oraz biomasy. Chlorek żelazowy jest coraz częściej stosowany w świecie w technice oczyszczania ścieków oraz do obróbki szlamów [37].

Optymalne warunki do przebiegu reakcji przy stosowaniu żelaza trójwartościowego zapewnia według Ficka i innych [58] odczyn pH $4,5 \div 5,0$. W praktyce stwierdzono, że dobre usuwanie fosforu można osiągnąć również przy odczynie pH wyższym, ale niestety kosztem większej dawki koagulantu. W oczyszczalni mechaniczno-chemicznej chlorek żelazowy wprowadza się w miejscu o największej turbulencji cieczy przed osadnikiem. Badania przeprowadzone przez Ficka pozwoliły stwierdzić, iż praca z solami żelaza trójwartościowego poprawia sprawność wszystkich stopni oczyszczania łącznie z fermentacją osadów ściekowych oraz dowiodły wysokiej stabilności procesu koagulacji niezależnie od punktu wprowadzania chlorku żelazowego. Ponadto wyniki badań testowych Ficka z solami żelaza potwierdzają możliwość uzyskania efektów ekonomicznych, poprawę pracy oczyszczalni oraz parametrów odprowadzanych ścieków [37, 82, 95].

Optymalną wartością dozowanego koagulantu FeCl_3 odnośnie obniżki badanych w pracy parametrów zmiennych wynikowych tj. biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 , chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz zawiesiny ogólnej Z była ilość $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której odczyn pH wyniósł 3,39 – a więc nieco mniej niż w badaniach Ficka [37].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.49 został aproksymowany równaniem:

$$\text{pH}_D(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.94/$$

gdzie:

- $\text{pH}_D(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (odczyn pH [-]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu FeCl_3 [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$\text{pH}_D(D) = 5,671 - 2,141 \cdot D + 0,568 \cdot D^2 - 0,054 \cdot D^3 \quad /5.95/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = \text{pH}_D(2,00)$$

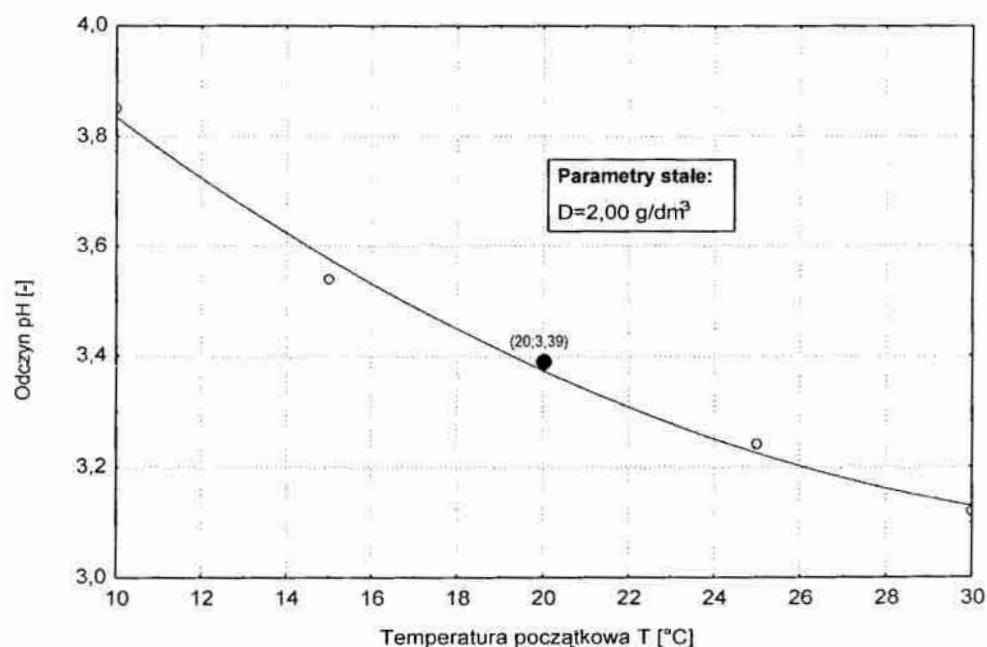
przyjmie wartość:

$$C_D = 3,229$$

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków początkowej ścieków na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.59 i przedstawiono na wykresie 5.50.

Tab. 5.59. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	ODCZYN
	T [$^{\circ}\text{C}$]	pH [-]
1	10	3,85
2	15	3,54
3	20	3,39
4	25	3,24
5	30	3,12



Rys. 5.50. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.50 widać, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość odczynu w cieczy nadosadowej maleje z około 3,85 do około 3,12. Aby zaistniała koagulacja zdypergowanych cząstek, konieczny jest ich wzajemny kontakt. Samoistna koagulacja cząstek koloidalnych następuje pod wpływem dyfuzji cieplnej. Podniesienie temperatury początkowej ścieków koagulowanych ścieków podwyższa energię i ruchliwość cząstek, co powinno prowadzić do przyspieszenia procesu koagulacji.

Wzrost temperatury początkowej ścieków wpływa korzystnie na proces strącania chemicznego, ponieważ wzrasta szybkość reakcji chemicznej. Jeżeli usuwanie zanieczyszczeń następuje głównie w wyniku adsorpcji na wydzielonych osadach koagulantu, wyższa temperatura początkowa ścieków nadanych do pro-

cesu powoduje obniżenie wpływu zmian wskaźnika efektów koagulacji. W miarę wzrostu w badanym przedziale zmian temperatury początkowej ścieków tj. od 10 do 30°C następuje wzrost rozpuszczalności rozpatrywanego koagulantu, a w związku z tym obniżenie odczynu pH ścieków, co związane jest z kwaśnym charakterem chlorku żelazowego [4, 59].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.50 został aproksymowany równaniem:

$$\text{pH}_T(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.96/$$

gdzie:

- $\text{pH}_T(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (odczyn pH [-]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowej ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$\text{pH}_T(T) = 4,512 - 0,079 \cdot T + 0,001 \cdot T^2 \quad /5.97/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$\text{pH}_{D,T}(D, T) = \text{pH}_D(D) + \text{pH}_T(T) - C_D \quad /5.98/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$\begin{aligned} \text{pH}_{D,T}(D, T) = & -2,141 \cdot D + 0,568 \cdot D^2 - 0,054 \cdot D^3 - \\ & - 0,079 \cdot T + 0,001 \cdot T^2 + 6,954 \end{aligned} \quad /5.99/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.99/ wartość wskaźnika odczynu pH i porównano to z wynikami wskaźnika odczynu pH otrzymanymi w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.60 łącznie z oceną dokładności równania /5.99/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

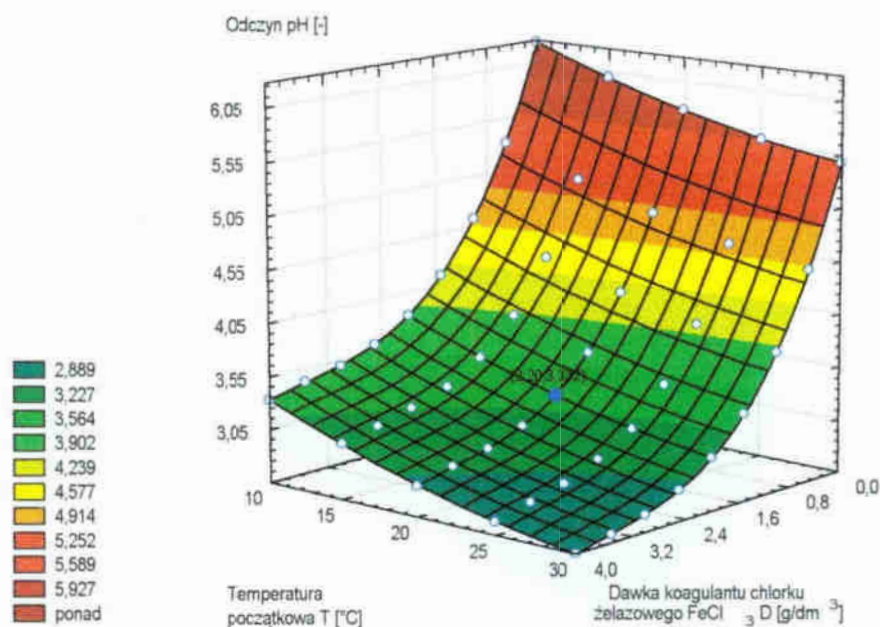
$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.99/ a wynikiem określonym z badań.

Tab. 5.60. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		ODCZYN		
[g/dm ³]	[°C]	[-]		
0,50	10,00	5,32	5,33	0,01
1,00	15,00	4,35	4,37	0,02
1,50	25,00	3,48	3,49	0,01
2,50	30,00	2,83	2,84	0,01
3,00	25,00	2,85	2,84	0,01
3,50	15,00	3,22	3,14	0,08
4,00	10,00	3,35	3,33	0,02
d_{sr}				0,0229
$\sum d^2$				0,0076
Wariancja S^2				0,0006
Odchylenie standardowe S				0,0245
Test t^0 -Studenta				2,363

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.99/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji chlorkiem żelazowym $FeCl_3$.



Rys. 5.51. Wykres przestrzenny wpływu zmian wskaźnika dawki koagulantu $FeCl_3$ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej

Równanie /5.99/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki $FeCl_3$ D $\in (0 \div 4)$ g/dm³ oraz temperatury początkowej ścieków procesu T $\in (10 \div$

30) °C. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.51 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.99/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu FeCl_3 D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków procesu T [°C].

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i chlorku żelazowego zawarta w tablicy 5.60 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [92].

Tab. 5.60. Ocena interakcji chlorku żelazowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika odczynu

BADANE CZYNNIK	FeCl ₃		Ca(OH) ₂		WEJŚCIE				WYJŚCIE				
	g/dm ³		g/dm ³		g/dm ³				Suma wyników dla kombinacji				
	x ₁	x ₂	FeCl ₃	Ca(OH) ₂	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	I		II		
Poziom podstawow	0,7	0,2											
Przedział zmian	0,3	0,1											
Poziom niższy	0,4	0,1											
Poziom wyższy	1	0,3											
SYMBOLE													
Pomiar I	-	-	0,4	0,1	4,82	4,79	4,81	4,71	19,13	35,94	Suma	78,22	
Pomiar II	+	-	1	0,1	4,11	4,22	4,19	4,29	16,81	42,28	A	-4,14	
Pomiar III	-	+	0,4	0,3	5,58	5,55	5,51	5,41	22,06	-2,32	B	6,34	
Pomiar IV	+	+	1	0,3	5,08	5,09	5,02	5,04	20,23	-1,82	AB	0,50	
			Sum	Sum	19,59	19,65	19,53	19,45	78,22	Poprawka		382,40	
ŹRÓDŁO ZMIENNOŚCI					nS ²				V				
Między blokami	k-1		3	nS ² _B	0,0055		V _B		0,0018	+	F _{0,05}	F _{0,01}	-
Efekt A	t-1		1	nS ² _A	1,0712		V _A		1,0712	250,91	5,12	10,56	10,56
Efekt B	t-1		1	nS ² _B	2,5122		V _B		2,5122	588,42	5,12	10,56	10,56
Interakcja AB	(t-1) ²		1	nS ² _{AB}	0,0156		V _{AB}		0,0156	3,66	5,12	10,56	10,56
Reszta (błąd eksp.)	(k-1)(t-1)		9	nS ² _e	0,0384		V _e		0,0043	-	-	-	-
	Sum	n-1	15	nS ² _y	3,6430				-	-	-	-	-

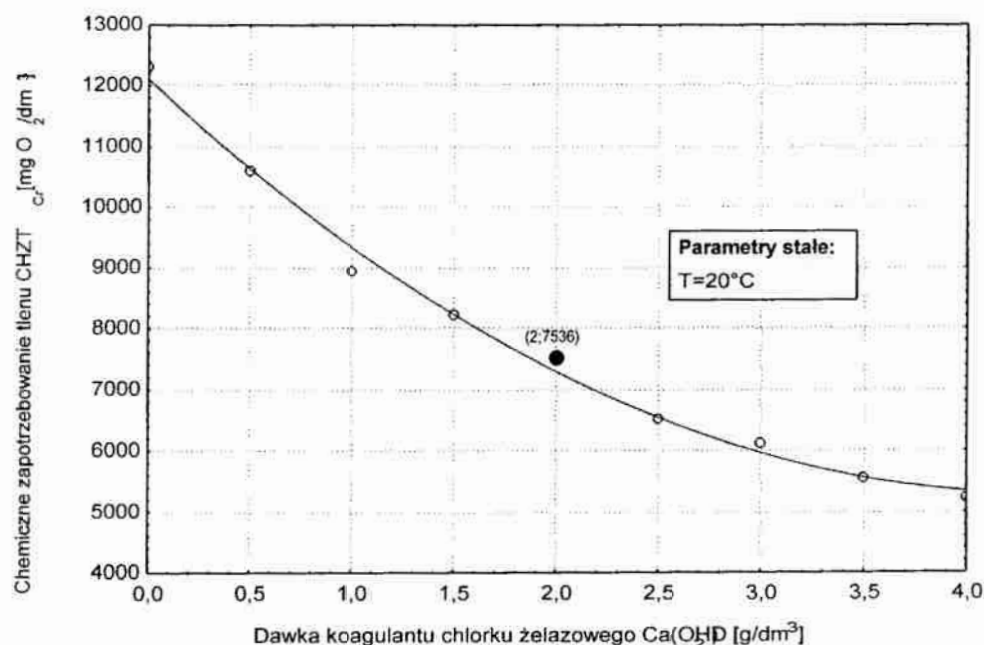
4.2.2. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$

Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego $FeCl_3$ na zmianę wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.61 i przedstawiono na wykresie 5.52.

Tab. 5.61. Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego $FeCl_3$ [g/dm^3] na zmianę wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ [$mg O_2/dm^3$] w cieczy nadosadowej ($T = const = 20^\circ C$)

Lp	DAWKA $FeCl_3$	CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	D [g/dm^3]	$ChZT_{Cr}$ [$mg O_2/dm^3$]
1	0,00	12300
2	0,50	10600
3	1,00	8941
4	1,50	8214
5	2,00	7536
6	2,50	6512
7	3,00	6120
8	3,50	5550
9	4,00	5242

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $FeCl_3$ w przedziale od $0,00 g/dm^3$ do $4,00 g/dm^3$ wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ obniża się z około $12300 mg O_2/dm^3$ do $5242 mg O_2/dm^3$.



Rys. 5.52. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $FeCl_3$ D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ [$mg O_2/dm^3$] w cieczy nadosadowej

Podczas prowadzenia procesu koagulacji, analizowanym odczynnikiem, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu ma wartość 20°C i stanowi jednocześnie centralny punkt aproksymacji, natomiast odczyn pH wynosi 3,39. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji dozowanego koagulantu FeCl₃ odnośnie optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} jak również biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅, oraz zawiesiny ogólnej Z jest ilość 2,00 g/dm³, przy której wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} wynosi 7536 mg O₂/dm³. Badany wskaźnik zmienny niezależny obniżył się o około 38,7 %, a więc dużo mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem, ponieważ dla Ca(OH)₂ odnotowano obniżkę chemicznego zapotrzebowania tlenu aż o 87 % i nieco więcej w porównaniu z Al₂(SO₄)₃ odnotowano obniżkę o 19,5 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.52 został aproksymowany równaniem:

$$\text{ChZT}_{\text{CrD}}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 \quad /5.100/$$

gdzie:

- ChZT_{CrD}(D) - wielkość wyjściowa zależna (chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr} [mg O₂/dm³]),
- a₀, a₁, a₂, a₃, a₄ - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu czwartego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu FeCl₃ [g/dm³]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$\text{ChZT}_{\text{CrD}}(D) = 12107,4 - 3122,485 \cdot D + 357,905 \cdot D^2 \quad /5.101/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = \text{ChZT}_{\text{CrD}}(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_D = 7294,05$$

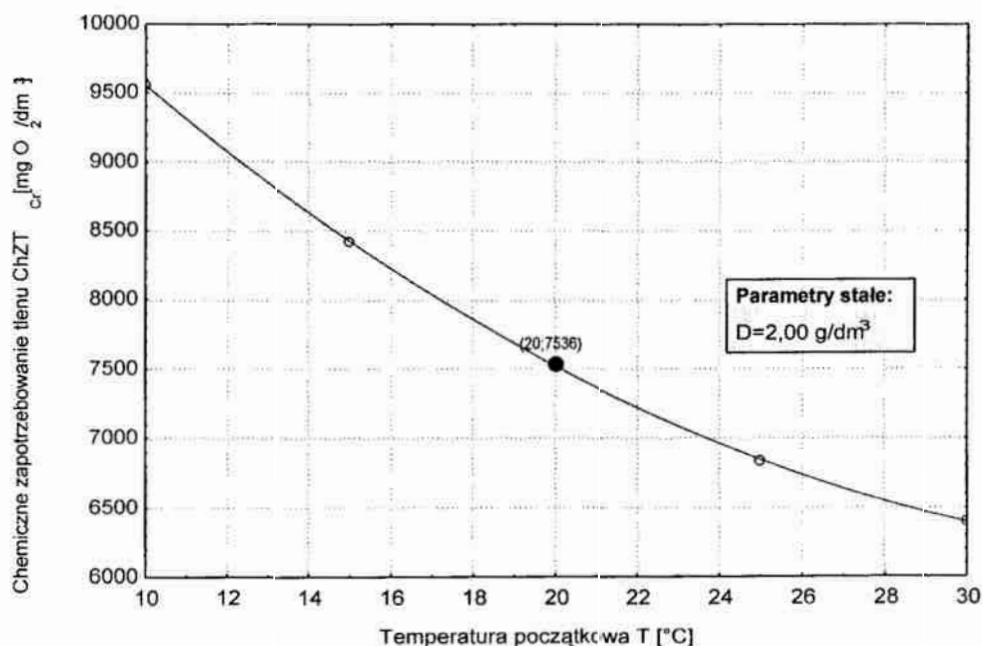
Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.62 i przedstawiono na wykresie 5.53.

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.53 widać, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} w cieczy nadosadowej maleje z około 9556 mg O₂/dm³ do około 6400 mg O₂/dm³.

Jak wcześniej wspomniano (dotyczy również Ca(OH)₂ oraz Fe₂(SO₄)₃) quasi optymalna dawka (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) także dla koagulantu chlorku żelazowego w ilości 2,00 g/dm³, oraz zmiana temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C powoduje wzrost rozpuszczalności oraz prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji [19, 54, 59].

Tab. 5.62. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g}/\text{dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	T [$^{\circ}\text{C}$]	ChZT_{Cr} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]
1	10	9556
2	15	8415
3	20	7536
4	25	6830
5	30	6400



Rys. 5.53. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] w cieczy nadosadowej

Wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków 20°C wynosi $7536 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 21,1 %, a więc nieco mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem, ponieważ dla tego odczynnika odnotowano obniżkę wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu w zależności od temperatury początkowej ścieków o 33,6 %, i podobnie w porównaniu z siarczanem glinowym, dla którego obniżka wynosiła 27,1 %. Różnica procentowego obniżenia analizowanego wskaźnika wynika z faktu, iż rozpuszczalność chlorku żelazowego i wodorotlenku wapniowego zmienia się przeciwnie proporcjonalnie w miarę wzrostu temperatury początkowej ścieków, oraz podobnie w porównaniu z siarczanem glinowym, tzn. w miarę wzrostu temperatury początkowej ścieków rozpuszczalność wzrasta.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.53 został aproksymowany równaniem:

$$\text{ChZT}_{\text{CrT}}(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.102/$$

gdzie:

- $ChZT_{CrT}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$ [$mg\ O_2/dm^3$]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [$^{\circ}C$]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$ChZT_{CrT}(T) = 12501,2 - 340,226 \cdot T + 4,557 \cdot T^2 \quad /5.103/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$ChZT_{CrDT}(D, T) = ChZT_{CrD}(D) + ChZT_{CrT}(T) - C_D \quad /5.104/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$ChZT_{CrD,T}(D, T) = -3122,485 \cdot D + 357,905 \cdot D^2 - \\ - 340,226 \cdot T + 4,557 \cdot T^2 + 17314,55 \quad /5.105/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /2.6/ wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ otrzymanymi w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.63 łącznie z oceną dokładności równania /5.105/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.105/ a wynikiem określonym z badań.

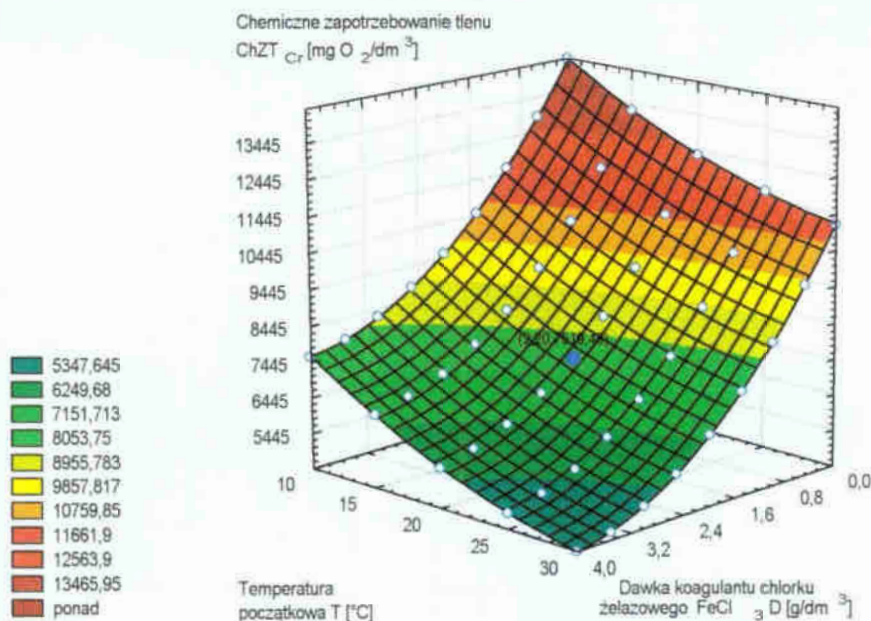
Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.105/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji chlorkiem żelazowym $FeCl_3$.

Równanie /5.105/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki $FeCl_3$ $D \in (0 \div 4) g/dm^3$ oraz temperatury początkowej ścieków procesu $T \in (10 \div 30) ^{\circ}C$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego rów-

nia dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Tab. 5.63. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKRESLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU		
[g/dm ³]	[°C]	[mg O ₂ /dm ³]		
0,50	10,00	12900,00	12896,22	3,78
1,00	15,00	10500,00	10471,91	28,09
1,50	25,00	7750,00	7778,58	28,58
2,50	30,00	5650,00	5639,76	10,24
3,00	25,00	5500,00	5510,72	10,72
3,50	15,00	6700,00	6692,12	7,88
4,00	10,00	7500,00	7604,53	104,53
d_{śr}		27,6886		
∑d²		12828,5442		
Wariancja S²		1065,9906		
Odchylenie standardowe S		32,6495		
Test t⁰-Studenta		2,077		



Rys. 5.54. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu FeCl₃ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} [mg O₂/dm³] w cieczy nadosadowej

Na rysunku 5.54 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.105/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu FeCl₃ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków procesu T [°C].

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i chlorku żelazowego zawarta w tabelicy 5.64 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [92].

Tab. 5.64. Ocena interakcji chlorku żelazowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu

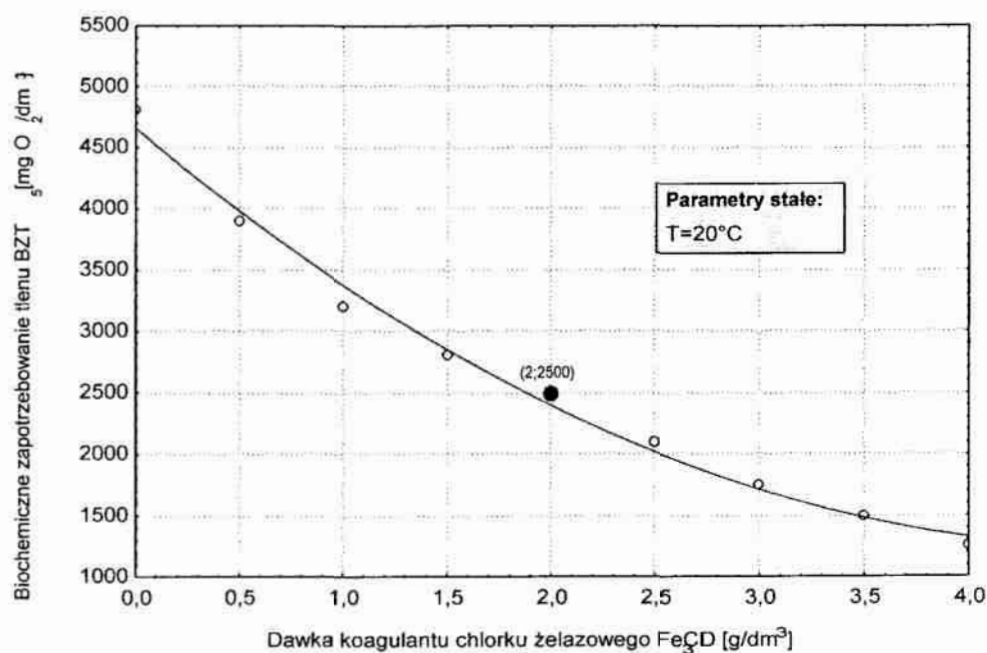
BADANE CZYNNIK	FeCl ₃		Ca(OH) ₂		WYJŚCIE													
	g/dm ³				WEJŚCIE				Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT _O						I		II	
	x ₁	x ₂	FeCl ₃	Ca(OH) ₂	g/dm ³	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	Suma wyników dla kombinacji	F ⁰	F _{0,05}	F _{0,01}					
Poziom podstawow	0,7	0,2																
Przedział zmian	0,3	0,1																
Poziom niższy	0,4	0,1																
Poziom wyższy	1	0,3																
SYMBOLE	x ₁	x ₂	FeCl ₃	Ca(OH) ₂	g/dm ³	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	Suma								
	-	-	0,4	0,1	10500	10450	10550	10600	42100	76240	Suma	136100						
	+	-	1	0,1	8510	8560	8520	8550	34140	59860	A	-15540						
	-	+	0,4	0,3	8440	8410	8420	8450	33720	-7960	B	-16380						
	+	+	1	0,3	6450	6580	6520	6590	26140	-7580	AB	380						
			Sum		33900	34000	34010	34190	136100	Poprawka		1157700625						
ŹRÓDŁO ZMIENNOŚCI		v	nS ²															
Między blokami	k-1	3	nS ² _{bl}	V														
Efekt A	t-1	1	nS ² _A	V _A														
Efekt B	t-1	1	nS ² _B	V _B														
Interakcja AB	(t-1) ²	1	nS ² _{AB}	V _{AB}														
Reszta (błąd eksp.)	(k-1)(t-1)	9	nS ² _e	V _e														
Sum	n-1	15	nS ² _y	-														

4.2.3. Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT₅

Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego FeCl₃ na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 3.1 i przedstawiono na wykresie nr 3.1.

Tab. 5.65. Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego FeCl₃ [g/dm³] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [mg O₂/dm³] w cieczy nadosadowej (T = const = 20°C)

Lp	DAWKA FeCl ₃	BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	D [g/dm ³]	BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]
1	0,00	4800
2	0,50	3900
3	1,00	3200
4	1,50	2800
5	2,00	2500
6	2,50	2100
7	3,00	1750
8	3,50	1500
9	4,00	1250



Rys. 5.55. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu FeCl₃ D [g/dm³] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [mg O₂/dm³] w cieczy nadosadowej

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu FeCl₃ w przedziale od 0,00 g/dm³ do 4,00 g/dm³ wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ obniża się z około 4800 mg O₂/dm³ do 490 mg O₂/dm³.

Podczas koagulacji chlorkiem żelazowym, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wynosiła 20°C i wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji, natomiast odczyn pH wynosił 3,39. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu FeCl₃ odnośnie optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz zawiesiny ogólnej Z - to 2,00 g/dm³, przy której to wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ wynosi 2500 mg O₂/dm³. Badany wskaźnik zmienny niezależny obniżył się o około 47,9 %, a więc dużo mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem, ponieważ dla tego odczynnika odnotowano obniżkę biochemicznego zapotrzebowania tlenu o 87,9 %, ale nieco więcej względem drugiego wykorzystanego w pracy koagulantu tj. siarczanu glinowego dla którego obniżka wynosiła 35,4 %. Iloraz ChZT_{Cr}/BZT₅ będący wykładnikiem według Bernackiej i zespołu, podatności substancji organicznej zawartej w ściekach na procesy biodegradacji, wynosi około 3,01. Oznacza to w związku z tym, iż ściek pochodzący z Myjki Zrębków fabryki Polspan-Kronospan w Szczecinku mając wysoką wartość ilorazu ChZT_{Cr}/BZT₅ jest podobnie - jak w przypadku koagulacji wodorotlenkiem wapnia dla którego omawiany iloraz wynosi 2,77 oraz koagulacji siarczanem glinowym dla którego iloraz ChZT_{Cr}/BZT₅ wynosi 3,19, słabo podatny na procesy biodegradacji na tym etapie technologicznym [13].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.55 został aproksymowany równaniem:

$$\text{BZT}_{5D}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 \quad /5.106/$$

gdzie:

- BZT_{5D}(D) - wielkość wyjściowa zależna (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT₅ [mg O₂/dm³]),
- a₀, a₁, a₂ - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu FeCl₃ [g/dm³]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$\text{BZT}_{5D}(D) = 4657,575 - 1427,27 \cdot D + 148,485 \cdot D^2 \quad /5.107/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = \text{BZT}_{5D}(2,00)$$

przyjmie wartość:

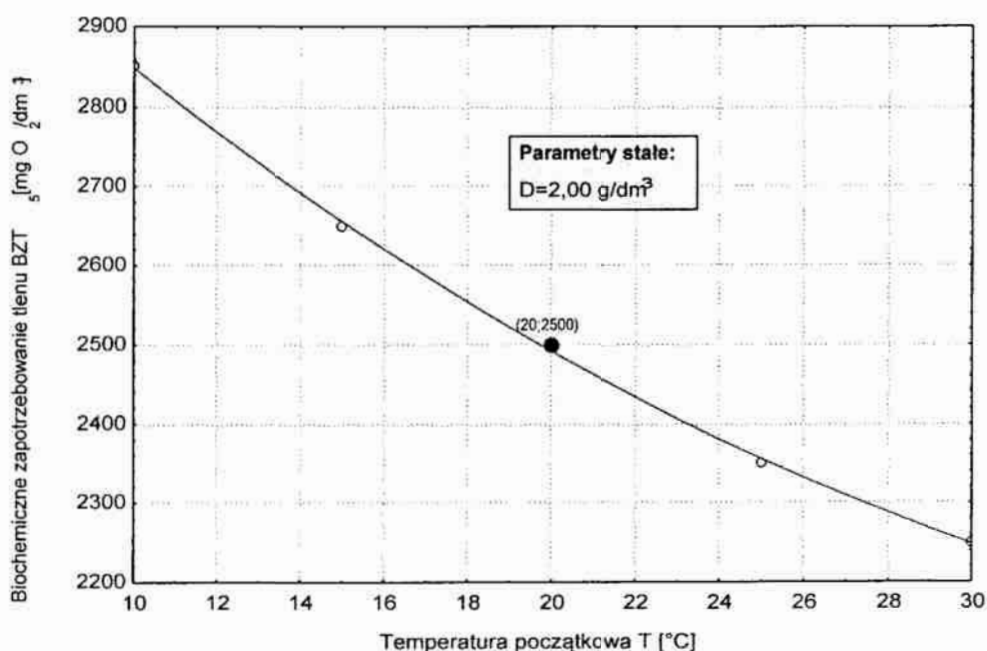
$$C_D = 2396,98$$

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.66 i przedstawiono na wykresie 5.56.

Tab. 5.66. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g}/\text{dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	T [$^{\circ}\text{C}$]	BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]
1	10	2850
2	15	2650
3	20	2500
4	25	2350
5	30	2250

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.56 widać, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu z wartości 10°C do wartości 30°C wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 w cieczy nadosadowej maleje z około $2850 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do około $2250 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.



Rys. 5.56. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] w cieczy nadosadowej

Zatem jak wcześniej wspomniano (dotyczy to również $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) quasi optymalna dawka (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu chlorku żelazowego w ilości $2,00 \text{ g}/\text{dm}^3$ oraz zmiana temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C powoduje wzrost rozpuszczalności chlorku żelazowego i wzrost prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu 20°C wynosi $2500 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego niezależnego o 12,3 %, a więc nieco mniej w porównaniu z wodoro-

tlenkiem wapnia (obniżka o 15,8 %) oraz siarczanem glinowym (obniżka o 22,5 %) jako koagulantem [19, 54, 59].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.56 został aproksymowany równaniem:

$$BZT_{5T}(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.108/$$

gdzie:

- $BZT_{5T}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [$^{\circ}\text{C}$]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$BZT_{5T}(T) = 3320 - 52,857 \cdot T + 0,571 \cdot T^2 \quad /5.109/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$BZT_{5DT}(D, T) = BZT_{5D}(D) + BZT_{5T}(T) - C_D \quad /5.110/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$BZT_{5D,T}(D, T) = -1427,27 \cdot D + 148,485 \cdot D^2 - \\ - 52,857 \cdot T + 0,571 \cdot T^2 + 5580,60 \quad /5.111/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.111/ wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tablicy 5.111 łącznie z oceną dokładności równania /5.111/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

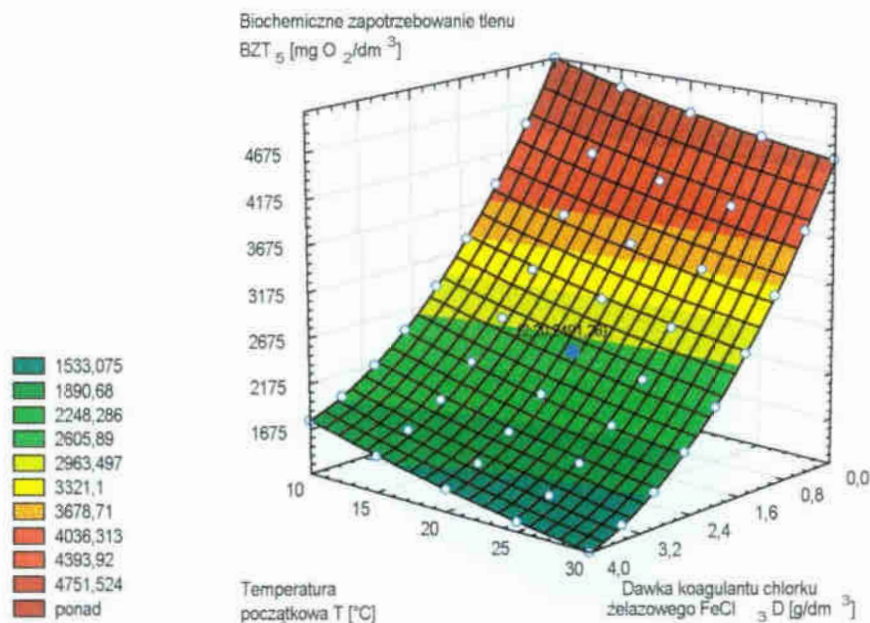
Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.111/ a wynikiem określonym z badań.

Tab. 5.67. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU		
[g/dm ³]	[°C]	[mg O ₂ /dm ³]		
0,50	10,00	4550,00	4432,62	117,38
1,00	15,00	3650,00	3637,44	12,56
1,50	25,00	2800,00	2809,24	9,24
2,50	30,00	1850,00	1868,65	18,65
3,00	25,00	1650,00	1670,61	20,61
3,50	15,00	1750,00	1739,72	10,28
4,00	10,00	1700,00	1775,81	75,81
d_{sr}		37,7900		
Σd²		20646,6247		
Wariancja S²		1521,4337		
Odchylenie standardowe S		39,0056		
Test t⁰-Studenta		2,373		



Rys. 5.57. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu FeCl₃ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [mg O₂/dm³] w cieczy nadosadowej

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.111/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji chlorkiem żelazowym FeCl₃.

Równanie /5.111/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki FeCl₃ D ∈ (0 ÷ 4) g/dm³ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T ∈ (10 ÷ 30) °C. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.57 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.111/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu FeCl_3 D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^\circ\text{C}$].

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i chlorku żelazowego zawarta w tablicy 5.68 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [92].

Tab. 5.68. Ocena interakcji chlorku żelazowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu

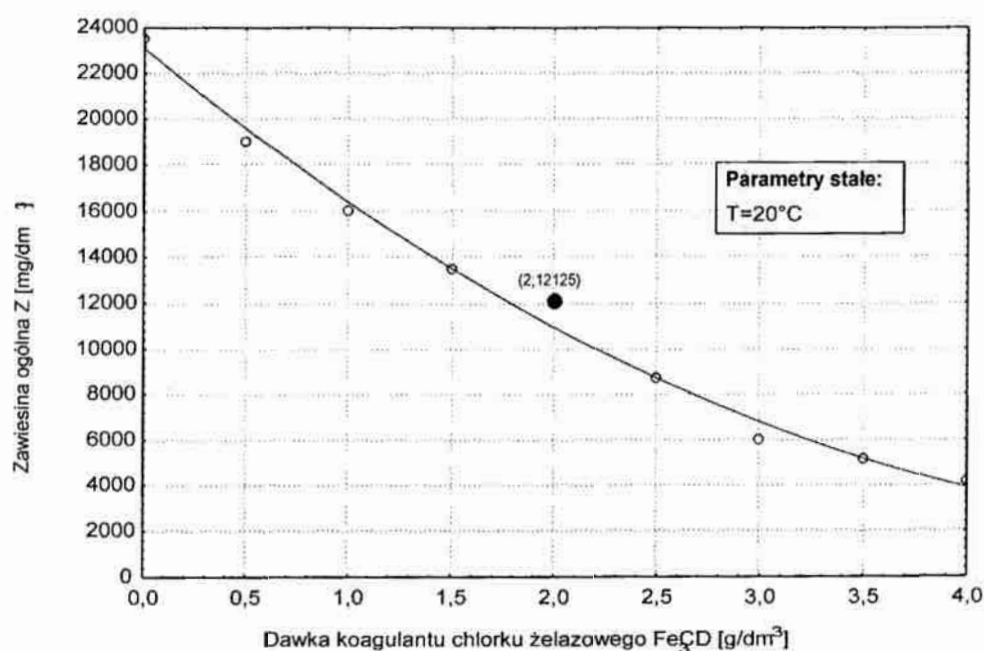
BADANE CZYNNIK	FeCl ₃		Ca(OH) ₂		WEJŚCIE					WYJŚCIE					
	g/dm ³				Biochemiczne zapot. tlenu BZT ₅					Suma wyników dla kombinacji					
	x ₁	x ₂	FeCl ₃ g/dm ³	Ca(OH) ₂ g/dm ³	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	mg O ₂ /dm ³		I		II		
Poziom podstawow	0,7	0,2													
Przebież zmian	0,3	0,1													
Poziom niższy	0,4	0,1													
Poziom wyższy	1	0,3													
SYMBOLE	x ₁	x ₂													
Pomiar I	-	-	0,4	0,1	3850	3800	3760	3790	15200	27640	Suma	48000			
Pomiar II	+	-	1	0,1	3100	3150	3050	3140	12440	20360	A	-5840			
Pomiar III	-	+	0,4	0,3	2950	2910	2900	2960	11720	-2760	B	-7280			
Pomiar IV	+	+	1	0,3	2100	2160	2180	2200	8640	-3080	AB	-320			
			Sum		12000	12020	11890	12090	48000	Poprawka		144000000			
ŹRÓDŁO ZMIENNOŚCI		y			nS ²					V					
Między blokami	k-1	3	nS ² _B		5150,00		V _B		1716,67	F ⁰	F _{0,05}	F _{0,01}			
Efekt A	t-1	1	nS ² _A		2131600,00		V _A		2131600,00	1,15	3,86	6,99			
Efekt B	t-1	1	nS ² _B		3312400,00		V _B		3312400,00	1426,35	5,12	10,56			
Interakcja AB	(t-1) ²	1	nS ² _{AB}		6400,00		V _{AB}		6400,00	2216,48	5,12	10,56			
Reszta (błąd eksp.)	(k-1)(t-1)	9	nS ² _e		13450,00		V _e		1494,44	4,28	5,12	10,56			
Sum	n-1	15	nS ² _y		5469000,00					-	-	-			

4.2.4. Zawiesina ogólna Z

Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego FeCl_3 na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.69 i przedstawiono na wykresie 5.58.

Tab. 5.69. Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego FeCl_3 [g/dm^3] na zmianę wartości zawiesiny ogólnej Z [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($T = \text{const} = 20^\circ\text{C}$)

Lp	DAWKA FeCl_3	ZAWIESINA OGÓLNA
	D [g/dm^3]	Z [mg/dm^3]
1	0,00	23520
2	0,50	19000
3	1,00	16030
4	1,50	13450
5	2,00	12125
6	2,50	8700
7	3,00	6020
8	3,50	5100
9	4,00	4100



Rys. 5.58. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu FeCl_3 D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu FeCl_3 w przedziale od $0,00 \text{ g}/\text{dm}^3$ do $4,00 \text{ g}/\text{dm}^3$ wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z obniża się z około $23520 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do $4100 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Podczas prowadzenia procesu koagulacji chlorkiem żelazowym, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wynosiła 20°C i wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji, natomiast odczyn pH w tym punkcie

miał wartość 3,39. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu FeCl_3 odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. wskaźnika zawiesiny ogólnej Z jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to podobnie jak przy koagulacji wodorotlenkiem wapnia oraz siarczanu glinowego - $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której to wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z wynosiła 12125 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny niezależny obniżył się o około 48,4 %, a więc dużo mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia dla którego odnotowano obniżkę wskaźnika zawiesiny ogólnej aż o około 94,6 %, i nieco lepiej w porównaniu z siarczanem glinowym dla którego badany tu wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o 45,3 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.112 został aproksymowany wielomianem:

$$Z_D(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 \quad /5.112/$$

gdzie:

- $Z_D(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (zawiesina ogólna Z [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu FeCl_3 [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$Z_D(D) = 23095,9 - 7343,7 \cdot D + 634,675 \cdot D^2 \quad /5.113/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = Z_D(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_D = 10947,2$$

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.70 i przedstawiono na wykresie 5.59.

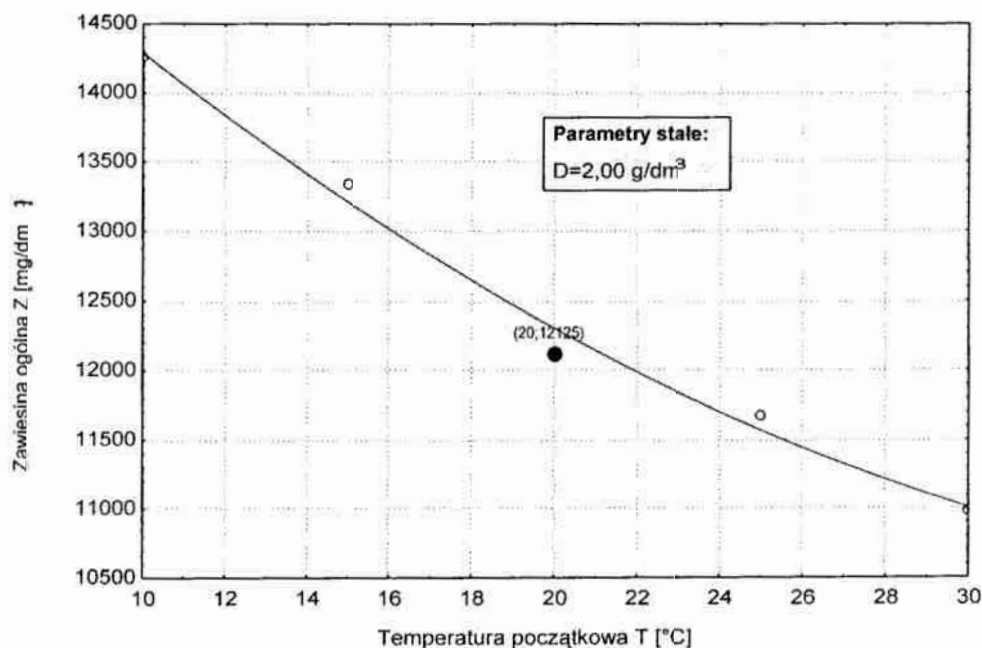
Z przebiegu wykresu na rysunku 5.59 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z w cieczy nadosadowej maleje z około 14254 mg/dm^3 do około 10985 mg/dm^3 .

Wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej, jak można sądzić uzależniona jest tak jak w przypadku koagulacji wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz siarczanu glinowego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ od temperatury początkowej ścieków. Zatem można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu chlorku żelazowego w ilości $2,00 \text{ g/dm}^3$, oraz zmiany temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C , dla której to zmiany temperatury początkowej ścieków następuje wzrost rozpuszczalności chlorku żelazowego i prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. War-

tość wskaźnika zawiesiny ogólnej w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków 20°C wynosi 12125 mg/dm³. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego niezależnego o około 14,9 %, a więc stosunkowo dużo mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem, gdzie odnotowano obniżkę badanego wskaźnika zmiennego wynikowego o 55,6 % i trochę mniej w porównaniu Al₂(SO₄)₃ gdzie obniżka wynosiła 18,9 % [19, 54, 59].

Tab. 5.70. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	ZAWIESINA OGÓLNA
	T [°C]	Z [mg/dm ³]
1	10	14254
2	15	13341
3	20	12125
4	25	11674
5	30	10985



Rys. 5.59. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Wykres przedstawiony na rysunku 5.59 został aproksymowany równaniem:

$$Z_T(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.114/$$

gdzie:

- $Z_T(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (zawiesina ogólna Z [mg/dm³]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,

- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$Z_T(T) = 16970,8 - 302,729 \cdot T + 3,466 \cdot T^2 \quad /5.115/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$Z_{D,T}(D, T) = Z_D(D) + Z_T(T) - C_D \quad /5.116/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$Z_{D,T}(D, T) = -7343,7 \cdot D + 634,675 \cdot D^2 - \\ - 302,729 \cdot T + 3,466 \cdot T^2 + 29119,50 \quad /5.117/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.117/ wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.71 łącznie z oceną dokładności równania /5.117/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.117/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.117/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji chlorkiem żelazowym $FeCl_3$.

Równanie /5.117/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki $FeCl_3$ $D \in (0 \div 4) \text{ g/dm}^3$ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30) \text{ }^\circ\text{C}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

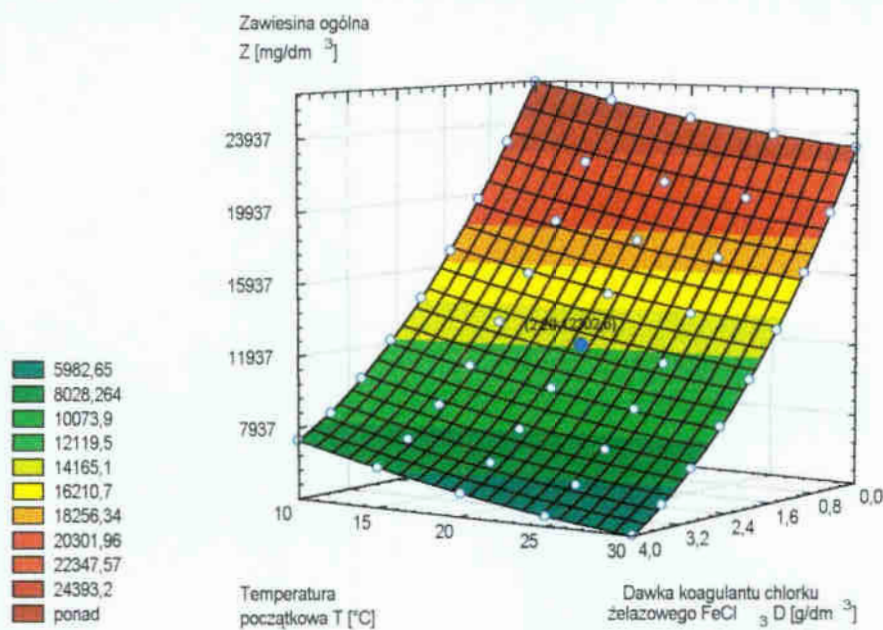
Na rysunku 5.60 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.117/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu $FeCl_3$ D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C].

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i chlorku żelazowego zawarta w tabelicy 5.72 wskazuje, że interakcja nie jest zna-

cząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [92].

Tab. 5.71. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKRESLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		ZAWIESINA OGÓLNA		
[g/dm ³]	[°C]	[mg/dm ³]		
0,50	10,00	22780,00	22925,63	145,63
1,00	15,00	18750,00	18649,39	100,61
1,50	25,00	14150,00	14129,99	20,01
2,50	30,00	8750,00	8764,50	14,50
3,00	25,00	7400,00	7398,50	1,50
3,50	15,00	7430,00	7430,23	0,23
4,00	10,00	7220,00	7218,81	1,19
d_{śr}		40,5243		
Σd²		31944,8381		
Wariancja S²		2921,3294		
Odchylenie standardowe S		54,0493		
Test t⁰-Studenta		1,837		



Rys. 5.60. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu FeCl₃ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Tab. 5.72. Ocena interakcji chlorku żelazowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika zawiesiny ogólnej

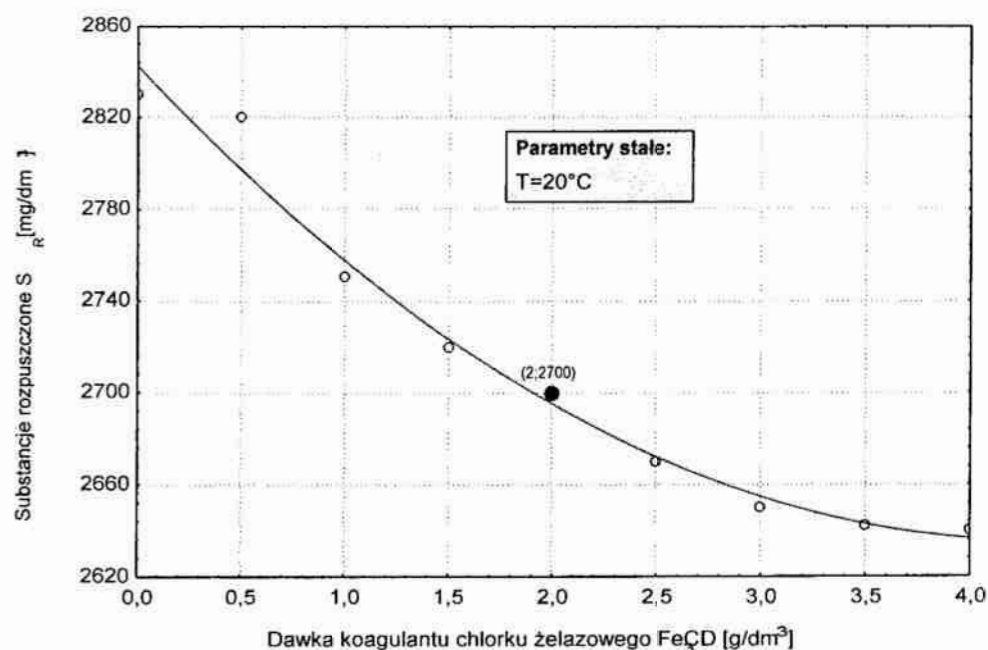
BADANE CZYNNIK	FeCl ₃		Ca(OH) ₂		WEJŚCIE				WYJŚCIE			
	g/dm ³		g/dm ³		mg/dm ³				Suma wyników dla kombinacji			
	x ₁	x ₂	FeCl ₃	Ca(OH) ₂	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	F ⁰	F _{0,05}	F _{0,01}	
Poziom podstawow	0,7	0,2										
Przedział zmian	0,3	0,1										
Poziom niższy	0,4	0,1										
Poziom wyższy	1	0,3										
SYMBOLE	x ₁	x ₂	Zawiesina ogólna Z				II					
Pomiar I	-	-	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	Suma	134450	243450	243450		
Pomiar II	+	-	18450	18100	18150	18250	72950	109000	A	-20950		
Pomiar III	-	+	15500	15200	15450	15350	61500	-11450	B	-25450		
Pomiar IV	+	+	14900	14550	14850	14950	59250	-9500	AB	1950		
			12500	12850	12250	12150	49750	Poprawka				
			61350	60700	60700	60700	243450					
ŹRÓDŁO ZMIENNOŚCI	v	n ²	V				F ⁰	F _{0,05}	F _{0,01}			
Między blokami	k-1	n ² _B	V _B	79218,75	V _B	26406,25	+	-	-			
Efekt A	f-1	n ² _A	V _A	27431406,25	V _A	27431406,25	568,98	5,12	10,56			
Efekt B	f-1	n ² _B	V _B	40481406,25	V _B	40481406,25	839,66	5,12	10,56			
Interakcja AB	(f-1) ²	n ² _{AB}	V _{AB}	237656,25	V _{AB}	237656,25	4,93	5,12	10,56			
Reszta (błąd eksp.)	(k-1)(f-1)	n ² _e	V _e	433906,25	V _e	48211,81	-	-	-			
Sum	n-1	n ² _y		68663593,75		-	-	-	-			

4.2.5. Substancje rozpuszczone S_R

Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego $FeCl_3$ na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.73 i przedstawiono na wykresie 5.61.

Tab. 5.73. Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego $FeCl_3$ [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($T = const = 20^\circ C$)

Lp	DAWKA $FeCl_3$	SUBSTANCJE ROZPUSSCZONE
	D [g/dm^3]	S_R [mg/dm^3]
1	0,00	2830
2	0,50	2820
3	1,00	2750
4	1,50	2720
5	2,00	2700
6	2,50	2670
7	3,00	2650
8	3,50	2642
9	4,00	2640



Rys. 5.61. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $FeCl_3$ D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $FeCl_3$ w przedziale od $0,00 g/dm^3$ do $4,00 g/dm^3$ wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R obniża się z około $2830 mg/dm^3$ do $2640 mg/dm^3$.

Podczas koagulacji chlorkiem żelazowym, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wynosiła $20^\circ C$ (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji), natomiast odczyn pH miał wartość 3,39. Przyjęta war-

tość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu FeCl_3 odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. substancji rozpuszczonej S_R jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której to ilość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R wynosiła 2700 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 4,6 %, a więc nieco więcej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem dla którego odnotowano obniżkę wskaźnika substancji rozpuszczonej o około 1,8 % oraz siarczanem glinowym ponieważ badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się tylko o 3,7 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.61 został aproksymowany wielomianem:

$$S_{RD}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 \quad /5.118/$$

gdzie:

- $S_{RD}(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (substancje rozpuszczone S_R [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu FeCl_3 [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$S_{RD}(D) = 2842,387 - 95,865 \cdot D + 11,1 \cdot D^2 \quad /5.119/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = S_{RD}(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_D = 2695,057$$

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.74 i przedstawiono na wykresie 5.62.

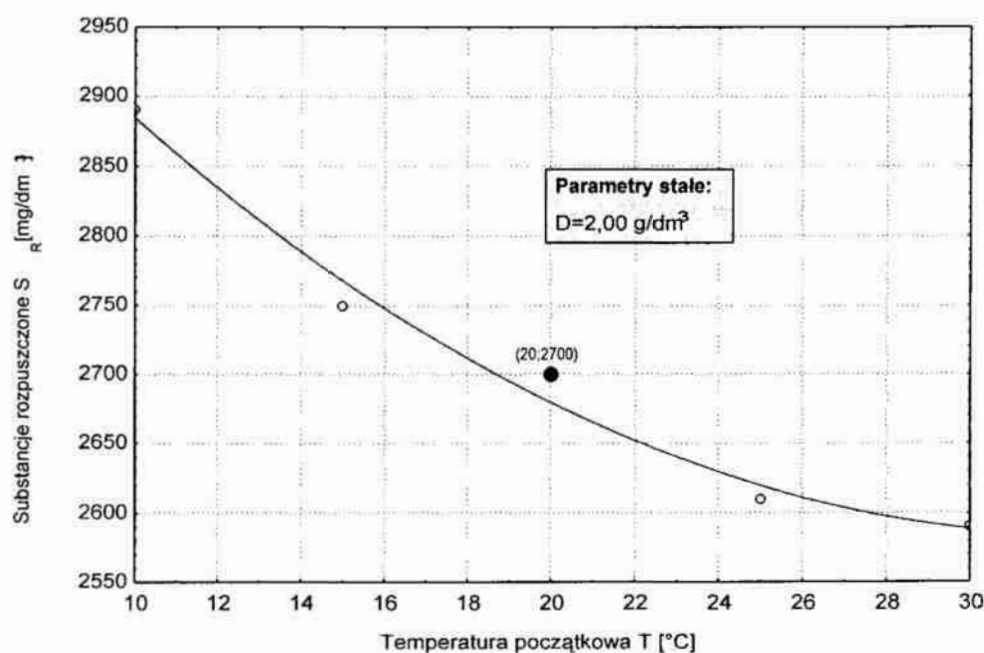
Z przebiegu wykresu na rysunku 5.62 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R w cieczy nadosadowej maleje z około 2890 mg/dm^3 do około 2590 mg/dm^3 .

Można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu chlorku żelazowego w ilości $2,00 \text{ g/dm}^3$, dla zmiany temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C , dla której to zmiany temperatury początkowej ścieków następuje wzrost rozpuszczalności chlorku żelazowego i prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość wskaźnika substancji rozpuszczonej S_R w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków 20°C wynosi 2700 mg/dm^3 . Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 6,6 %, a więc więcej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem, gdzie odnotowano obniżkę badanego wskaźnika zmiennego wyni-

kowego o 2,6 %, i nieco mniej w porównaniu z siarczanem glinowym, gdzie nastąpiła obniżka wskaźnika substancji rozpuszczonych o 16,2 % [19, 54, 59].

Tab. 5.74. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm³] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	SUBSTANCJE ROZPUSSCZONE
	T [°C]	S_R [mg/dm ³]
1	10	2890
2	15	2750
3	20	2700
4	25	2610
5	30	2590



Rys. 5.62. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Wykres przedstawiony na rysunku 5.62 został aproksymowany równaniem:

$$S_{RT}(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.120/$$

gdzie:

- $S_{RT}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (substancje rozpuszczone S_R [mg/dm³]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$S_{RT}(T) = 3204 - 37,657 \cdot T + 0,571 \cdot T^2 \quad /5.121/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$S_{RDT}(D, T) = S_{RD}(D) + S_{RT}(T) - C_D \quad /5.122/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$S_{R_{D,T}}(D, T) = -95,865 \cdot D + 11,1 \cdot D^2 - 37,657 \cdot T + 0,571 \cdot T^2 + 3351,33 \quad /5.123/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.123/ wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.74 łącznie z oceną dokładności równania /5.123/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Tab. 5.75. Wyniki analizy statystycznej

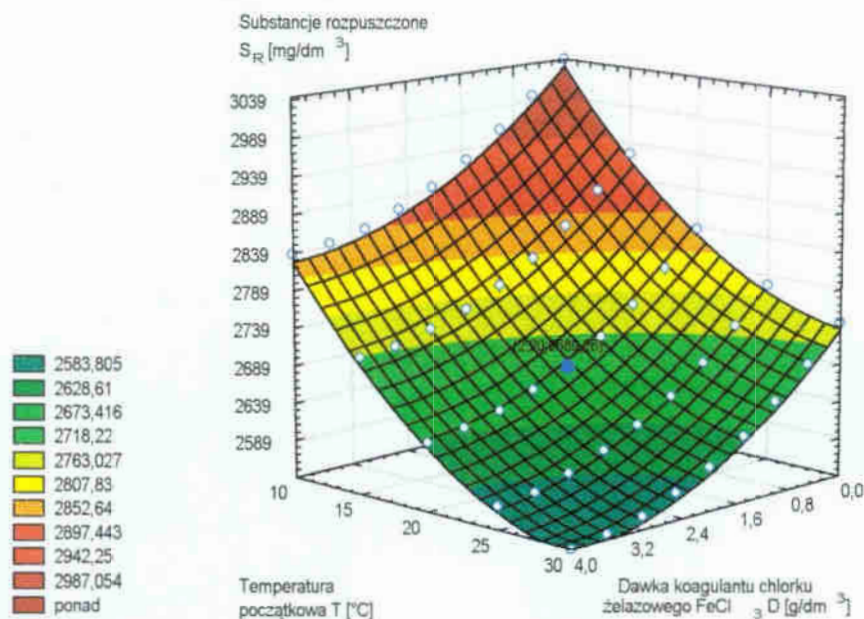
Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		SUBSTANCJE ROZPU SZCZONE		
[g/dm ³]	[°C]	[mg/dm ³]		
0,50	10,00	2960,00	2986,70	26,70
1,00	15,00	2830,00	2830,19	0,19
1,50	25,00	2650,00	2647,96	2,04
2,50	30,00	2560,00	2565,23	5,23
3,00	25,00	2585,00	2579,09	5,91
3,50	15,00	2720,00	2715,40	4,60
4,00	10,00	2825,00	2826,00	1,00
d_{sr}		6,5243		
$\sum d^2$		801,5287		
Wariancja S^2		71,9376		
Odchylenie standardowe S		8,4816		
Test t ⁰ -Studenta		1,884		

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.123/ a wynikiem określonym z badań. Zatem dla wyżej

określonych warunków równanie /5.123/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji chlorkiem żelazowym FeCl_3 .

Równanie /5.123/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki FeCl_3 $D \in (0 \div 4)$ g/dm^3 oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30)$ $^\circ\text{C}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.63 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.123/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu FeCl_3 D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^\circ\text{C}$].



Rys. 5.63. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu FeCl_3 D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków T [$^\circ\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i chlorku żelazowego zawarta w tabelicy 5.76 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [92].

Tab. 5.76. Ocena interakcji chlorku żelazowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika substancji rozpuszczonych

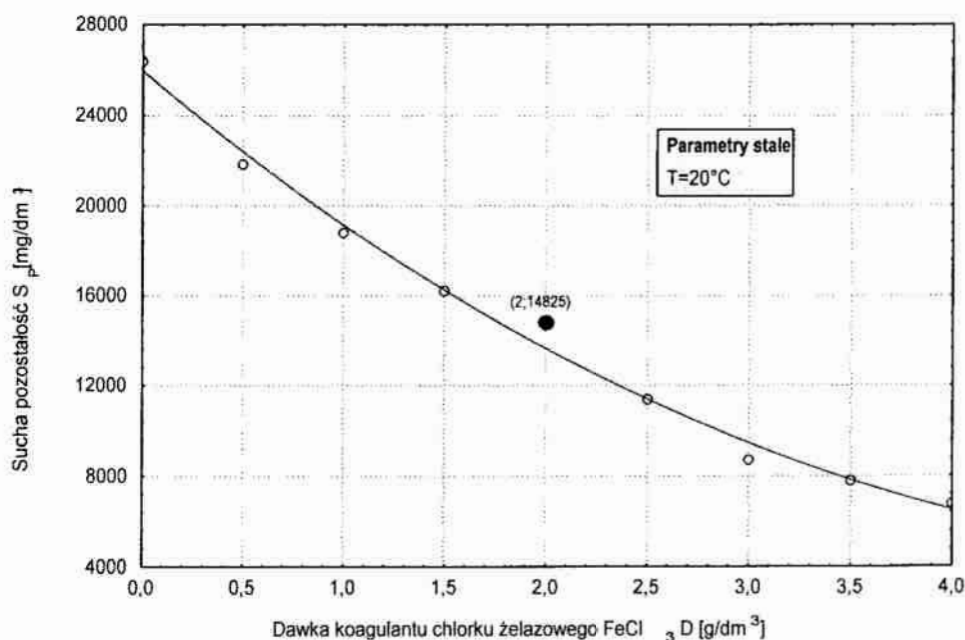
BADANE CZYNNIK	FeCl ₃		Ca(OH) ₂		WEJŚCIE				WYJŚCIE				
	g/dm ³		g/dm ³		Substancje rozpuszczone S _K				Suma		wyników dla kombinacji		
	x ₁	x ₂	FeCl ₃	Ca(OH) ₂	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	mg/dm ³		II		
Poziom podstawow	0,7	0,2											
Przedział zmian	0,3	0,1											
Poziom niższy	0,4	0,1											
Poziom wyższy	1	0,3											
SYMBOLE	x ₁	x ₂											
Pomiar I	-	-	0,4	0,1	2810	2800	2805	2810	11225	22155	Suma	43490	
Pomiar II	+	-	1	0,1	2730	2735	2725	2740	10930	21335	A	-660	
Pomiar III	-	+	0,4	0,3	2710	2705	2715	2720	10850	-295	B	-820	
Pomiar IV	+	+	1	0,3	2610	2640	2615	2620	10485	-365	AB	-70	
			Sum		10860	10880	10860	10890	43490	Poprawka		118211256	
ŹRÓDŁO ZMIENNOŚCI	v			nS ²	V					F ⁰	F _{0,05}	F _{0,01}	
Między blokami	k-1	3	nS ² _b	168,75	V _b	56,25			+	-	-		
Efekt A	t-1	1	nS ² _A	27225,00	V _A	27225,00			366,39	5,12	10,56		
Efekt B	t-1	1	nS ² _B	42025,00	V _B	42025,00			565,57	5,12	10,56		
Interakcja AB	(t-1) ²	1	nS ² _{AB}	306,25	V _{AB}	306,25			4,12	5,12	10,56		
Reszta (błąd eksp.)	(k-1)(t-1)	9	nS ² _e	668,75	V _e	74,31			-	-	-		
Sum	n-1	15	nS ² _y	70393,75		-			-	-	-		

4.2.6. Sucha pozostałość S_P

Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego $FeCl_3$ na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_P w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.77 i przedstawiono na wykresie 5.64.

Tab. 5.77. Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego $FeCl_3$ [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_P [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($T = const = 20^\circ C$)

Lp	DAWKA $FeCl_3$	SUCHA POZOSTAŁOŚĆ
	D [g/dm^3]	S_P [mg/dm^3]
1	0,00	26350
2	0,50	21820
3	1,00	18780
4	1,50	16170
5	2,00	14825
6	2,50	11370
7	3,00	8670
8	3,50	7742
9	4,00	6740



Rys. 5.64. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $FeCl_3$ D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_P [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $FeCl_3$ w przedziale od $0,00 g/dm^3$ do $4,00 g/dm^3$ wartość wskaźnika suchej pozostałości S_P obniża się z około $26350 mg/dm^3$ do $6740 mg/dm^3$.

Podczas koagulacji chlorkiem żelazowym, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wynosiła $20^\circ C$ (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji), natomiast odczyn pH miał wartość 3,39. Przyjęta war-

tość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu FeCl_3 odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. wskaźnika suchej pozostałości S_P jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której to ilość wskaźnika suchej pozostałości S_P wynosiła 14825 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 43,7 %, a więc dużo mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem dla którego odnotowano obniżkę wskaźnika suchej pozostałości o około 84,6 % oraz nieco więcej w porównaniu z siarczanem glinowym, ponieważ badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o 40,9 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.124 został aproksymowany wielomianem:

$$S_{PD}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.124/$$

gdzie:

- $S_{PD}(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (sucha pozostałość S_P [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu FeCl_3 [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$S_{RP}(D) = 25957,6 - 7522,69 \cdot D + 700,886 \cdot D^2 - 9,185 \cdot D^3 \quad /5.125/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = S_{PD}(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_D = 13642,28$$

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_P w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.78 i przedstawiono na wykresie 5.65.

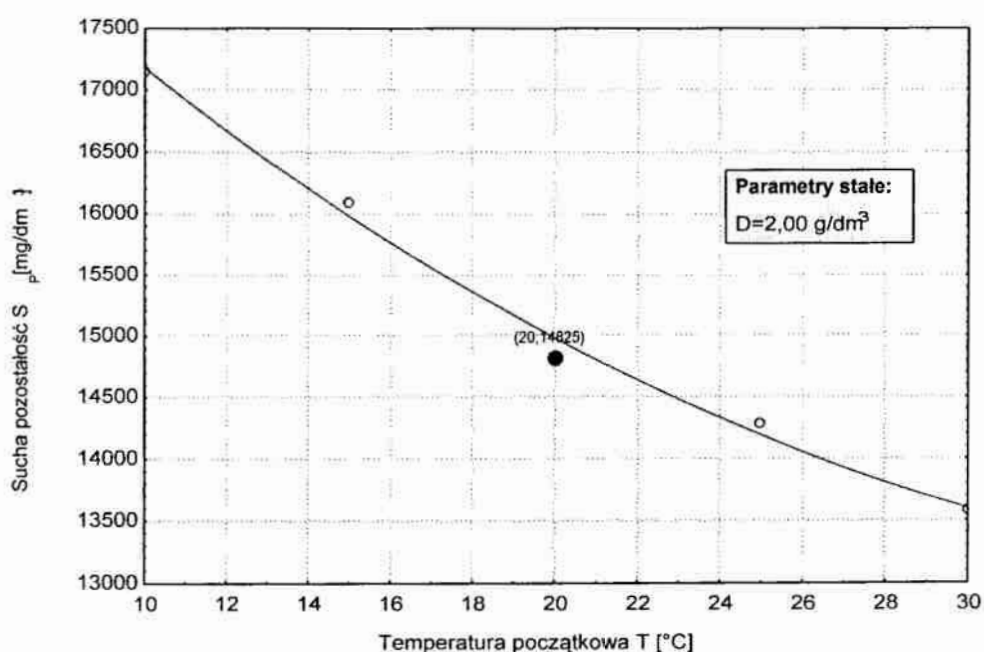
Z przebiegu wykresu na rysunku 5.65 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość wskaźnika suchej pozostałości S_P w cieczy nadosadowej maleje z około 17144 mg/dm^3 do około 13575 mg/dm^3 .

Można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu chlorku żelazowego w ilości $2,00 \text{ g/dm}^3$, dla zmiany temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C , dla której to zmiany temperatury początkowej ścieków następuje wzrost rozpuszczalności chlorku żelazowego i prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość wskaźnika suchej pozostałości S_P w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków 20°C wynosi 14825 mg/dm^3 . Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 13,5 %, a więc dużo mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wap-

nia jako koagulantem, gdzie odnotowano obniżkę badanego wskaźnika zmiennego wynikowego aż o 70,8 %, i nieco mniej w porównaniu z siarczanem glinowym, gdzie nastąpiła obniżka wskaźnika suchej pozostalości o 18,4 % [19, 54, 59].

Tab. 5.78. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostalości S_P [mg/dm³] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	SUCHA POZOSTAŁOŚĆ
	T [°C]	S_P [mg/dm ³]
1	10	17144
2	15	16091
3	20	14825
4	25	14284
5	30	13575



Rys. 5.65. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostalości S_P [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Wykres przedstawiony na rysunku 5.65 został aproksymowany równaniem:

$$S_{PT}(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.126/$$

gdzie:

- $S_{PT}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (sucha pozostalość S_P [mg/dm³]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$S_{PT}(T) = 20174,8 - 340,386 \cdot T + 4,037 \cdot T^2 \quad /5.127/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$S_{PDT}(D, T) = S_{PD}(D) + S_{PT}(T) - C_D \quad /5.128/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$S_{PDT}(D, T) = -7522,69 \cdot D + 700,886 \cdot D^2 - 9,185 \cdot D^3 - \\ - 340,386 \cdot T + 4,037 \cdot T^2 + 32490,12 \quad /5.129/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.129/ wartość wskaźnika suchej pozostalości S_P i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika suchej pozostalości S_P otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.129 łącznie z oceną dokładności równania /5.129/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

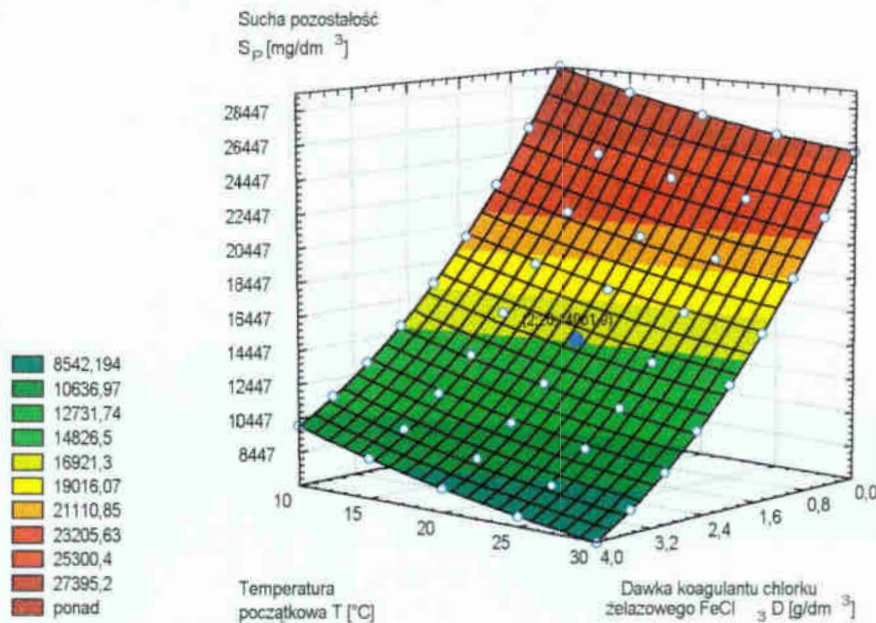
Tab. 5.79. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		SUCHA POZOSTAŁOŚĆ		
[g/dm ³]	[°C]	[mg/dm ³]		
0,50	10,00	25740,00	25902,69	162,69
1,00	15,00	21580,00	21461,67	118,33
1,50	25,00	16800,00	16765,55	34,45
2,50	30,00	11310,00	11342,14	32,14
3,00	25,00	9985,00	9995,50	10,50
3,50	15,00	10150,00	10155,29	5,29
4,00	10,00	10045,00	10025,54	19,46
d_{sr}		54,6943		
$\sum d^2$		43206,7328		
Wariancja S^2		3180,9239		
Odchylenie standardowe S		56,3997		
Test t^0 -Studenta		2,375		

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.129/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.129/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji chlorkiem żelazowym FeCl_3 .

Równanie /5.129/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki FeCl_3 $D \in (0 \div 4) \text{ g/dm}^3$ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30) \text{ }^\circ\text{C}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.



Rys. 5.66. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu FeCl_3 D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków T [$^\circ\text{C}$] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_p [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Na rysunku 5.66 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.129/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu FeCl_3 D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [$^\circ\text{C}$].

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i chlorku żelazowego zawarta w tabelicy 5.80 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [92].

Tab. 5.80. Ocena interakcji chlorku żelazowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika suchej pozostałości

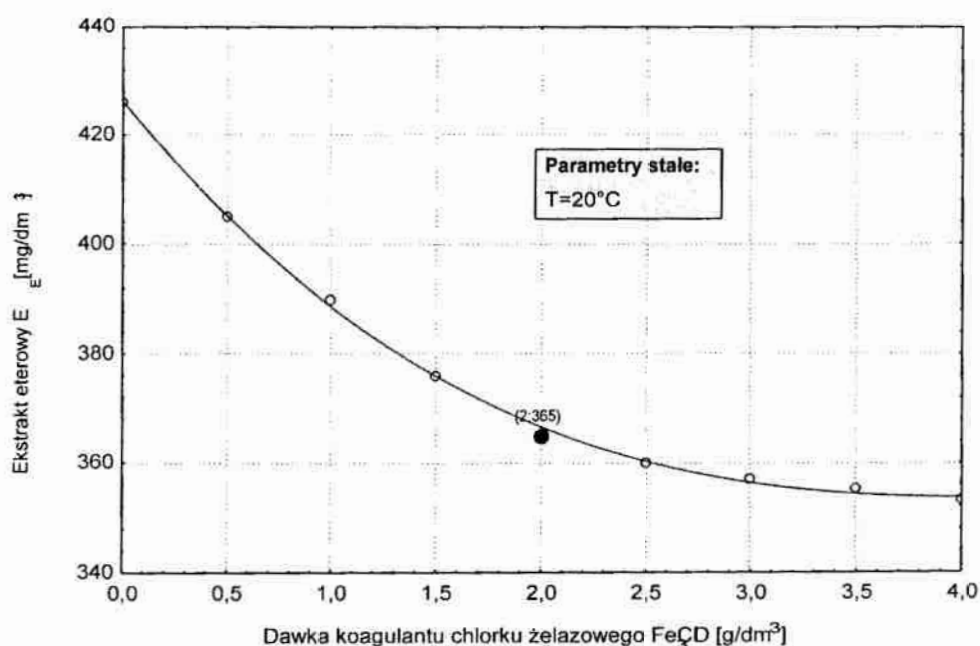
BADANE CZYNNIK	FeCl ₃		Ca(OH) ₂		WEJŚCIE				WYJŚCIE				
	g/dm ³		g/dm ³		Sucha pozostałość Sp				Suma wyników dla kombinacji		II		
	x ₁	x ₂	FeCl ₃	Ca(OH) ₂	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	V		F ⁰	F _{0,05}	F _{0,01}
Poziom podstawow	0,7	0,2											
Przebież zmian	0,3	0,1											
Poziom niższy	0,4	0,1											
Poziom wyższy	1	0,3											
SYMBOL													
Pomiar I	-	-	0,4	0,1	21260	20900	20955	21060	84175	156605	Suma	286940	
Pomiar II	+	-	1	0,1	18230	17935	18175	18090	72430	130335	A	-21610	
Pomiar III	-	+	0,4	0,3	17610	17255	17565	17670	70100	-11745	B	-26270	
Pomiar IV	+	+	1	0,3	15110	15490	14865	14770	60235	-9865	AB	1880	
			Sum		72210	71580	71560	71590	286940	Poprawka		5145910225	
ZRÓDŁO ZMIENNOŚCI					nS ²				V		F ⁰	F _{0,05}	F _{0,01}
Między blokami	k-1		3	nS ² _{bt}	75325,00		V _{bt}	25108,33		+	-	-	-
Efekt A	t-1		1	nS ² _A	29187006,25		V _A	29187006,25		568,41	5,12	10,56	
Efekt B	t-1		1	nS ² _B	43132056,25		V _B	43132056,25		839,98	5,12	10,56	
Interakcja AB	(t-1) ²		1	nS ² _{AB}	220900,00		V _{AB}	220900,00		4,30	5,12	10,56	
Reszta (błąd eksp.)	(k-1)(t-1)		9	nS ² _e	462137,50		V _e	51348,61		-	-	-	
Sum	n-1		15	nS ² _y	73077425,00			-		-	-	-	

4.2.7. Ekstrakt eterowy E_E

Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego $FeCl_3$ na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.81 i przedstawiono na wykresie 5.67.

Tab. 5.81. Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego $FeCl_3$ [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($T = const = 20^\circ C$)

Lp	DAWKA $FeCl_3$	EKSTRAKT ETEROWY
	D [g/dm^3]	E_E [mg/dm^3]
1	0,00	426
2	0,50	405
3	1,00	390
4	1,50	376
5	2,00	365
6	2,50	360
7	3,00	357
8	3,50	355
9	4,00	353



Rys. 5.67. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu $FeCl_3$ D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu $FeCl_3$ w przedziale od $0,00 g/dm^3$ do $4,00 g/dm^3$ wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E obniża się z około $426 mg/dm^3$ do $353 mg/dm^3$.

Podczas koagulacji chlorkiem żelazowym przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu wynoszącej $20^\circ C$ (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji), odczyn pH miał wartość $3,39$. Przyjęta wartość

wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu FeCl_3 odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. wskaźnika ekstraktu eterowego E_E jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której to ilość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E wynosiła 365 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 14,3 %, a więc dużo mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem dla którego odnotowano obniżkę wskaźnika ekstraktu eterowego o około 24,9 % oraz nieco więcej w porównaniu z siarczanem glinowym ponieważ badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się tylko o 6,1 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.67 został aproksymowany wielomianem:

$$E_{ED}(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.130/$$

gdzie:

- $E_{ED}(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (ekstrakt eterowy E_E [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu FeCl_3 [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$E_{ED}(D) = 426,242 - 46,773 \cdot D + 9,818 \cdot D^2 - 0,667 \cdot D^3 \quad /5.131/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = E_{ED}(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_D = 366,632$$

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.82 i przedstawiono na wykresie nr 5.68.

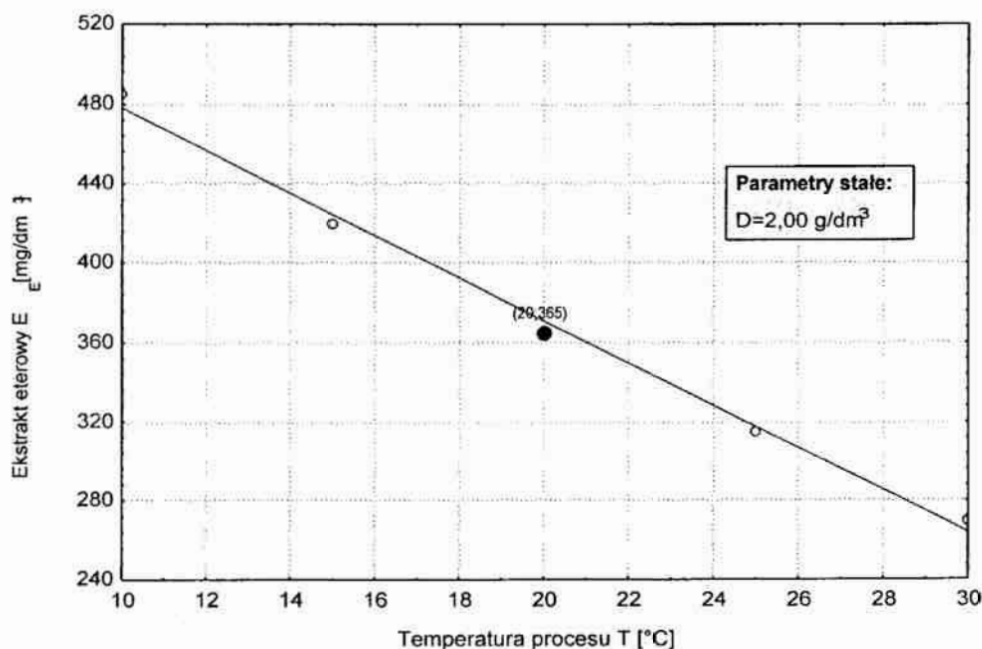
Z przebiegu wykresu na rysunku 5.68 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków z wartości 10°C do wartości 30°C wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w cieczy nadosadowej maleje z około 485 mg/dm^3 do około 270 mg/dm^3 .

Można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu chlorku żelazowego w ilości $2,00 \text{ g/dm}^3$, dla zmiany temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C , dla której to zmiany temperatury początkowej ścieków następuje wzrost rozpuszczalności chlorku żelazowego i prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu 20°C wynosi 365 mg/dm^3 . Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 24,7 %, a więc nieco więcej w porównaniu z wo-

dotlenkiem wapnia jako koagulantem, gdzie odnotowano obniżkę badanego wskaźnika zmiennego wynikowego o 23,8 %, oraz nieco więcej w porównaniu z siarczanem glinowym, gdzie nastąpiła obniżka wskaźnika ekstraktu eterowego o 21,9 % [19, 54, 59].

Tab. 5.82. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm³] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	EKSTRAKT ETEROWY
	T [°C]	E_E [mg/dm ³]
1	10	485
2	15	420
3	20	365
4	25	315
5	30	270



Rys. 5.68. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Wykres przedstawiony na rysunku 5.68 został aproksymowany równaniem:

$$E_{ET}(T) = a_0 + a_1 \cdot T \quad /5.132/$$

gdzie:

- $E_{ET}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (ekstrakt eterowy E_E [mg/dm³]),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model liniowy,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$E_{ET}(T) = 585 - 10,7 \cdot T \quad /5.133/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$E_{EDT}(D, T) = E_{ED}(D) + E_{ET}(T) - C_D \quad /5.134/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$E_{ED,T}(D, T) = -46,773 \cdot D + 9,818 \cdot D^2 - 0,667 \cdot D^3 - 10,7 \cdot T + 644,61 \quad /5.135/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.135/ wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.83 łącznie z oceną dokładności równania /5.135/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Tab. 5.83. Wyniki analizy statystycznej

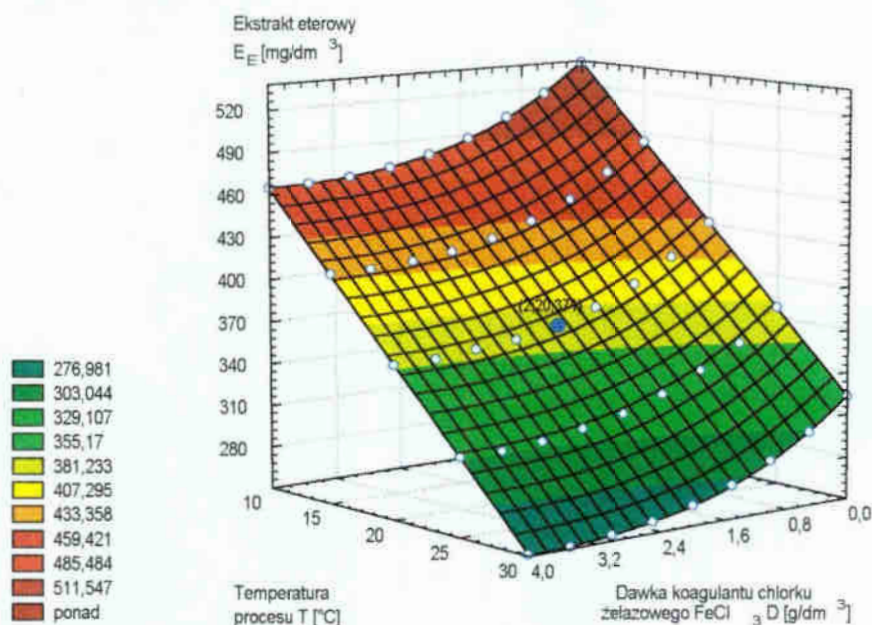
Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		EKSTRAKT ETEROWY		
[g/dm ³]	[°C]	[mg/dm ³]		
0,50	10,00	517,00	516,59	0,41
1,00	15,00	451,00	446,49	4,51
1,50	25,00	327,00	326,79	0,21
2,50	30,00	257,00	257,62	0,62
3,00	25,00	308,00	307,14	0,86
3,50	15,00	413,00	412,08	0,92
4,00	10,00	467,00	464,92	2,08
d_{sr}		1,3729		
$\sum d^2$		26,8491		
Wariancja S^2		1,9507		
Odchylenie standardowe S		1,3967		
Test t^0 -Studenta		2,408		

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.135/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.135/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji chlorkiem żelazowym FeCl_3 .

Równanie /5.135/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki FeCl_3 $D \in (0 \div 4) \text{ g/dm}^3$ oraz temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T \in (10 \div 30) \text{ }^\circ\text{C}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.69 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.135/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu FeCl_3 $D [\text{g/dm}^3]$ i temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T [^\circ\text{C}]$.



Rys. 5.69. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu FeCl_3 $D [\text{g/dm}^3]$ i temperatury początkowej ścieków $T [^\circ\text{C}]$ na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego $E_E [\text{mg/dm}^3]$ w cieczy nadosadowej

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i chlorku żelazowego zawarta w tabelicy 5.84 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [92].

Tab. 5.80. Ocena interakcji chlorku żelazowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika ekstraktu eterowego

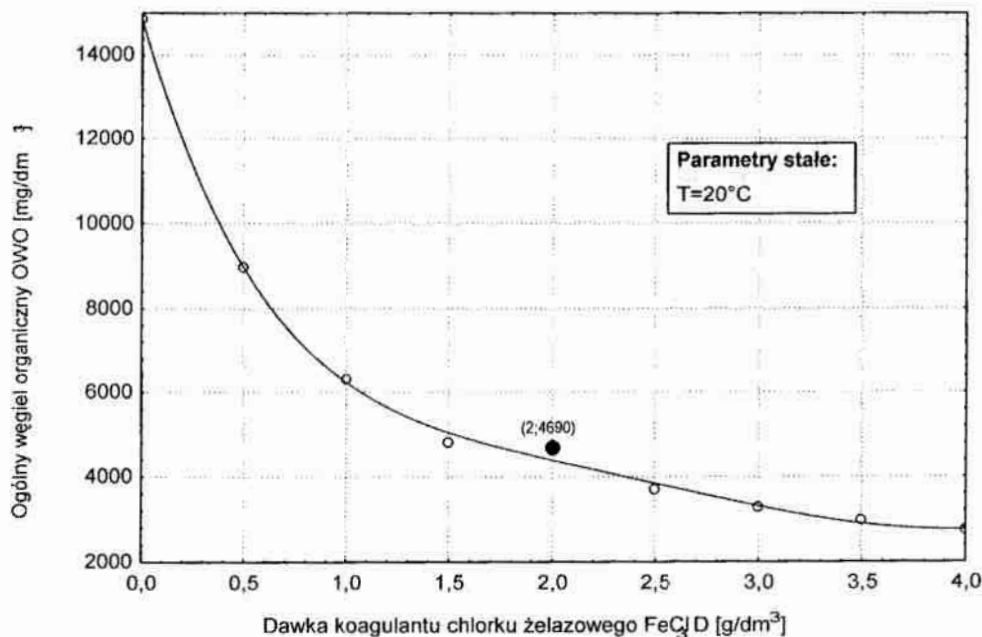
BADANE CZYNNIK	FeCl ₃		Ca(OH) ₂		WEJŚCIE				WYJŚCIE					
	g/dm ³		g/dm ³		FeCl ₃ g/dm ³	Ca(OH) ₂ g/dm ³	Ekstrakt eterowy EE mg/dm ³				Suma wyników dla kombinacji	I	II	
	x ₁	x ₂	Blok 1	Blok 2			Blok 3	Blok 4	F ⁰	F _{0,05}				F _{0,01}
Poziom podstawow	0,7	0,2												
Przedział zmian	0,3	0,1												
Poziom niższy	0,4	0,1												
Poziom wyższy	1	0,3												
SYMBOL	x ₁	x ₂												
	Pomiar I	-	-		0,4	0,1	402	400	403	399	1604	3149	Suma	6082
	Pomiar II	+	-		1	0,1	385	389	384	387	1545	2933	A	-146
	Pomiar III	-	+		0,4	0,3	379	380	376	375	1510	-59	B	-216
Pomiar IV	+	+		1	0,3	355	351	355	362	1423	-87	AB	-28	
					Sum		1521	1520	1518	1523	6082	Poprawka	2311920	
ŹRÓDŁO ZMIENNOŚCI					y	nS ²				V				
Między blokami					k-1	3	nS ² _b	3,25	V _b	1,08	F ⁰	+	F _{0,05}	-
Efekt A					t-1	1	nS ² _A	1332,25	V _A	1332,25	F ⁰	118,42	F _{0,05}	5,12
Efekt B					t-1	1	nS ² _B	2916,00	V _B	2916,00	F ⁰	259,20	F _{0,05}	5,12
Interakcja AB					(t-1) ²	1	nS ² _{AB}	49,00	V _{AB}	49,00	F ⁰	4,36	F _{0,05}	5,12
Reszta (błąd eksp.)					(k-1)(t-1)	9	nS ² _e	101,25	V _e	11,25	F ⁰	-	F _{0,05}	-
Sum					n-1	15	nS ² _y	4401,75		-	F ⁰	-	F _{0,05}	-

4.2.8. Ogólny węgiel organiczny OWO

Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego FeCl_3 na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.81 i przedstawiono na wykresie 5.70.

Tab. 5.81. Wyniki badań wpływu zmian dawki chlorku żelazowego FeCl_3 [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej ($T = \text{const} = 20^\circ\text{C}$)

Lp	DAWKA FeCl_3	OGÓLNY WĘGIEL ORGANICZNY
	D [g/dm^3]	OWO [mg/dm^3]
1	0,00	14830
2	0,50	8960
3	1,00	6300
4	1,50	4800
5	2,00	4690
6	2,50	3700
7	3,00	3258
8	3,50	2950
9	4,00	2740



Rys. 5.70. Wykres wpływu zmian dawki koagulantu FeCl_3 D [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3] w cieczy nadosadowej

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu FeCl_3 w przedziale od $0,00 \text{ g}/\text{dm}^3$ do $4,00 \text{ g}/\text{dm}^3$ wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO obniża się z około $14830 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do $2740 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Podczas koagulacji chlorkiem żelazowym przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu wynoszącej 20°C (wartość ta stanowiła jednocze-

śnie centralny punkt aproksymacji), odczyn pH miał wartość 3,39. Przyjęta wartość wobec punktu centralnego aproksymacji, dozowanego koagulantu FeCl_3 odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. ogólnego węgla organicznego OWO jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to $2,00 \text{ g/dm}^3$, przy której to ilość węgla organicznego OWO wynosiła 4690 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 68,4 %, a więc nieco mniej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem dla którego odnotowano obniżkę wskaźnika węgla organicznego aż o około 90,6 % oraz nieco więcej w porównaniu z siarczanem glinowym ponieważ badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się tylko o 48,5 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.70 został aproksymowany wielomianem:

$$\text{OWO}_D(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 + a_4 \cdot D^4 + a_5 \cdot D^5 \quad /5.136/$$

gdzie:

- $\text{OWO}_D(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (ogólny węgiel organiczny OWO [mg/dm^3]),
- $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$ - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu piątego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka koagulantu FeCl_3 [g/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$\text{OWO}_D(D) = 14837,54 - 16484,13 \cdot D + 11236,85 \cdot D^2 - 3993,343 \cdot D^3 + 683,674 \cdot D^4 - 44,287 \cdot D^5 \quad /5.137/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_D = \text{OWO}_D(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_D = 4387,536$$

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji zawarto w tabeli 5.82 i przedstawiono na wykresie 5.71.

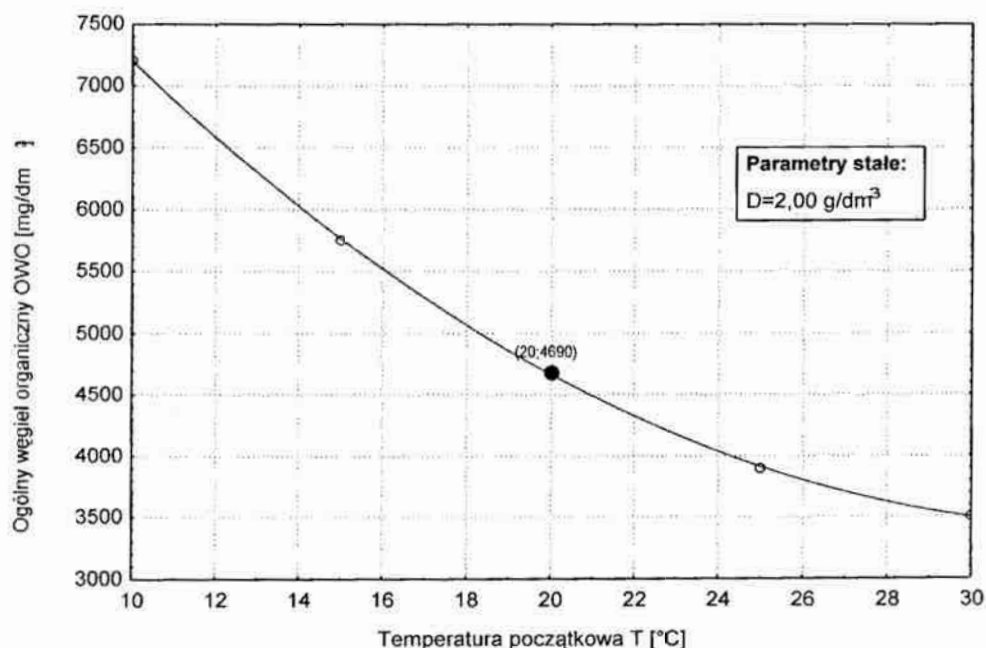
Z przebiegu wykresu na rysunku 5.71 możemy stwierdzić, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu z wartości 10°C do wartości 30°C wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w cieczy nadosadowej maleje z około 7200 mg/dm^3 do około 3500 mg/dm^3 .

Można przyjąć za słuszne stosowanie, jak się wydaje quasi optymalnej dawki (która stanowi jednocześnie przyjętą wartość wobec punktu centralnego aproksymacji) koagulantu chorku żelazowego w ilości $2,00 \text{ g/dm}^3$, dla zmiany temperatury początkowej ścieków w badanym przedziale tj. od 10°C do 30°C , dla której to zmiany temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu nastę-

puje wzrost rozpuszczalności chlorku żelazowego i prędkości reakcji zachodzących podczas prowadzenia procesu koagulacji. Wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w centralnym punkcie aproksymacji, tj. przy temperaturze początkowej ścieków nadanych do 20°C wynosi 4690 mg/dm³. Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o około 34,9 %, a więc nieco więcej w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia jako koagulantem, gdzie odnotowano obniżkę badanego wskaźnika zmiennego wynikowego o 22,2 %, i nieco więcej w porównaniu z siarczanem glinowym, gdzie nastąpiła obniżka wskaźnika węgla organicznego o 24,0 % [19, 54, 59].

Tab. 5.82. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm³] w cieczy nadosadowej ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	TEMPERATURA	OGÓLNY WĘGIEL ORGANICZNY
	T [°C]	OWO [mg/dm ³]
1	10	7200
2	15	5750
3	20	4690
4	25	3900
5	30	3500



Rys. 5.71. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Wykres przedstawiony na rysunku 5.71 został aproksymowany równaniem:

$$\text{OWO}_T(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad /5.138/$$

gdzie:

- $\text{OWO}_T(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (ogólny węgiel organiczny OWO [mg/dm³]),

- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [$^{\circ}\text{C}$]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$\text{OWO}_T(T) = 11078 - 455,857 \cdot T + 6,771 \cdot T^2 \quad /5.139/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$\text{OWO}_{D,T}(D, T) = \text{OWO}_D(D) + \text{OWO}_T(T) - C_D \quad /5.140/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$\begin{aligned} \text{OWO}_{D,T}(D, T) = & -16484,13 \cdot D + 11236,85 \cdot D^2 - 3993,843 \cdot D^3 + \\ & + 683,674 \cdot D^4 - 44,287 \cdot D^5 - 455,857 \cdot T + 6,771 \cdot T^2 + 21528 \end{aligned} \quad /5.141/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.141/ wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tablicy 5.83 łącznie z oceną dokładności równania /5.141/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.141/ a wynikiem określonym z badań.

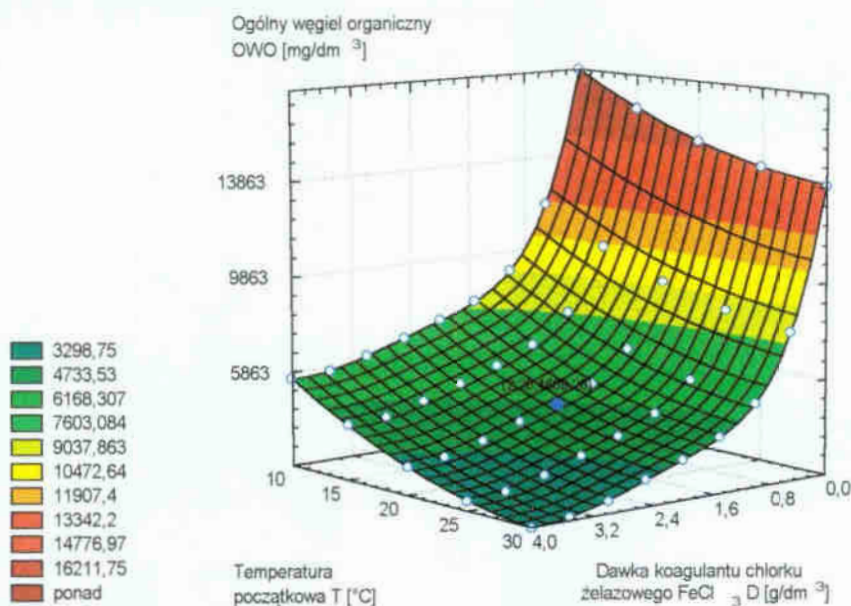
Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.141/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu koagulacji chlorkiem żelazowym FeCl_3 .

Równanie /8.6/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla dawki FeCl_3 $D \in (0 \div 4)$ g/dm^3 oraz temperatury początkowej ścieków procesu $T \in (10 \div 30)$ $^{\circ}\text{C}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 8.3 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /8.6/ dla zmiennych wartości dawki koagulantu FeCl_3 D [g/dm^3] i temperatury początkowej ścieków procesu T [$^{\circ}\text{C}$].

Tab. 5.83. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
D	T	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		OGÓLNY WĘGIEL ORGANICZNY		
[g/dm ³]	[°C]	[mg/dm ³]		
0,50	10,00	11780,00	11755,79	24,21
1,00	15,00	7613,00	7611,88	1,12
1,50	25,00	4565,00	4565,74	0,74
2,50	30,00	2940,00	2943,49	3,49
3,00	25,00	2835,00	2824,80	10,20
3,50	15,00	4270,00	4268,03	1,97
4,00	10,00	5569,00	5564,31	4,69
d_{sr}		6,6314		
Σd²		730,0232		
Wariancja S²		60,3136		
Odchylenie standardowe S		7,7662		
Test t⁰-Studenta		2,092		



Rys. 5.72. Wykres przestrzenny wpływu zmian dawki koagulantu FeCl₃ D [g/dm³] i temperatury początkowej ścieków T [°C] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm³] w cieczy nadosadowej

Analiza wyników badań jednoczesnego dawkowania wodorotlenku wapnia i chlorku żelazowego zawarta w tablicy 5.84 wskazuje, że interakcja nie jest znacząca, a zatem pomijalna przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie [92].

Tab. 5.84. Ocena interakcji chlorku żelazowego i wodorotlenku wapnia metodą Yatesa dla wskaźnika ogólnego węgla organicznego

BADANE CZYNNIK	FeCl ₃		Ca(OH) ₂		WEJŚCIE				WEJŚCIE				WYJŚCIE							
	g/dm ³		g/dm ³		g/dm ³		g/dm ³		Węgiel organiczny Omo mg/dm ³				Suma wyników dla kombinacji		I		II			
	x ₁	x ₂	FeCl ₃	Ca(OH) ₂	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	Blok 1	Blok 2	Blok 3	Blok 4	Suma	F ⁰	F _{0,05}	F _{0,01}
Poziom podstawow	0,7	0,2																		
Przedział zmian	0,3	0,1																		
Poziom niższy	0,4	0,1																		
Poziom wyższy	1	0,3																		
SYMBOLE																				
Pomiar I	-	-	0,4	0,1	8915	8854	8820	8810									58379	Suma	91231	
Pomiar II	+	-	1	0,1	5863	5620	5645	5852									32852	A	-23525	
Pomiar III	-	+	0,4	0,3	5605	5124	5520	5730									-12419	B	-25527	
Pomiar IV	+	+	1	0,3	2950	2658	2405	2860									-11106	AB	1313	
			Sum		23333	22256	22390	23252									Poprawka		520193460	
ZRÓDŁO ZMIENNOŚCI																				
Między blokami			3		nS ² _u	238047,19	V _u	79349,06									F ⁰	F _{0,05}	F _{0,01}	
Efekt A			1		nS ² _A	34589101,56	V _A	34589101,56									1550,01	5,12	10,56	
Efekt B			1		nS ² _B	40726733,06	V _B	40726733,06									1825,05	5,12	10,56	
Interakcja AB			1		nS ² _{AB}	107748,06	V _{AB}	107748,06									4,83	5,12	10,56	
Reszta (błąd eksp.)			9		nS ² _e	200839,06	V _e	22315,45									-	-	-	
Sum			15		nS ² _y	75862468,94		-									-	-	-	

I. BADANIA PROCESU SORPCJI

I.1. Metodyka doświadczalnictwa

W tablicy 5.85 przedstawiono ogólną charakterystykę cieczy nadosadowej po procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$, przy dawce $D=2,00 \text{ g/dm}^3$ i temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu $T=20^\circ\text{C}$.

Tab. 5.85. Charakterystyka cieczy nadosadowej po koagulacji wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$, przy dawce $D=2,00 \text{ g/dm}^3$ i temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu $T=20^\circ\text{C}$.

Lp	WSKAŹNIK	SYMBOL	JEDNOSTKA	WARTOŚĆ	NORMA
1	Odczyn	pH	-	12,3	6,5+9,0
2	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	ChZT _{Cr}	mg O ₂ /dm ³	1604	150
3	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	580	30
4	Zawiesina ogólna	Z _{og}	mg/dm ³	1276	50
5	Substancje rozpuszczone	S _R	mg/dm ³	2780	2000
6	Sucha pozostałość	S _P	mg/dm ³	4056	2050
7	Ekstrakt eterowy	EE	mg/dm ³	320	30
8	Ogólny węgiel organiczny	OWO	mg/dm ³	1400	40

Parametrami zmiennymi niezależnymi w badanym procesie sorpcji na złożu węgla aktywnego ziarnistego były:

- x_1 – wysokość złoża H [m],
- x_2 – wielkość frakcji ziarnowej węgla aktywnego ϕ [mm].

Parametrami zmiennymi zależnymi tzw. wynikowymi były [10, 11, 30, 31, 40, 90, 151, 153]:

- y_1 – odczyn pH [-],
- y_2 – chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr} [mg O₂/dm³],
- y_3 – biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT₅ [mg O₂/dm³],
- y_4 – zawiesina ogólna Z [mg/dm³],
- y_5 – substancje rozpuszczone S_R [mg/dm³],
- y_6 – sucha pozostałość S_P [mg/dm³],
- y_7 – ekstrakt eterowy E_E [mg/dm³],
- y_8 – ogólny węgiel organiczny OWO [mg/dm³],

Pozostałe warunki procesu były jednakowe, tj. minimalna początkowa temperatura cieczy nadosadowej, nadawanej następnie do kolumny sorpcyjnej wynosiła około 20°C .

W doświadczeniu użyto węgla aktywnego ziarnistego o uziarnieniu:

- $1 \div 4 \text{ mm}$ – tj. $2,5 \text{ mm}$, stąd $\pm 1,5 \text{ mm}$,
- $4 \div 8 \text{ mm}$ – tj. 6 mm , stąd $\pm 2 \text{ mm}$,
- $8 \div 20 \text{ mm}$ – tj. 14 mm , stąd $\pm 6 \text{ mm}$

W pierwszej serii badań parametrem niezależnym stałym była wielkość frakcji ziarnowej węgla aktywnego ϕ [mm] wynosząca $2,5 \text{ mm}$ (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Pierwszy rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_1) tj. wysokość złoża H [m] zmieniano w przedziale od $0,00$

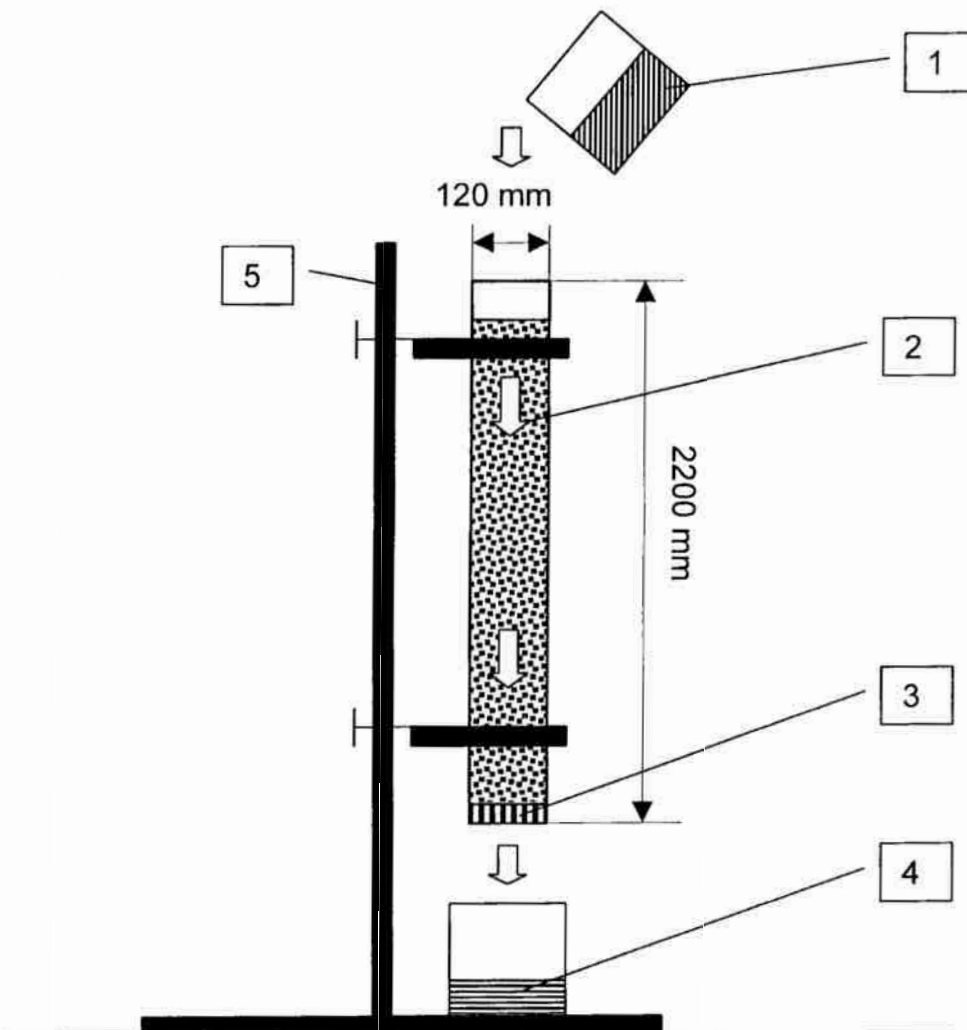
do 2,00 m, ze stopniowaniem co 0,5 m - umożliwiającym w miarę dokładne zaobserwowanie i następnie odzwierciedlenie zmian parametrów zmiennych wynikowych ($y_1 \div y_8$) na wykresach przedstawionych na rysunkach od 5.74 do 5.97.

W drugiej serii badań parametrem niezależnym stałym była wysokość złoża H [m] wynosząca 2,0 m (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Drugi rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_2) tj. frakcję ziarnową węgla aktywnego ϕ [mm] zmieniano w przedziale od 2,5 do 14,0 mm.

Proces sorpcji prowadzony był z wykorzystaniem szklanej kolumny – rysunek 5.73, o średnicy 12 cm, wypełnionej w zależności od etapu prowadzonych badań – węglem aktywnym o różnym uziarnieniu i wysokości złoża.

Nadawę na kolumnę sorpcyjną stanowiła ciecz nadosadowa otrzymana w wyniku koagulacji wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w pierwszym węźle technologicznym, przy stężeniu koagulantu $D=2,00 \text{ g/dm}^3$ i temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu $T=20^\circ\text{C}$ – jako wartości quasi optymalnych – tabela 5.85.

Pomiar badanych wskaźników zmiennych wynikowych wykonano po uzyskaniu eluatu w ilości $5,00 \text{ dm}^3$. Każde doświadczenie wykonano na świeżym wsadzie węgla aktywnego do kolumny sorpcyjnej – zatem wszystkie otrzymane wyniki, ich analizę i opis równaniami należy odnieść do takich właśnie warunków.



Rys. 5.73. Schemat laboratoryjnego układu do badania procesu sorpcji: 1 – nadawa do procesu sorpcji, 2 – szklana kolumna sorpcyjna, 3 – warstwa podtrzymująca złożo sorpcyjne, 4 – eluat, 5 – statyw.

2.2. Opis i analiza wyników

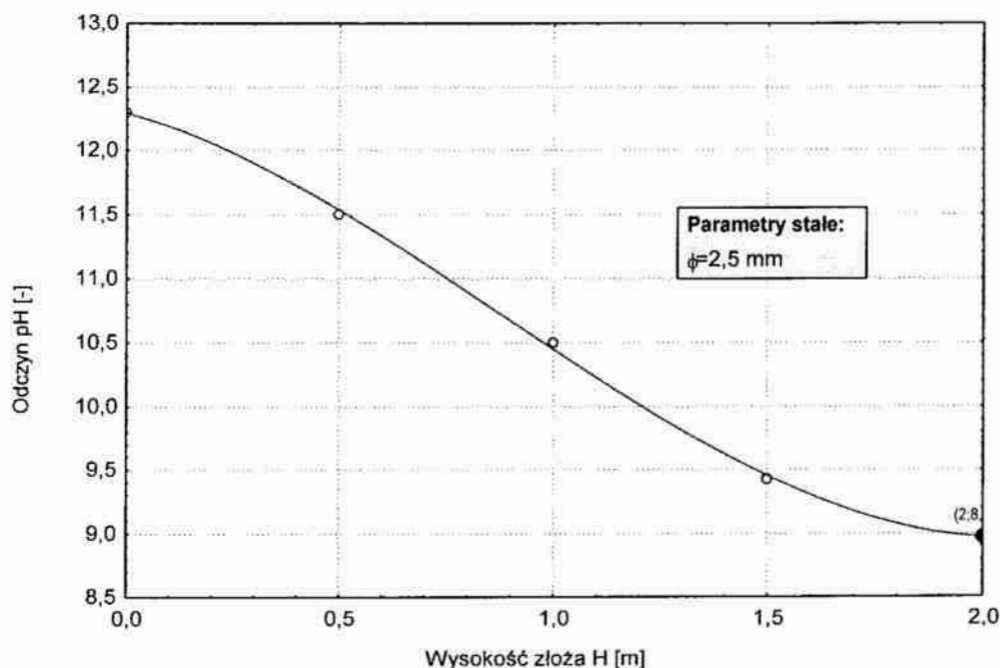
2.2.1. Odczyn pH

Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego na zmianę wartości odczynu pH w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.86 i przedstawiono na wykresie 5.74.

Tab. 5.86. Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego H [m] na zmianę wartości odczynu pH [-] w eluacie ($\phi = \text{const} = 2,5 \text{ mm}$)

Lp	WYSOKOŚĆ ZŁOŻA	ODCZYN
	H [m]	pH [-]
1	0,00	12,30
2	0,50	11,50
3	1,00	10,50
4	1,50	9,00
5	2,00	8,98

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. wysokości złoża H w przedziale od 0,00 m do 4,00 m wartość wskaźnika odczynu pH obniża się od 12,30 do 8,98.



Rys. 5.74. Wykres wpływu zmian wysokości złoża H [m] na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH [-] w eluacie

Skuteczność usuwania ze ścieków związków organicznych zależy od właściwości fizyczno-chemicznych węgla aktywnego, ilości i jakości zanieczyszczeń oraz parametrów przepływu [57, 156, 159]. Według Dębowskiego [29] należy zwrócić uwagę na odpowiednie przygotowanie oczyszczanej wody i ścieków, polegające na usunięciu zawiesin [29], co ma miejsce w badaniach prowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej, podczas koagulacji w pierwszym węzle tech-

nologicznym. W literaturze do opisu adsorpcji w szeregu przypadkach spotyka się rachunek matematyczny, uwzględniający bilansowanie masy w kilku kierunkach obszaru adsorpcyjnego, skomplikowany mechanizm kinetyczny procesu oraz wieloparametrowe równania opisu stanu równowagi układu. Jak pisze Wolborska symulacje komputerowe pozwalają śledzić odpowiedzi układu na zmianę parametrów, ale często nie wytrzymują weryfikacji doświadczalnej. Przyczyną takiego stanu rzeczy według Wolborskiej jest brak wiarygodnych danych na temat danego układu, które muszą być wprowadzone do modelu matematycznego. Przy tak skomplikowanym procesie, jakim jest adsorpcja z roztworów wieloskładnikowych, gdzie występuje konkurencyjne oddziaływanie między poszczególnymi składnikami, powierzchnią węgla oraz polarnymi cząsteczkami wody, przewidywanie parametrów kinetycznych w oparciu o dane dla pojedynczych składników prowadzi często do dużych błędów. Dlatego jak pisze Wolborska, równie ważny, jak prace teoretyczne, jest aspekt praktyczny, czego dotyczy sposób prowadzenia badań w niniejszej pracy doktorskiej. W celu uproszczenia rozwiązania zagadnienia przyjmuje się różne założenia. Bardzo istotne zdaniem Wolborskiej jest określenie dopuszczalnego zakresu i warunków, w których można się nimi posługiwać oraz ich doświadczalna weryfikacja. To w niniejszej pracy uczyniono [29, 66, 72, 159, 166].

Przyjęta wartość wysokości kolumny sorpcyjnej o średnim uziarnieniu węgla aktywnego 2,5 mm, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie największego obniżenia badanego parametru zmiennego wynikowego decydującego o skuteczności procesu [143], tj. odczynu pH jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to 2,00 m. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o wysokości złoża – 2 m i średnim uziarnieniu 2,5 mm miał odczyn pH wynoszący 8,98. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 27,0 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.74 został aproksymowany równaniem:

$$pH_H(H) = a_0 + a_1 \cdot H + a_2 \cdot H^2 + a_3 \cdot H^3 \quad /5.142/$$

gdzie:

- $pH_H(H)$ - wielkość wyjściowa zależna (odczyn pH [-]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- H - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (wysokość złoża [m]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$pH_H(H) = 12,291 - 0,906 \cdot H - 1,497 \cdot H^2 + 0,56 \cdot H^3 \quad /5.143/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_H = pH_H(2,00)$$

przyjmie wartość:

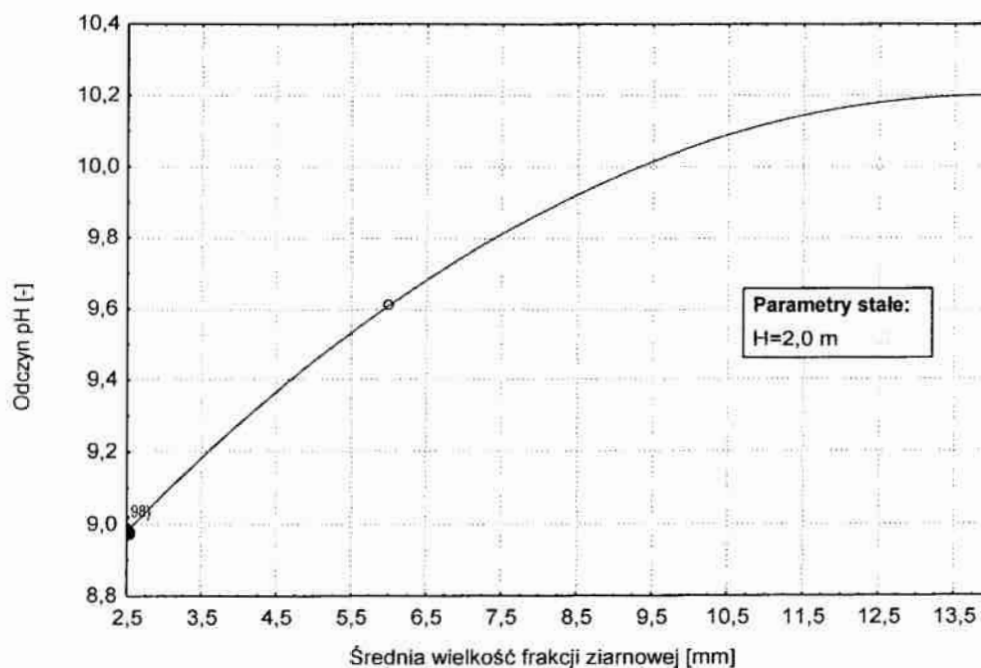
$$C_H = 8,971$$

Wyniki badań wpływu zmian wielkości frakcji ziarnowej złoża sorpcyjnego na zmianę wartości odczynu pH w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.87 i przedstawiono na wykresie 5.75.

Tab. 5.87. Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] złoża sorpcyjnego na zmianę wartości odczynu pH [-] w eluacie ($H = \text{const} = 2 \text{ m}$)

Lp	FRACJA ZIARNOWA	ODCZYN
	ϕ [mm]	pH [-]
1	2,50	8,98
2	6,00	9,61
3	14,00	10,20

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.75 widać, że przy wzroście średniej wielkości frakcji ziarnowej złoża sorpcyjnego z wartości 2,5 mm do wartości 14 mm wartość odczynu w eluacie wzrasta z około 8,98 do około 10,20.



Rys. 5.75. Wykres wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH [-] w eluacie

Przyjęta średnia wartość frakcji ziarnowej węgla aktywnego kolumny o wysokości złoża 2 m, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. odczynu pH jak również chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to 2,5 mm. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o średnim uziarnieniu 2,5 mm i wysokości złoża – 2 m miał odczyn pH wynoszący 8,98. Obniżka badanego wskaźnika zmiennego wynikowego jakim jest odczyn pH, związana jest bezpośrednio ze znacznie dłuższym czasem kontaktu oczyszczanych ścieków na węglu aktywnym o średnim uziarnieniu 2,5 mm.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.75 został aproksymowany równaniem:

$$pH_{\phi}(\phi) = a_0 + a_1 \cdot \phi + a_2 \cdot \phi^2 \quad /5.144/$$

gdzie:

- $pH_{\phi}(\phi)$ - wielkość wyjściowa zależna (odczyn pH [-]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- ϕ - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (średnia wielkość frakcji ziarnowej ϕ [mm]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$pH_{\phi}(\phi) = 8,391 + 0,259 \cdot \phi - 0,009 \cdot \phi^2 \quad /5.145/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$pH_{H,\phi}(H, \phi) = pH_H(H) + pH_{\phi}(\phi) - C_H \quad /5.146/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$pH_{H,\phi}(H, \phi) = -0,906 \cdot H - 1,497 \cdot H^2 + 0,56 \cdot H^3 + \\ + 0,259 \cdot \phi - 0,009 \cdot \phi^2 + 11,711 \quad /5.147/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /1.6/ wartość wskaźnika odczynu pH i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika odczynu pH otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.88 łącznie z oceną dokładności równania /5.147/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.147/ a wynikiem określonym z badań.

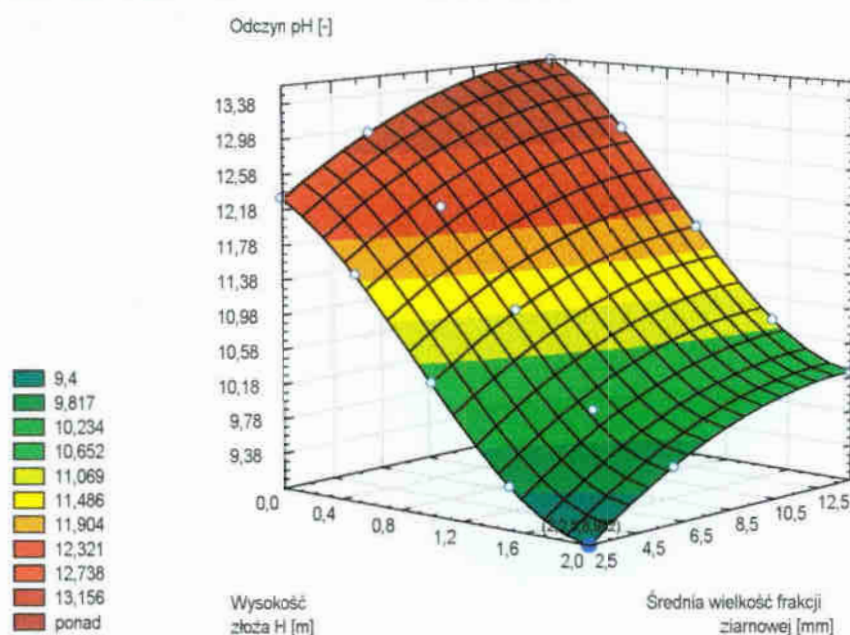
Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.147/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości oczyszczania ścieku przy zastosowaniu sorpcji na złożu węgla aktywnego.

Równanie /5.147/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla wysokości złoża sorpcyjnego $H \in (0 \div 2)$ m oraz średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ

$\in (2,5 \div 14)$ mm. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Tab. 5.88. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
H	ϕ	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		ODCZYN		
[m]	[mm]	[-]		
0,25	2,50	12,03	11,99	0,04
0,50	6,00	12,20	12,18	0,02
1,00	14,00	12,03	11,73	0,30
1,50	2,50	9,58	9,47	0,12
2,00	6,00	10,57	9,62	0,95
0,50	14,00	12,90	12,82	0,08
1,00	2,50	9,95	10,46	0,51
d_{sr}				0,2875
$\sum d^2$				1,2720
Wariancja S^2				0,0990
Odchylenie standardowe S				0,3147
Test t^0 -Studenta				2,238



Rys. 5.76. Wykres przestrzenny wpływu zmian wysokości złoza H [m] i zmiany średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH [-] w eluacie

Na rysunku 5.76 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.147/ dla zmiennych wartości wysokości złoza H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm].

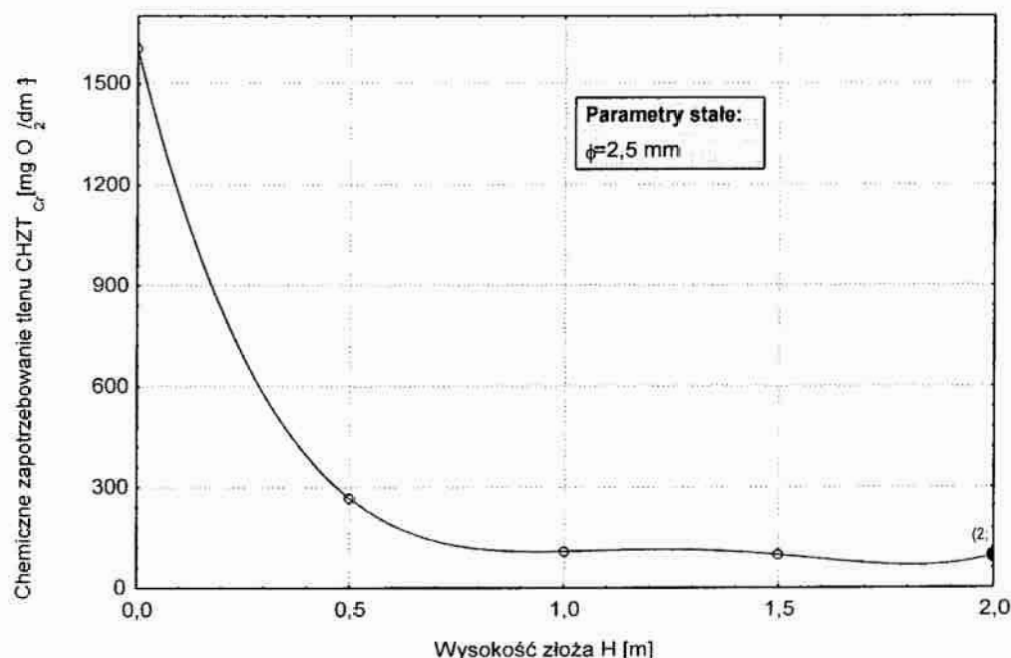
2.2. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$

Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.89 i przedstawiono na wykresie 5.90.

Tab. 5.89. Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego $[g/dm^3]$ na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ $[mg O_2/dm^3]$ w eluacie ($\phi = const = 2,5 mm$)

Lp	WYSOKOŚĆ ZŁOŻA	CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	H [m]	$ChZT_{Cr}$ $[mg O_2/dm^3]$
1	0,00	1604
2	0,50	268
3	1,00	109
4	1,50	98
5	2,00	97

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. wysokości złoża H [m] w przedziale od 0,00 m do 2,00 m wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ obniża się z około 1604 $mg O_2/dm^3$ do 97 $mg O_2/dm^3$. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu jest jednym z najważniejszych - obok biochemicznego zapotrzebowania tlenu oraz ogólnego węgla organicznego, wskaźników umożliwiających oznaczenie ogólnej zawartości materii organicznej [40, 90].



Rys. 5.77. Wykres wpływu zmian wysokości złoża H [m] na zmianę wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ $[mg O_2/dm^3]$ w eluacie

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu jest to stężenie masowe tlenu równoważne ilości dichromianu zużywanego przez substancje rozpuszczone i zawiesinę

podczas działania na wodę tym utleniaczem, w określonych warunkach [51]. Ilość tlenu zużywana w reakcjach utleniania zależy według Zerby i Siepaka jednak od wielu czynników, jak np: samego rodzaju utlenianej substancji, wartości odczynu pH, temperatury, czasu reakcji, stężenia utleniacza oraz obecności katalizatora [40, 152, 163]. Według Obarskiej-Pempkowiak zarówno związki organiczne jak i nieorganiczne są doskonale sorbowane przez węgiel aktywny [90].

Przyjęta wartość wysokości kolumny sorpcyjnej o średnim uziarnieniu węgla aktywnego 2,5 mm, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ jak również odczynu pH oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to 2,00 m. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o wysokości złoża – 2 m i średnim uziarnieniu 2,5 mm miał wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ wynoszącą 97,00 $mg\ O_2/dm^3$. W związku z tym, można stwierdzić, że wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ eluatu osiągnęła wartość normatywną odnośnie ścieków odprowadzanych do gruntu, dla których to norma przewiduje wartość 150 $mg\ O_2/dm^3$ [128].

Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się aż o około 94,0 %. Znaczny spadek wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ związany jest ze wzrostem wysokości kolumny sorpcyjnej, i co się z tym łączy wzrostem czasu kontaktu węgla aktywnego ze ściekiem, który to czas, według Kurbiela [69] jest najważniejszym parametrem służącym do projektowania kolumn (kontaktorów) z ziarnistym węglem aktywnym.

Jak wykazały przeprowadzone w niniejszej pracy badania, otrzymane wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ są wprost proporcjonalne do wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO. Zależność wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ i wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO ma charakter liniowy.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.77 został aproksymowany równaniem:

$$ChZT_{CrH}(H) = a_0 + a_1 \cdot H + a_2 \cdot H^2 + a_3 \cdot H^3 + a_4 \cdot H^4 \quad /5.148/$$

gdzie:

- $ChZT_{CrH}(H)$ - wielkość wyjściowa zależna (chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$ [$mg\ O_2/dm^3$]),
- a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu czwartego stopnia,
- H - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (wysokość złoża H [m]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$ChZT_{CrH}(H) = 1604 - 4980,5 \cdot H + 6045,5 \cdot H^2 - 3154 \cdot H^3 + 594 \cdot H^4 \quad /5.149/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_H = ChZT_{CrH}(2,00)$$

przyjmie wartość:

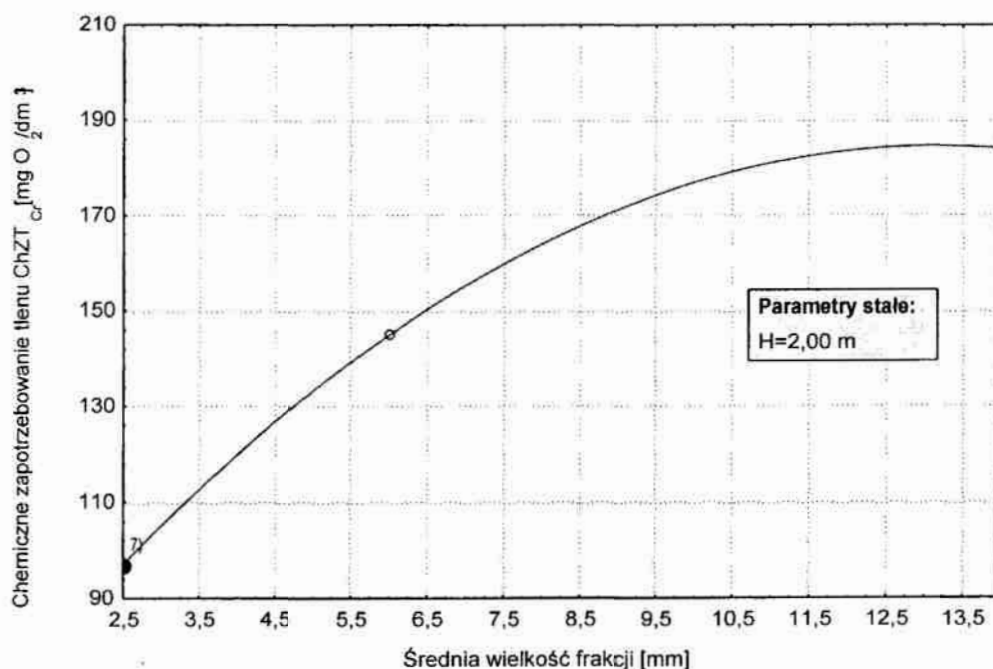
$$C_H = 97,00$$

Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.90 i przedstawiono na wykresie 5.78.

Tab. 5.90. Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ [mg O_2/dm^3] w eluacie ($H = const = 2,0$ m)

Lp	FRACJA ZIARNOWA	CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	ϕ [mm]	$ChZT_{Cr}$ [mg O_2/dm^3]
1	2,50	97
2	6,00	162
3	14,00	184

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.78 widać, że przy wzroście średniej wielkości frakcji ziarnowej z wartości 2,5 mm do wartości 14,00 mm wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ w eluacie wzrasta z około 97 mg O_2/dm^3 do około 184 mg O_2/dm^3 .



Rys. 5.78. Wykres wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ [mg O_2/dm^3] w eluacie

Przyjęta średnia wartość frakcji ziarnowej węgla aktywnego kolumny o wysokości złoża 2 m, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ jak również odczynu pH oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to 2,5 mm. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o średnim uziarnieniu 2,5 mm i wysokości złoża – 2 m miał wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ wynoszącą 97,00 mg O_2/dm^3 , czyli jak wcześniej wspomniano, spełniał wymagania normatywne odnośnie ścieków odprowadzanych do gruntu. Uzyskana obniżka wartości badanego wskaźnika, związana jest, podobnie jak poprzednio z wydłużeniem czasu kontaktu oczyszczanych ście-

ków i węgla aktywnego ziarnistego, którą otrzymano zmniejszając średnią wielkość frakcji ziarnowej.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.78 został aproksymowany równaniem:

$$\text{ChZT}_{\text{Cr}\phi}(\phi) = a_0 + a_1 \cdot \phi + a_2 \cdot \phi^2 \quad /5.150/$$

gdzie:

- $\text{ChZT}_{\text{Cr}\phi}(\phi)$ - wielkość wyjściowa zależna (chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- ϕ - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (średnia wielkość frakcji ziarnowej ϕ [mm]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$\text{ChZT}_{\text{Cr}\phi}(\phi) = 51,185 + 20,248 \cdot \phi - 0,769 \cdot \phi^2 \quad /5.151/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$\text{ChZT}_{\text{CrH}\phi}(\text{H}, \phi) = \text{ChZT}_{\text{CrH}}(\text{H}) + \text{ChZT}_{\text{Cr}\phi}(\phi) - C_{\text{H}} \quad /5.152/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$\begin{aligned} \text{ChZT}_{\text{CrH}\phi}(\text{H}, \phi) = & -4980,5 \cdot \text{H} + 6045,5 \cdot \text{H}^2 - 3154 \cdot \text{H}^3 + 594 \cdot \text{H}^4 + \\ & + 20,248 \cdot \phi - 0,769 \cdot \phi^2 + 1558,185 \end{aligned} \quad /5.153/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.153/ wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.91 łącznie z oceną dokładności równania /5.153/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

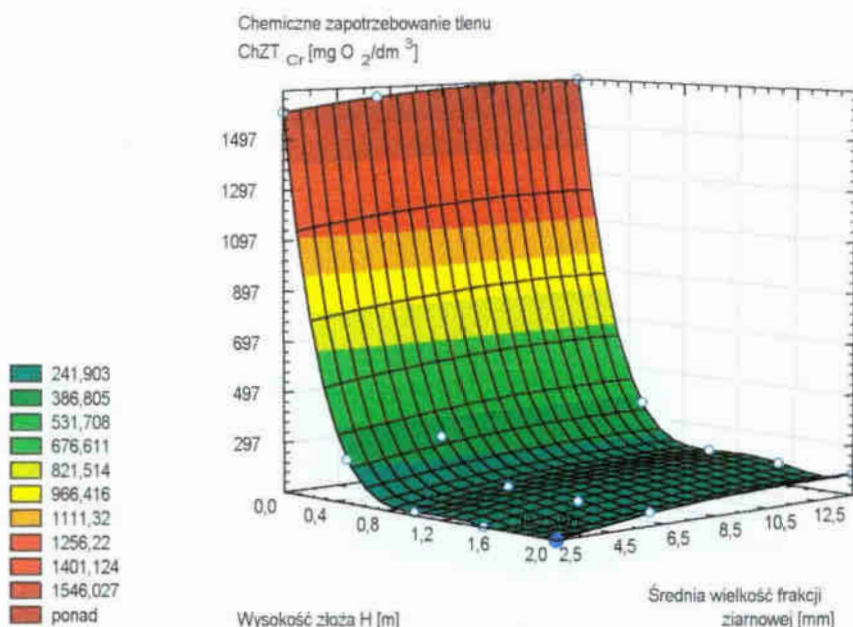
Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.153/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.153/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu sorpcji.

Równanie /5.153/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla wysokości złoża $H \in (0 \div 2)$ m oraz średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu $\phi \in (2,5 \div 14)$ mm. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Tab. 5.91. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
H	ϕ	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU		
[m]	[mm]	[mg O ₂ /dm ³]		
0,25	2,50	720,00	689,76	30,24
0,50	6,00	320,00	315,99	4,01
1,00	14,00	200,00	195,93	4,07
1,50	2,50	100,00	98,00	2,00
2,00	6,00	150,00	144,99	5,01
0,50	14,00	350,00	354,93	4,93
1,00	2,50	100,00	109,00	9,00
d_{sr}		8,4665		
$\sum d^2$		1081,7212		
Wariancja S^2		82,8501		
Odchylenie standardowe S		9,1022		
Test t^0 -Studenta		2,278		



Rys. 5.79. Wykres przestrzenny wpływu zmian wysokości złoża H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ [mg O₂/dm³] w eluacie

Na rysunku 5.79 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.153/ dla zmiennych wartości wysokości złoża H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu ϕ [mm].

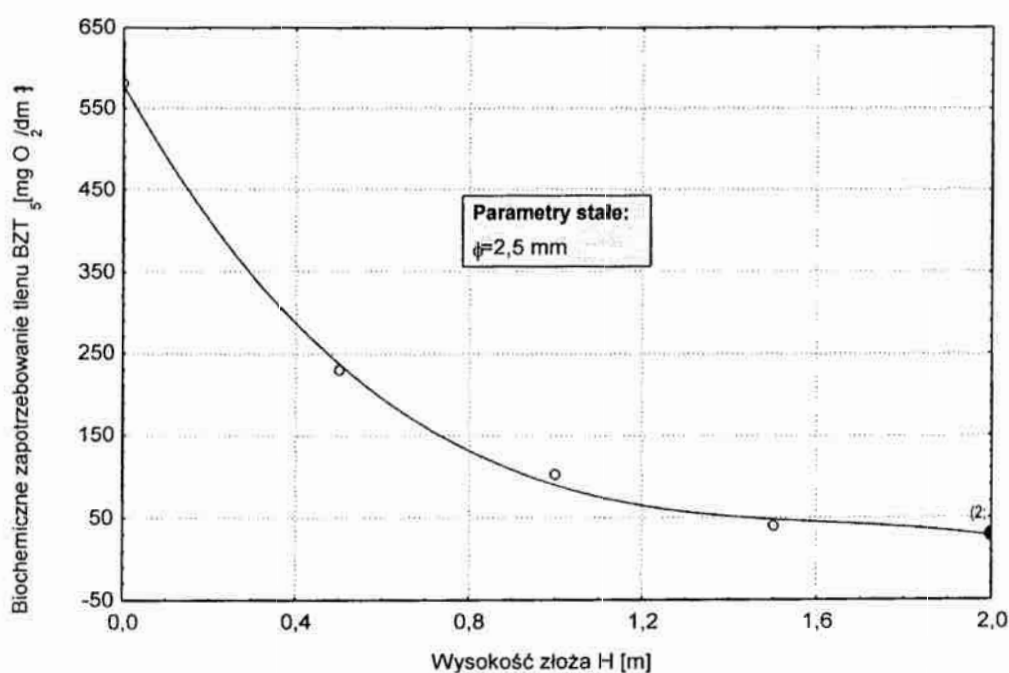
5.2.3. Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5

Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.92 i przedstawiono na wykresie 5.80.

Tab. 5.92. Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [$mg O_2/dm^3$] w eluacie ($\phi = const = 2,5$ mm)

Lp	WYSOKOŚĆ ZŁOŻA	BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	H [m]	BZT_5 [$mg O_2/dm^3$]
1	0,00	580
2	0,50	230
3	1,00	101
4	1,50	40
5	2,00	30

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. wysokości złoża H [m] w przedziale od 0,00 m do 2,00 m wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 obniża się z około 580 $mg O_2/dm^3$ do 30 $mg O_2/dm^3$. Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu jest jednym z najważniejszych - obok chemicznego zapotrzebowania tlenu oraz ogólnego węgla organicznego, wskaźników umożliwiających oznaczenie ogólnej zawartości materii organicznej [40, 90]



Rys. 5.80. Wykres wpływu zmian wysokości złoża H [m] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [$mg O_2/dm^3$] w eluacie

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu jest umownym wskaźnikiem określającym ilość tlenu wymaganą do utlenienia związków organicznych obecnych w zanieczyszczonej wodzie lub ściekach, na drodze biochemicznych przemian w warunkach tlenowych [40]. Cytując Szperlińskiego i zespół biochemiczne zapotrzebowanie tlenu określa pośrednio (za pośrednictwem tlenu) stężenie zawartych w wodzie i ściekach substancji organicznych ulegających procesowi biodegradacji. Według Broniewskiej [20] procesy biochemiczne to procesy chemiczne zachodzące przy udziale bakterii. Ich celem jest dostarczenie pokarmu oraz budulca dla organizmów bakterii z substancji zawartych w wodzie. Według Obarskiej-Pempkowiak zarówno związki organiczne jak i nieorganiczne są sorbowane przez węgiel aktywny [90].

Przyjęta wartość wysokości kolumny sorpcyjnej o średnim uziarnieniu węgla aktywnego 2,50 mm, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 jak również odczynu pH oraz chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ to 2,00 m. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o wysokości złoża – 2,00 m i średnim uziarnieniu 2,50 mm miał wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 wynoszącą 30 mg O_2/dm^3 . W związku z tym, można stwierdzić, że wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 eluatu osiągnęła wartość normatywną odnośnie ścieków odprowadzanych do gruntu, dla których to norma przewiduje wartość 30 mg O_2/dm^3 [128].

Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się aż o około 94,8 %. Znaczny spadek wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 związany jest ze wzrostem wysokości kolumny sorpcyjnej, i co się z tym łączy wzrostem czasu kontaktu węgla aktywnego i ścieku, który to czas, według Kurbiela [69] jest najważniejszym parametrem służącym do projektowania kolumn (kontaktorów) z ziarnistym węglem aktywnym.

Jak wynika z przeprowadzonych w niniejszej pracy badań, otrzymane wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 są wprost proporcjonalne do wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO. Zależność wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 i wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO ma charakter kwadratowy.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.80 został aproksymowany równaniem:

$$BZT_{5H}(H) = a_0 + a_1 \cdot H + a_2 \cdot H^2 + a_3 \cdot H^3 \quad /5.154/$$

gdzie:

- $BZT_{5D}(H)$ - wielkość wyjściowa zależna (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 [mg O_2/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- H - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (wysokość złoża H [m]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$BZT_{5H}(H) = 578,057 - 929,095 \cdot H + 553,714 \cdot H^2 - 113,333 \cdot H^3 \quad /5.155/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_H = BZT_{5H}(2,00)$$

przyjmie wartość:

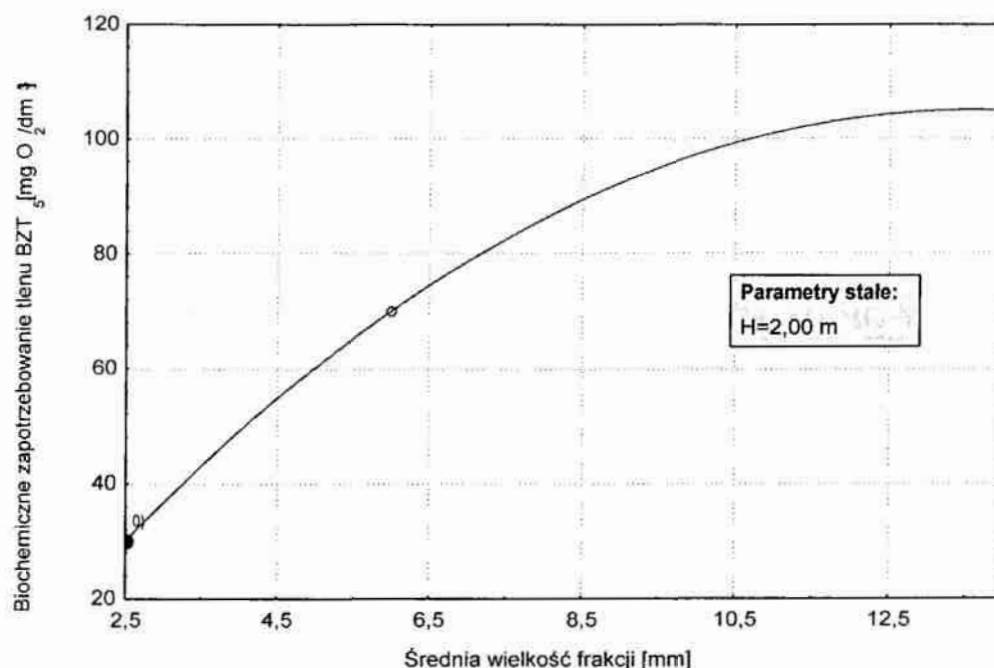
$$C_H = 28,059$$

Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.93 i przedstawiono na wykresie 5.81.

Tab. 5.93. Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [mg O_2/dm^3] w eluacie ($H = const = 2,0$ m)

Lp	FRACJA ZIARNOWA	BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	ϕ [mm]	BZT_5 [mg O_2/dm^3]
1	2,50	30
2	6,00	70
3	14,00	105

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.81 widać, że przy wzroście średniej wielkości frakcji ziarnowej z wartości 2,50 mm do wartości 14,0 mm wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 w eluacie wzrasta z około 30 mg O_2/dm^3 do około 105 mg O_2/dm^3 .



Rys. 5.81. Wykres wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [mg O_2/dm^3] w eluacie

Przyjęta średnia wartość frakcji ziarnowej węgla aktywnego kolumny o wysokości złoża 2,00 m, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normalatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. biochemicznego

zapotrzebowania tlenu BZT_5 jak również odczynu pH oraz chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ to 2,50 mm. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o średnim uziarnieniu 2,5 mm i wysokości złoża – 2,00 m miał wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 wynoszący 30,00 mg O_2/dm^3 , czyli jak wcześniej wspomniano, spełniał wymagania normatywne odnośnie ścieków odprowadzanych do gruntu. Uzyskana obniżka wartości badanego wskaźnika, związana jest, podobnie jak poprzednio z wydłużeniem czasu kontaktu oczyszczanych ścieków i węgla aktywnego ziarnistego, którą otrzymano zmniejszając średnią wielkość frakcji ziarnowej.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.81 został aproksymowany równaniem:

$$BZT_{5\phi}(\phi) = a_0 + a_1 \cdot \phi + a_2 \cdot \phi^2 \quad /5.156/$$

gdzie:

- $BZT_{5T}(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 [mg O_2/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- ϕ - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (średnia wielkość frakcji ziarnowej ϕ [mm]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$BZT_{5\phi}(\phi) = -7,772 + 16,642 \cdot \phi - 0,613 \cdot \phi^2 \quad /5.157/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$BZT_{5H\phi}(H, \phi) = BZT_{5H}(H) + BZT_{5\phi}(\phi) - C_D \quad /5.158/$$

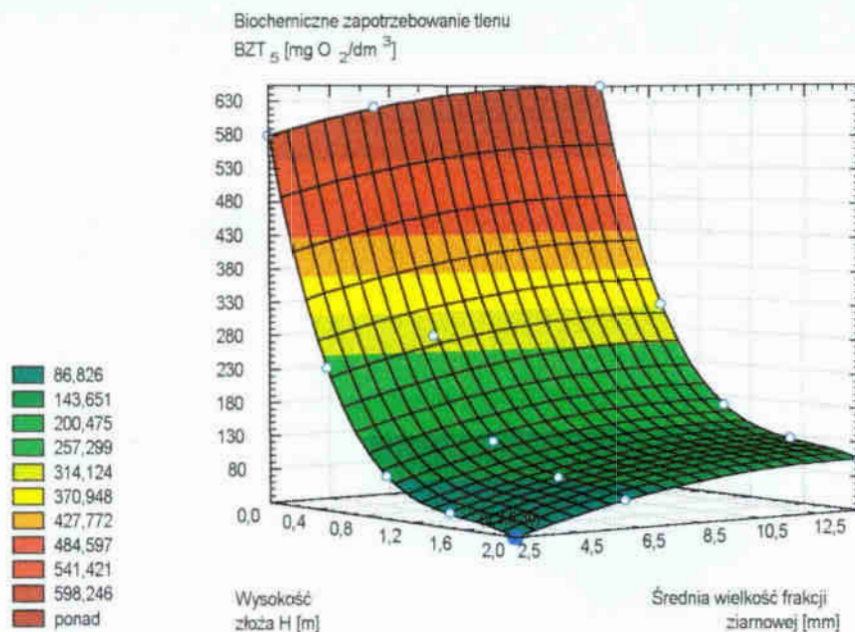
Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$BZT_{5H\phi}(H, \phi) = -929,095 \cdot H + 553,714 \cdot H^2 - 113,333 \cdot H^3 + \\ + 16,642 \cdot \phi - 0,613 \cdot \phi^2 + 542,226 \quad /5.159/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /3.6/ wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.94 łącznie z oceną dokładności równania /5.159/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Tab. 5.94. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
H	ϕ	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
[m]	[mm]	BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU		
		[mg O ₂ /dm ³]		
0,25	2,50	415,00	380,56	34,44
0,50	6,00	260,00	279,72	19,72
1,00	14,00	165,00	166,35	1,35
1,50	2,50	45,00	49,71	4,71
2,00	6,00	65,00	70,01	5,01
0,50	14,00	320,00	314,78	5,22
1,00	2,50	90,00	91,29	1,29
d_{sr}		10,2495		
$\sum d^2$		1653,0821		
Wariancja S ²		131,1028		
Odchylenie standardowe S		11,4500		
Test t ⁰ -Studenta		2,193		



Rys. 5.82. Wykres przestrzenny wpływu zmian wysokości złoza H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [mg O₂/dm³] w eluacji

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.159/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.159/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu sorpcji .

Równanie /5.159/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla wysokości złoża $H \in (0 \div 2)$ m oraz średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu $\phi \in (2,5 \div 14)$ mm. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

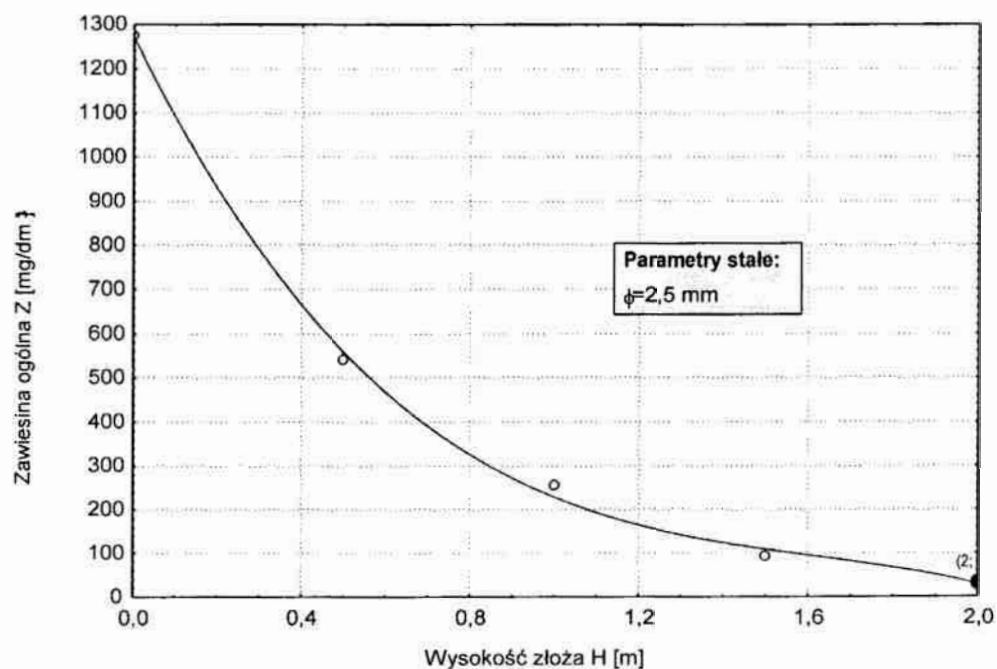
Na rysunku 5.82 przedstawiono przestrzeny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.159/ dla zmiennych wartości wysokości złoża H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu ϕ [mm].

2.2.4. Zawiesina ogólna Z

Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.95 i przedstawiono na wykresie 5.83.

Tab. 5.95. Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego H [m] na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] w eluacie ($\phi = \text{const} = 2,5$ mm)

Lp	WYSOKOŚĆ ZŁOŻA	ZAWIESINA OGÓLNA
	H [m]	Z [mg/dm ³]
1	0,00	1276
2	0,50	94
3	1,00	44
4	1,50	35
5	2,00	34



Rys. 5.83. Wykres wpływu zmian wysokości złoża H [m] na zmianę wartości zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] w eluacie

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. wysokości złoża H [m] w przedziale od 0,00 m do 2,00 m wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z obniża się z około 1276 mg/dm^3 do 34 mg/dm^3 .

Zawartość zawiesiny ogólnej jest istotnym wskaźnikiem przy ocenie jakości wody oraz określeniu wpływu zmian ścieków na wody odbiorników naturalnych. Zwiększone ilości zawiesin w wodach powierzchniowych powodują absorpcję promieni słonecznych, a tym samym ograniczenie procesów fotosyntezy i innych reakcji biochemicznych. Na dnie odkładają się nadmierne ilości osadów dennych, co w konsekwencji prowadzi do reakcji beztlenowego rozkładu zanieczyszczeń [40, 90].

Ogólnie zaleca się, aby ścieki kierowane do procesu sorpcji zawierały niewielkie ilości zawiesiny ogólnej, ponieważ związane jest to ze zbyt szybkim wyczerpaniem złoża sorpcyjnego i w związku, z tym częstym płukaniem kolumny sorpcyjnej. Dlatego też uzasadnione jest przeprowadzenie w pierwszym węźle technologicznym procesu koagulacji wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w ilości $2,00 \text{ g/dm}^3$ i temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu wynoszącej 20°C , gdzie uzyskano $94,6\%$ obniżkę wskaźnika zawiesiny ogólnej.

Przyjęta wartość wysokości kolumny sorpcyjnej o średnim uziarnieniu węgla aktywnego $2,5 \text{ mm}$, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. zawiesiny ogólnej Z jak również biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 , chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz odczynu pH to $2,00 \text{ m}$. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o wysokości złoża – $2,00 \text{ m}$ i średnim uziarnieniu $2,50 \text{ mm}$ miał wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z wynoszącą 34 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się w wyniku zastosowania procesu sorpcji aż o około $97,3\%$. W związku z tym, można stwierdzić, że wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z eluatu osiągnęła wartość mniejszą niż normatywna, odnośnie ścieków odprowadzanych do gruntu, dla których norma przewiduje wartość $50 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ [128].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.83 został aproksymowany:

$$Z_H(H) = a_0 + a_1 \cdot H + a_2 \cdot H^2 + a_3 \cdot H^3 \quad /5.160/$$

gdzie:

- $Z_H(H)$ - wielkość wyjściowa zależna (zawiesina ogólna Z [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- H - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (wysokość złoża H [m]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$Z_H(H) = 1271,74 - 1921,57 \cdot H + 1106,285 \cdot H^2 - 228 \cdot H^3 \quad /5.161/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_H = Z_H(2,00)$$

przyjmie wartość:

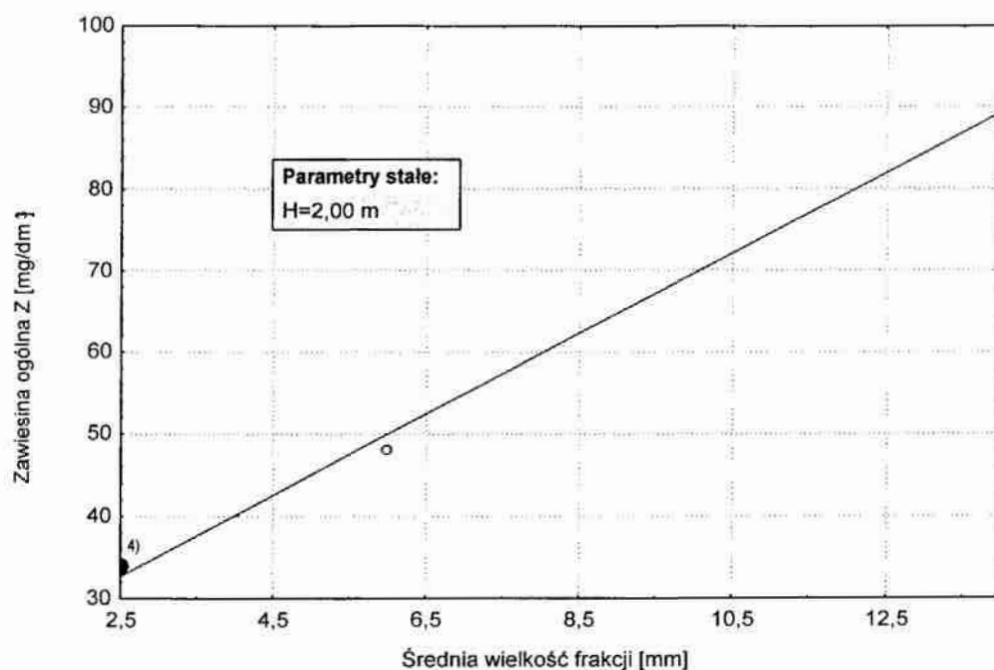
$$C_H = 29,74$$

Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.96 i przedstawiono na wykresie 5.84.

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.84 możemy stwierdzić, że przy wzroście średniej wielkości frakcji ziarnowej z wartości 2,50 mm do wartości 14,0 mm wartość zawiesiny ogólnej Z w eluacie wzrasta z około 34 mg/dm³ do około 90 mg/dm³.

Tab. 5.96. Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] w eluacie ($H = \text{const} = 2,0 \text{ m}$)

Lp	FRACJA ZIARNOWA	ZAWIESINA OGÓLNA
	ϕ [mm]	Z [mg/dm ³]
1	2,50	34
2	6,00	48
3	14,00	90



Rys. 5.84. Wykres wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] w eluacie

Przyjęta średnia wartość frakcji ziarnowej węgla aktywnego kolumny o wysokości złoża 2,00 m, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. zawiesiny ogólnej Z jak również odczynu pH oraz chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} i biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ to 2,50 mm. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o średnim uziarnieniu 2,50 mm i wysokości złoża – 2,00 m miał wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z wynoszącą 34 mg/dm³, czyli spełniał wymagania normatywne odnośnie ścieków odprowadzanych do gruntu. Świadczy to o istnieniu korelacji, pomiędzy czasem kontaktu oczyszczanych ścieków i średniej wielkości frakcji węgla aktywnego ziarnistego, przy czym im mniejsza średnia

wielkość frakcji ziarnowej, tym mniejsza wartość rozpatrywanego wskaźnika zawiesiny ogólnej Z .

Wykres przedstawiony na rysunku 5.84 został aproksymowany równaniem:

$$Z_{\phi}(\phi) = a_0 + a_1 \cdot \phi \quad /5.162/$$

gdzie:

- $Z_{\phi}(\phi)$ - wielkość wyjściowa zależna (zawiesina ogólna Z [mg/dm^3]),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model liniowy,
- ϕ - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (średnia wielkość frakcji ziarnowej ϕ [mm]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$Z_{\phi}(\phi) = 20,319 + 4,935 \cdot \phi \quad /5.163/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$Z_{H,\phi}(H, \phi) = Z_H(H) + Z_{\phi}(\phi) - C_H \quad /5.164/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$Z_{H,\phi}(H, \phi) = -1921,57 \cdot H + 1106,285 \cdot H^2 - 228 \cdot H^3 + 4,935 \cdot \phi + 1262,319 \quad /5.165/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.165/ wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.97 łącznie z oceną dokładności równania /5.165/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

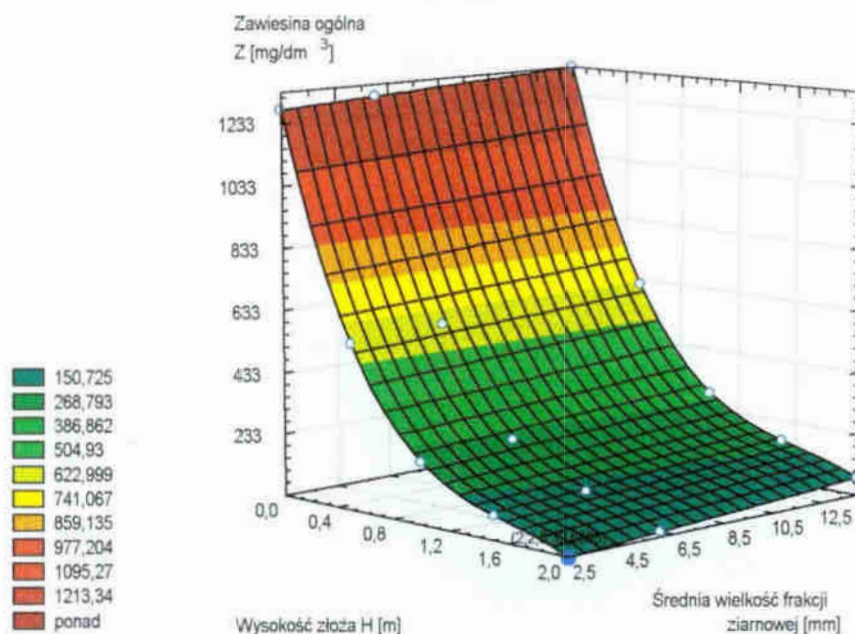
Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.165/ a wynikiem określonym z badań.

Tab. 5.97. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
H	ϕ	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
[m]	[mm]	ZAWIESINA OGÓLNA		
		[mg/dm ³]		
0,25	2,50	860,00	859,84	0,16
0,50	6,00	580,00	579,22	0,78
1,00	14,00	290,00	288,12	1,88
1,50	2,50	110,00	111,94	1,94
2,00	6,00	50,00	49,93	0,07
0,50	14,00	620,00	618,70	1,30
1,00	2,50	225,00	231,37	6,37
d_{sr}		1,7866		
Σd^2		50,2372		
Wariancja S^2		3,9847		
Odchylenie standardowe S		1,9962		
Test t^0 -Studenta		2,192		



Rys. 5.85. Wykres przestrzenny wpływu zmian wysokości złoża H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] w eluacji

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.165/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu sorpcji.

Równanie /5.165/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla wysokości złoża $H \in (0 \div 2)$ m oraz średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu $\phi \in (2,5 \div 14)$ mm. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

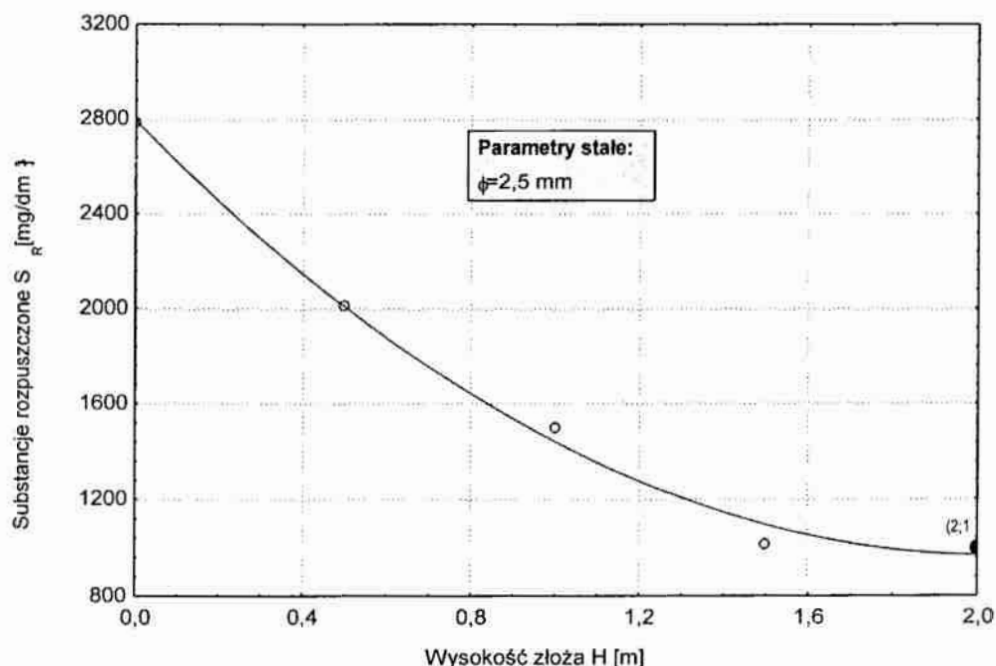
Na rysunku 5.85 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.165/ dla zmiennych wartości wysokości złoza H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu ϕ [mm].

2.2.5. Substancje rozpuszczone S_R

Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoza sorpcyjnego na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.98 i przedstawiono na wykresie 5.86.

Tab. 5.98. Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoza sorpcyjnego H [m] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm³] w eluacie ($\phi = \text{const} = 2,5 \text{ mm}$)

Lp	WYSOKOŚĆ ZŁOZA	SUBSTANCJE ROZPUSZCZONE
	H [m]	S_R [mg/dm ³]
1	0,00	2780
2	0,50	2010
3	1,00	1500
4	1,50	1010
5	2,00	1000



Rys. 5.86. Wykres wpływu zmian wysokości złoza H [m] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm³] w eluacie

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. wysokości złoza H [m] w przedziale od 0,00 m do 2,00 m wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R obniża się z około 2780 mg/dm³ do 1000 mg/dm³.

Podczas prowadzenia niniejszych badań, w pierwszym węźle technologicznym w trakcie procesu koagulacji wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w ilości 2,00

g/dm^3 i temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu wynoszącej 20°C uzyskano zaledwie 1,77 % obniżkę wskaźnika substancji rozpuszczonych.

Głównym celem zastosowania procesu adsorpcji na węglu aktywnym w technologii oczyszczania ścieków, jak pisze Kurbiel, jest usunięcie rozpuszczonych resztkowych substancji organicznych. Są to tzw. związki refrakcyjne, odporne całkowicie lub częściowo na rozkład i usuwanie w konwencjonalnych procesach technologicznych takich jak oczyszczanie biologiczne czy koagulacja [69].

Przyjęta wartość wysokości kolumny sorpcyjnej o średnim uziarnieniu węgla aktywnego 2,5 mm, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. substancji rozpuszczonych S_R jak również biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 , chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ oraz odczynu pH to 2,00 m. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o wysokości złoża – 2,00 m i średnim uziarnieniu 2,50 mm miał wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R wynoszącą 1000 mg/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się w wyniku zastosowania procesu sorpcji aż o około 64,0 %. Można zaobserwować, że wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R eluatu osiągnęła wartość mniejszą niż normatywna, odnośnie ścieków odprowadzanych do gruntu, dla których norma przewiduje wartość $2000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ [128].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.86 został aproksymowany:

$$S_{RH}(H) = a_0 + a_1 \cdot H + a_2 \cdot H^2 \quad /5.166/$$

gdzie:

- $S_{RH}(H)$ - wielkość wyjściowa zależna (substancje rozpuszczone S_R [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- H - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (wysokość złoża H [m]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$S_{RH}(H) = 2792 - 1792 \cdot H + 440 \cdot H^2 \quad /5.167/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_H = S_{RH}(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_H = 968,00$$

Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.99 i przedstawiono na wykresie 5.87.

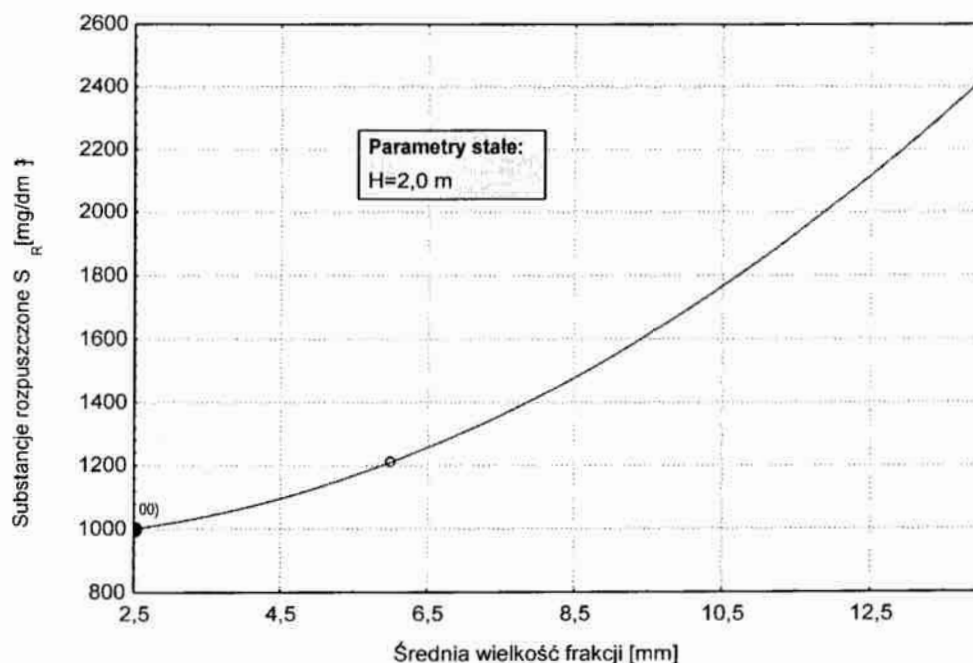
Z przebiegu wykresu na rysunku 5.87 możemy stwierdzić, że przy wzroście średniej wielkości frakcji ziarnowej z wartości 2,5 mm do wartości 14,0 mm wartość substancji rozpuszczonych S_R w eluacie wzrasta z około 1000 mg/dm^3 do około 2420 mg/dm^3 .

Przyjęta średnia wartość frakcji ziarnowej węgla aktywnego kolumny o wysokości złoża 2,00 m, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. substancji roz-

puszczonych S_R jak również odczynu pH oraz chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ i biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to 2,50 mm. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o średnim uziarnieniu 2,50 mm i wysokości złoża – 2,00 m miał wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R wynoszący 1000 mg/dm^3 , czyli jak wcześniej wspomniano, spełniał wymagania normatywne odnośnie ścieków odprowadzanych do gruntu. Uzyskana obniżka wartości badanego wskaźnika, wiąże się z istnieniem korelacji, pomiędzy czasem kontaktu oczyszczanych ścieków i średniej wielkości frakcji węgla aktywnego ziarnistego, przy czym im mniejsza średnia wartość frakcji ziarnowej, tym mniejsza wartość rozpatrywanego wskaźnika substancji rozpuszczonych.

Tab. 5.99. Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] w eluacie ($H = \text{const} = 2,0 \text{ m}$)

Lp	FRACJA ZIARNOWA	SUBSTANCJE ROZPUSSCZONE
	ϕ [mm]	S_R [mg/dm^3]
1	2,50	1000
2	6,00	1210
3	14,00	2420



Rys. 5.87. Wykres wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] w eluacie

Wykres przedstawiony na rysunku 5.87 został aproksymowany równaniem:

$$S_{R\phi}(\phi) = a_0 + a_1 \cdot \phi + a_2 \cdot \phi^2 \quad /5.168/$$

gdzie:

- $S_{R\phi}(\phi)$ - wielkość wyjściowa zależna (substancje rozpuszczone S_R [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,

- ϕ - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (średnia wielkość frakcji ziarnowej ϕ [mm]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$S_{R\phi}(\phi) = 969,022 - 7,446 \cdot \phi + 7,935 \cdot \phi^2 \quad /5.169/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$S_{RH\phi}(H, \phi) = S_{RH}(H) + S_{R\phi}(\phi) - C_H \quad /5.170/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$S_{RH\phi}(H, \phi) = -1792 \cdot H + 440 \cdot H^2 - 7,446 \cdot \phi + 7,935 \cdot \phi^2 + 2793,022 \quad /5.171/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.171/ wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.100 łącznie z oceną dokładności równania /5.171/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Tab. 5.100. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
H	ϕ	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
[m]	[mm]	SUBSTANCJE ROZPUSZCZONE		
		[mg/dm ³]		
0,25	2,50	2450,00	2403,50	46,50
0,50	6,00	2250,00	2248,01	1,99
1,00	14,00	2648,00	2892,04	244,04
1,50	2,50	1121,00	1126,00	5,00
2,00	6,00	1201,00	1210,01	9,01
0,50	14,00	3348,00	3458,04	110,04
1,00	2,50	1349,00	1472,00	123,00
d_{sr}			77,0824	
$\sum d^2$			89064,3632	
Wariancja S^2			6781,7852	
Odchylenie standardowe S			82,3516	
Test t ⁰ -Studenta			2,293	

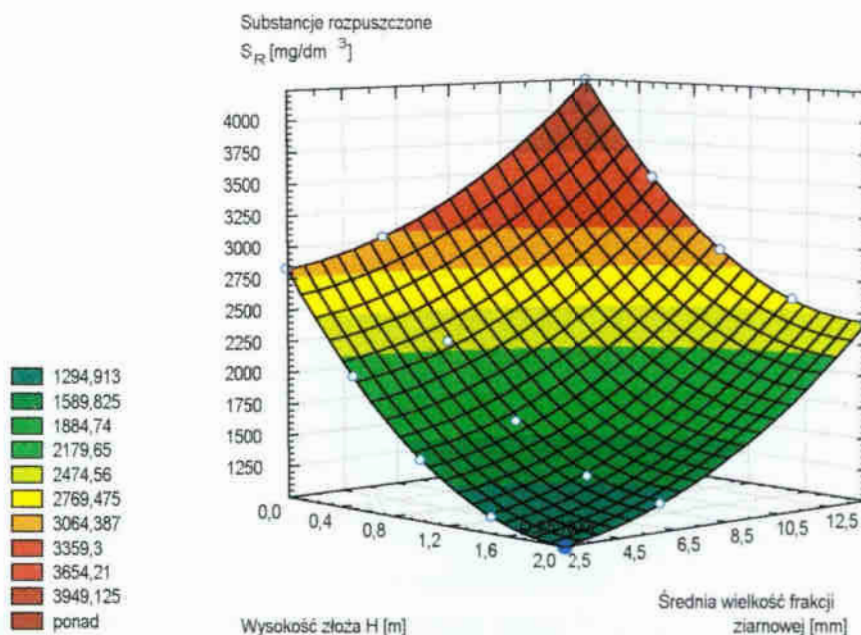
Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.171/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.171/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu sorpcji .

Równanie /5.171/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla wysokości złoża $H \in (0 \div 2)$ m oraz średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu $\phi \in (2,5 \div 14,0)$ mm. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.



Rys. 5.88. Wykres przestrzenny wpływu zmian wysokości złoża H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm³] w eluacie

Na rysunku 5.88 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.171/ dla zmiennych wartości wysokości złoża H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu ϕ [mm].

2.2.6. Sucha pozostałość S_P

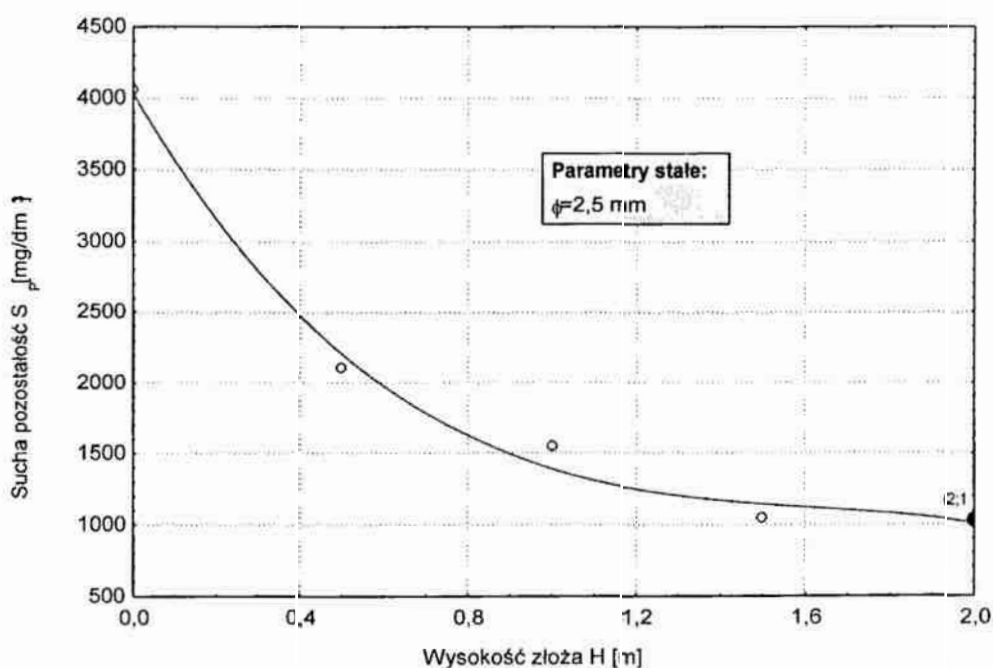
Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_P w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.101 i przedstawiono na wykresie 5.89.

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. wysokości złoża H [m] w przedziale od 0,00 m do 2,00 m wartość

wskaznika suchej pozostalosci S_p obniza się z około 4056 mg/dm^3 do 1034 mg/dm^3 .

Tab. 5.101. Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoza sorpcyjnego $[g/dm^3]$ na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostalosci S_p $[mg/dm^3]$ w eluacie ($T = \text{const} = 20^\circ\text{C}$)

Lp	WYSOKOŚĆ ZŁOZA	SUCHA POZOSTAŁOŚĆ
	H [m]	S_p $[mg/dm^3]$
1	0,00	4056
2	0,50	2104
3	1,00	1544
4	1,50	1045
5	2,00	1034



Rys. 5.89. Wykres wpływu zmian wysokości złoza H [m] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostalosci S_p $[mg/dm^3]$ w eluacie

Przyjęta wartość wysokości kolumny sorpcyjnej o średnim uziarnieniu węgla aktywnego $2,5 \text{ mm}$, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. suchej pozostalosci S_p jak również biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 , chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ oraz: odczynu pH to $2,00$ m. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o wysokości złoza – $2,00 \text{ m}$ i średnim uziarnieniu $2,50 \text{ mm}$ miał wartość: wskaźnika suchej pozostalosci S_p wynoszącą $1034,00 \text{ mg/dm}^3$.

Rozpatrywany wskaźnik suchej pozostalosci S_p jest sumą wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z oraz wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R . Zależność ta wpływa bezpośrednio na wartość wskaźnika suchej pozostalosci S_p , przy czym decydującą rolę, odgrywa zawsze większa wartość jednego z dwóch wskaźników składających się na wartość aktualnie rozpatrywanego wskaźnika. W niniejszych badaniach, wskaźnikiem zdecydowanie istotniejszym okazał się wskaźnik substancji rozpuszczonych S_R . Badany wskaźnik zmienny wynikowy tj. sucha po-

zostałość S_P obniżył się o około 74,5 %. Można stwierdzić, że wartość wskaźnika sucha pozostałość S_P eluatu osiągnęła wartość mniejszą niż normatywna, odnośnie ścieków odprowadzanych do gruntu, dla których norma przewiduje wartość $2050 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ [128].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.89 został aproksymowany:

$$S_{PH}(H) = a_0 + a_1 \cdot H + a_2 \cdot H^2 + a_3 \cdot H^3 \quad /5.172/$$

gdzie:

- $S_{PH}(H)$ - wielkość wyjściowa zależna (sucha pozostałość S_P [mg/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- H - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (wysokość złoża H [m]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$S_{PH}(H) = 4030,885 - 4969,476 \cdot H + 2934,57 \cdot H^2 - 602,667 \cdot H^3 \quad /5.173/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_H = S_{PH}(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_H = 1008,88$$

Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_P w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.102 i przedstawiono na wykresie 5.90.

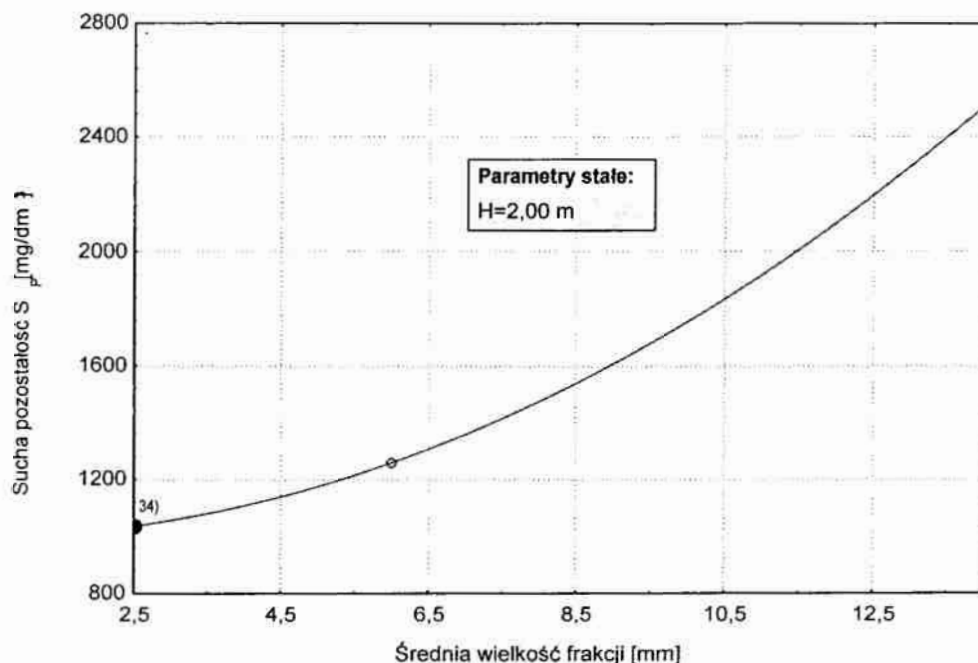
Tab. 5.102. Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_P [mg/dm^3] w eluacie ($H = \text{const} = 2,0 \text{ m}$)

Lp	FRACJA ZIARNOWA	SUCHA POZOSTAŁOŚĆ
	ϕ [mm]	S_P [mg/dm^3]
1	2,50	1034
2	6,00	1258
3	14,00	2510

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.90 możemy stwierdzić, że przy wzroście średniej wielkości frakcji ziarnowej z wartości 2,5 mm do wartości 14,0 mm wartość wskaźnika suchej pozostałości S_P w eluacie wzrasta z około $1034 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do około $2510 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Przyjęta średnia wartość frakcji ziarnowej węgla aktywnego kolumny o wysokości złoża 2,00 m, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. suchej pozostałości S_P jak również odczynu pH oraz chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} i biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to 2,50 mm. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o średnim uziarnieniu 2,50 mm i wysokości złoża – 2,00 m miał wartość wskaźnika suchej pozostałości S_P wynoszący $1034,00 \text{ mg}/\text{dm}^3$, czyli spełniał wymagania normatywne odnośnie ścieków odprowadzanych do gruntu.

Otrzymane wyniki potwierdzają fakt istnienia korelacji, pomiędzy czasem kontaktu oczyszczanych ścieków i średniej wielkości frakcji ziarnowej węgla aktywnego, przy czym im mniejsza średnia wielkość frakcji ziarnowej, tym mniejsza wartość rozpatrywanego wcześniej wskaźnika zawiesiny ogólnej Z , substancji rozpuszczonych S_R oraz suchej pozostalości S_P .



Rys. 5.90. Wykres wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości suchej pozostalości S_P [mg/dm³] w eluacie

Wykres przedstawiony na rysunku 5.90 został aproksymowany równaniem:

$$S_{P\phi}(\phi) = a_0 + a_1 \cdot \phi + a_2 \cdot \phi^2 \quad /5.174/$$

gdzie:

- $S_{P\phi}(\phi)$ - wielkość wyjściowa zależna (sucha pozostalość S_P [mg/dm³]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- ϕ - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (średnia wielkość frakcji ziarnowej ϕ [mm]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$S_{P\phi}(\phi) = 994,652 - 4,37 \cdot \phi + 8,043 \cdot \phi^2 \quad /5.175/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$S_{PH\phi}(H, \phi) = S_{PH}(H) + S_{P\phi}(\phi) - C_H \quad /5.176/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$S_{P,H,\phi} (H,\phi) = -4969,476 \cdot H + 2934,57 \cdot H^2 - 602,667 \cdot H^3 - 4,37 \cdot \phi + 8,043 \cdot \phi^2 + 4016,657 \quad /5.177/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.177/ wartość wskaźnika suchej pozostałości S_P i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika suchej pozostałości S_P otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.103 łącznie z oceną dokładności równania /5.177/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Tab. 5.103. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
H	ϕ	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
SUCHA POZOSTAŁOŚĆ				
[m]	[mm]	[mg/dm ³]		
0,25	2,50	2990,00	2987,63	2,37
0,50	6,00	2830,00	2453,56	376,44
1,00	14,00	2938,00	2894,33	43,67
1,50	2,50	1231,00	1170,57	60,43
2,00	6,00	1251,00	1257,98	6,98
0,50	14,00	3968,00	3705,48	262,52
1,00	2,50	1574,00	1418,43	155,57
$d_{\Sigma r}$		129,7130		
Σd^2		240444,7225		
Wariancja S^2		17523,7773		
Odchylenie standardowe S		132,3774		
Test t^0 -Studenta		2,400		

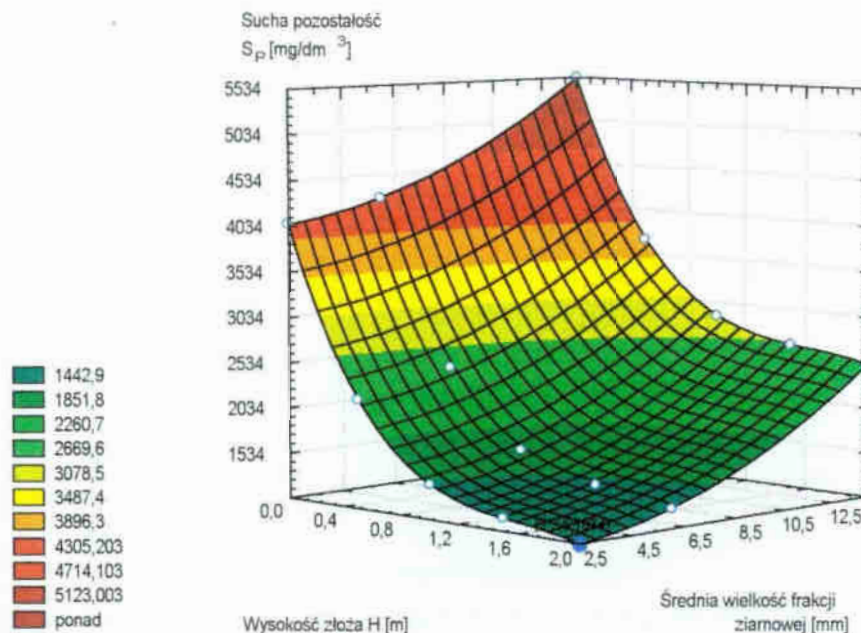
Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.177/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.177/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu sorpcji .

Równanie /5.177/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla wysokości złoża $H \in (0 \div 2)$ m oraz średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu $\phi \in (2,5 \div 14)$ mm. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.



Rys. 5.91. Wykres przestrzenny wpływu zmian wysokości złoża H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostalosci S_p [mg/dm^3] w eluacie

Na rysunku 5.91 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.177/ dla zmiennych wartości wysokości złoża H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu ϕ [mm].

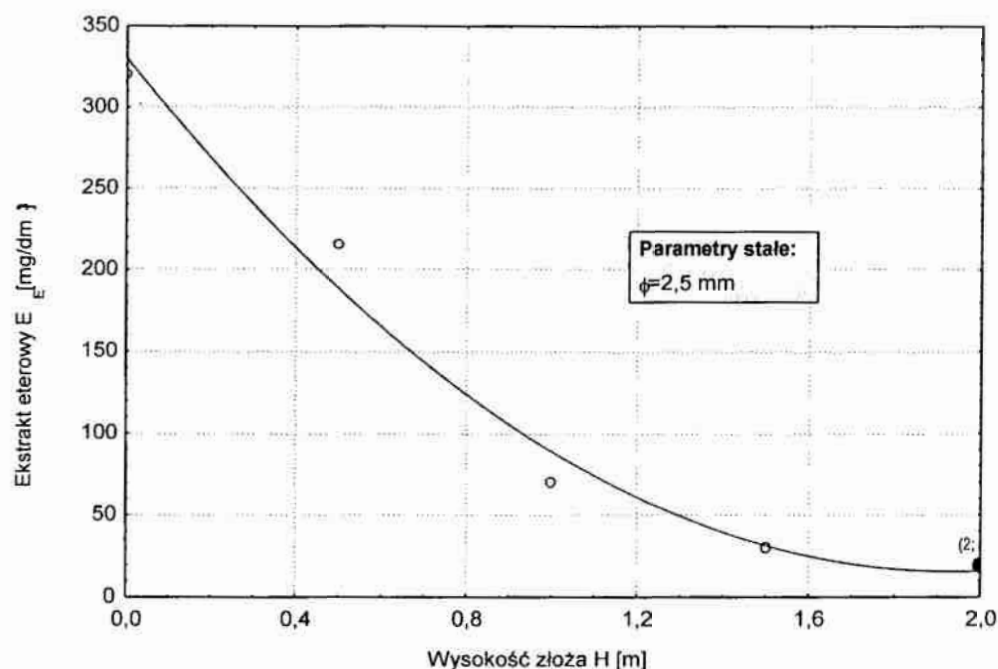
2.2.7. Ekstrakt eterowy E_E

Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.104 i przedstawiono na wykresie 5.92.

Tab. 5.104. Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego [g/dm^3] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm^3] w eluacie ($\phi = \text{const} = 2,50$ mm)

Lp	WYSOKOŚĆ ZŁOŻA	EKSTRAKT ETEROWY
	H [m]	E_E [mg/dm^3]
1	0,00	320
2	0,50	215
3	1,00	70
4	1,50	30
5	2,00	20

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. wysokości złoża H [m] w przedziale od 0,00 m do 2,00 m wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E obniża się z około 320 mg/dm³ do 20 mg/dm³.



Rys. 5.92. Wykres wpływu zmian wysokości złoża H [m] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm³] w eluacie

Przyjęta wartość wysokości kolumny sorpcyjnej o średnim uziarnieniu węgla aktywnego 2,5 mm, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. ekstraktu eterowego E_E jak również biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅, chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz odczynu pH to 2,00 m. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o wysokości złoża – 2,00 m i średnim uziarnieniu 2,50 mm miał wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E wynoszącą 20,00 mg/dm³. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się aż o około 93,8 %. Tak duży spadek wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E związany jest ze wzrostem wysokości kolumny sorpcyjnej, i co się z tym łączy, wzrostem czasu kontaktu ścieków z ziarnistym węglem aktywnym.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.92 został aproksymowany:

$$E_{EH}(H) = a_0 + a_1 \cdot H + a_2 \cdot H^2 \quad /5.178/$$

gdzie:

- $E_{EH}(H)$ - wielkość wyjściowa zależna (ekstrakt eterowy E_E [mg/dm³]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- H - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (wysokość złoża H [m]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$E_{EH}(H) = 330,143 - 325,571 \cdot H + 84,286 \cdot H^2 \quad /5.179/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_H = E_{EH}(2,00)$$

przyjmie wartość:

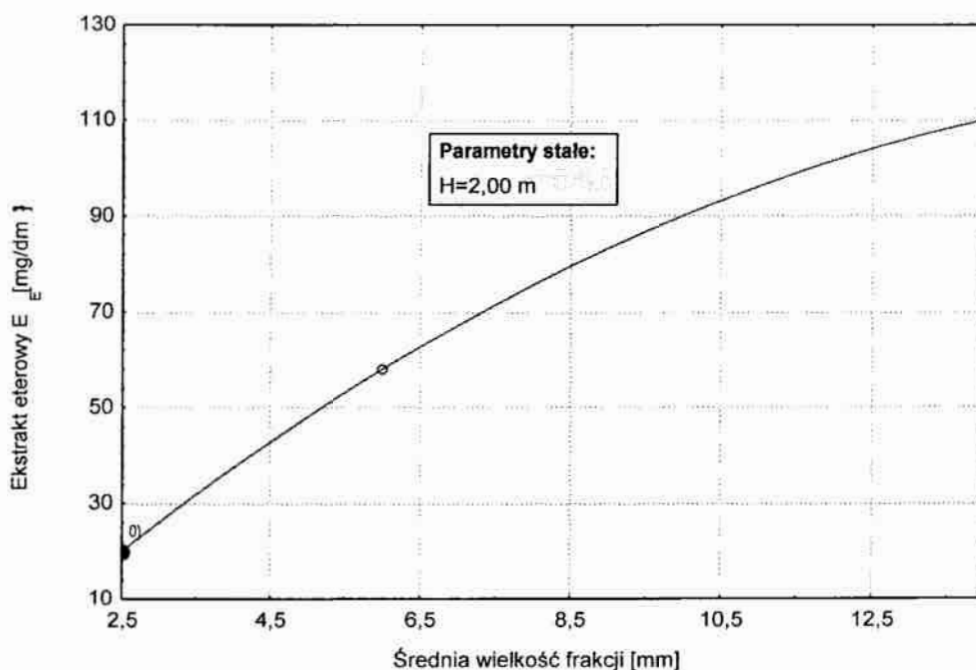
$$C_H = 16,145$$

Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.105 i przedstawiono na wykresie nr 5.93.

Tab. 5.105. Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm³] w eluacie ($D = \text{const} = 2,0 \text{ g/dm}^3$)

Lp	FRACJA ZIARNOWA	EKSTRAKT ETEROWY
	ϕ [mm]	E_E [mg/dm ³]
1	2,50	20
2	6,00	58
3	14,00	110

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.93 możemy stwierdzić, że przy wzroście średniej wielkości frakcji ziarnowej z wartości 2,50 mm do wartości 14,00 mm wartość ekstraktu eterowego E_E w eluacie wzrasta z około 20 mg/dm³ do około 110 mg/dm³.



Rys. 5.93. Wykres wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm³] w eluacie

Przyjęta średnia wartość frakcji ziarnowej węgla aktywnego kolumny o wysokości złoża 2,00 m, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normalatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. ekstraktu eterowe-

go E_E jak również odczynu pH oraz chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ i biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to 2,50 mm. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o średnim uziarnieniu 2,50 mm i wysokości złoża – 2,00 m miał wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E wynoszący 20,00 mg/dm³. Obniżka badanego wskaźnika zmiennego wynikowego jakim jest ekstrakt eterowy E_E , związana jest bezpośrednio z dłuższym czasem kontaktu oczyszczanych ścieków na węglu aktywnym o średnim uziarnieniu 2,5 mm.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.93 został aproksymowany równaniem:

$$E_{E\phi}(\phi) = a_0 + a_1 \cdot \phi + a_2 \cdot \phi^2 \quad /5.180/$$

gdzie:

- $E_{E\phi}(\phi)$ - wielkość wyjściowa zależna (ekstrakt eterowy E_E [mg/dm³]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- ϕ - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (średnia wielkość frakcji ziarnowej ϕ [mm]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$E_{E\phi}(\phi) = -12,826 + 14,078 \cdot \phi - 0,379 \cdot \phi^2 \quad /5.181/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$E_{EH\phi}(H, \phi) = E_{EH}(H) + E_{E\phi}(\phi) - C_H \quad /5.182/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$E_{EH,\phi}(H, \phi) = -325,571 \cdot H + 84,286 \cdot H^2 + \\ + 14,078 \cdot \phi - 0,379 \cdot \phi^2 + 301,172 \quad /5.183/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.183/ wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tablicy 7.3 łącznie z oceną dokładności równania /5.183/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

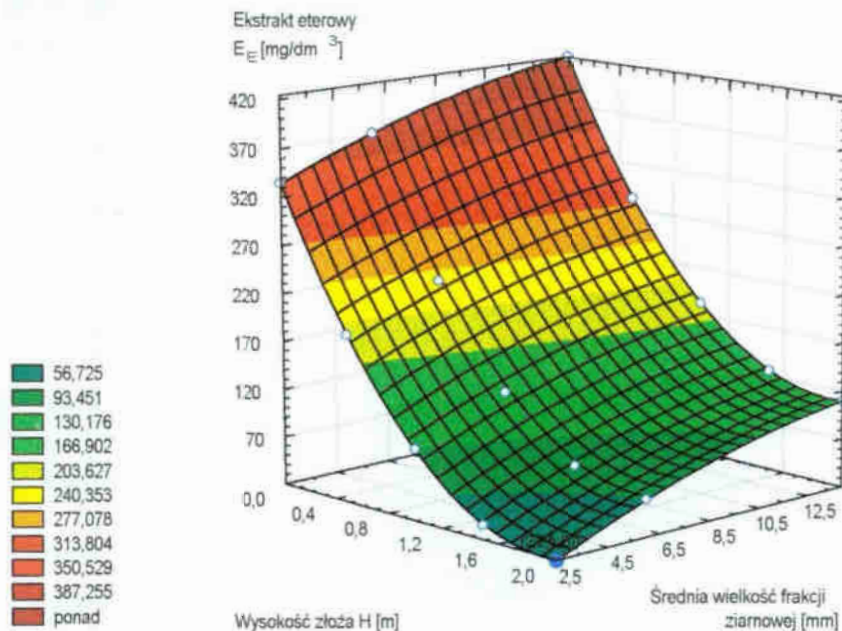
$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.183/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.183/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu sorpcji .

Tab. 5.106. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
H	φ	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
EKSTRAKT ETEROWY				
[m]	[mm]	[mg/dm ³]		
0,25	2,50	251,00	257,87	6,87
0,50	6,00	231,00	230,28	0,72
1,00	14,00	181,00	182,70	1,69
1,50	2,50	36,00	35,29	0,71
2,00	6,00	60,00	58,00	2,00
0,50	14,00	283,00	282,27	0,73
1,00	2,50	92,00	92,71	0,71
d_{sr}		1,9215		
Σd²		56,1982		
Wariancja S²		4,3362		
Odchylenie standardowe S		2,0824		
Test t⁰-Studenta		2,260		



Rys. 5.94. Wykres przestrzenny wpływu zmian wysokości złoza H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej φ [mm] na zmianę wartości ekstraktu eterowego E_E [mg/dm³] w eluacie

Równanie /5.183/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla wysokości złoza H ∈ (0 ÷ 2) m oraz średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu φ ∈

(2,5 ÷ 14,0) mm. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.94 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.183/ dla zmiennych wartości wysokości złoża H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu ϕ [mm].

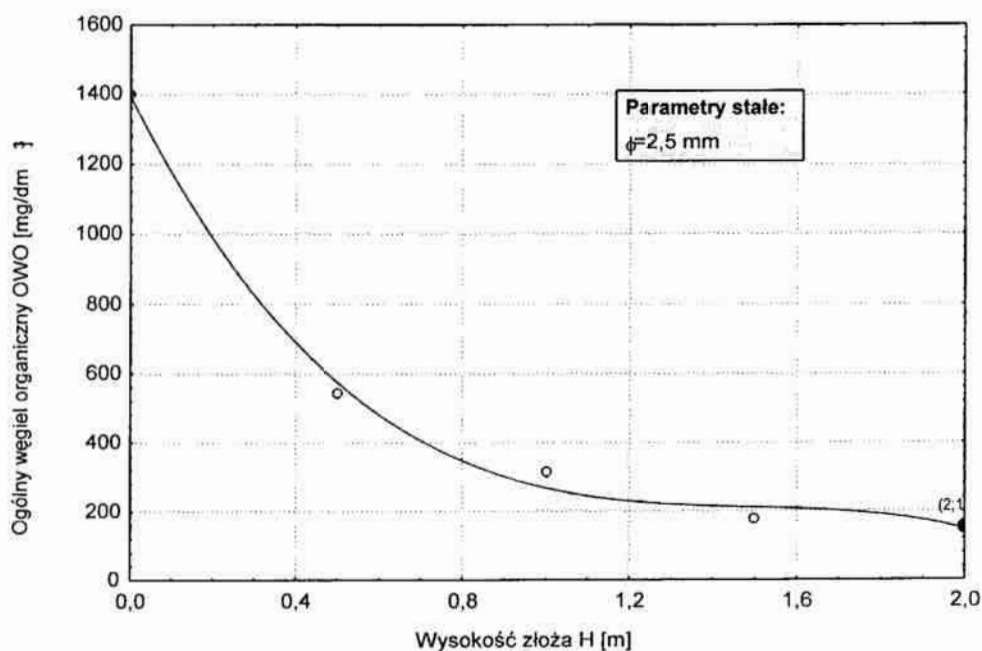
2.2.8. Ogólny węgiel organiczny OWO

Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.107 i przedstawiono na wykresie nr 5.95.

Tab. 5.107. Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego H [m] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3] w eluacie ($\phi = \text{const} = 2,50 \text{ mm}$)

Lp	WYSOKOŚĆ ZŁOŻA	OGÓLNY WĘGIEL ORGANICZNY
	H [m]	OWO [mg/dm^3]
1	0,00	1400
2	0,50	544
3	1,00	315
4	1,50	180
5	2,00	156

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. wysokości złoża H [m] w przedziale od 0,00 m do 2,00 m wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO obniża się z około $1400 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do $156 \text{ mg}/\text{dm}^3$.



Rys. 5.95. Wykres wpływu zmian wysokości złoża H [m] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3] w eluacie

Przyjęta wartość wysokości kolumny sorpcyjnej o średnim uziarnieniu węgla aktywnego 2,5 mm, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. ogólnego węgla organicznego OWO jak również biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅, chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} oraz odczynu pH to 2,00 m. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o wysokości złoża – 2,00 m i średnim uziarnieniu 2,50 mm miał wartość ogólnego węgla organicznego OWO wynoszącą 156 mg/dm³. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 88,9 %. Tak duży spadek wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO związany jest ze wzrostem wysokości kolumny sorpcyjnej, i co się z tym łączy wzrostem czasu kontaktu węgla aktywnego ze ściekiem.

Pomiar wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO, według Szperlińskiego, daje informację o całkowitej zawartości substancji organicznych. Wartość wskaźnika, jak pisze Dojlido, ogólnego węgla organicznego OWO uzależniona jest od wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ oraz wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr}. Jak wykazały przeprowadzone w niniejszej pracy badania, wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO są wprost proporcjonalne do wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ i wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr}. Jak pisze Dojlido, zależności te uwarunkowane są składem badanych próbek i dlatego są odmienne dla różnych rodzajów ścieków [31].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.95 został aproksymowany wielomianem:

$$OWO_H(H) = a_0 + a_1 \cdot H + a_2 \cdot H^2 + a_3 \cdot H^3 \quad /5.184/$$

gdzie:

- OWO_H(H) - wielkość wyjściowa zależna (ogólny węgiel organiczny OWO [mg/dm³]),
- a₀, a₁, a₂, a₃ - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- H - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (wysokość złoża H [m]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$OWO_H(H) = 1392,14 - 2314,57 \cdot H + 1534,285 \cdot H^2 - 344 \cdot H^3 \quad /5.185/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_H = OWO_H(2,00)$$

przyjmie wartość:

$$C_H = 148,14$$

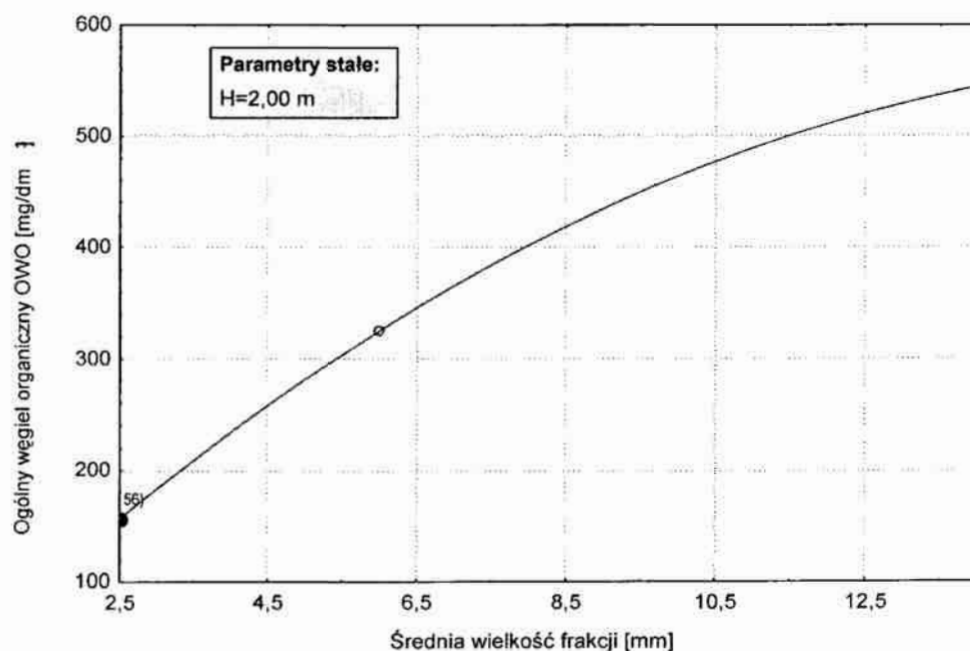
Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.108 i przedstawiono na wykresie 5.96.

Z przebiegu wykresu na rysunku 5.96 możemy stwierdzić, że przy wzroście średniej wielkości frakcji ziarnowej z wartości 2,5 mm do wartości 14,0 mm wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w eluacie wzrasta z około 156 mg/dm³ do około 544 mg/dm³.

Przyjęta średnia wartość frakcji ziarnowej węgla aktywnego kolumny o wysokości złoża 2,00 m, wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie normalatywnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. ogólnego węgla organicznego OWO jak również odczynu pH oraz chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ i biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 to 2,50 mm. Eluat po przejściu przez kolumnę sorpcyjną o średnim uziarnieniu 2,50 mm i wysokości złoża – 2,00 m miał wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO wynoszący 156 mg/dm^3 . Obniżka badanego wskaźnika zmiennego wynikowego jakim jest ogólny węgiel organiczny, związana jest bezpośrednio z dłuższym czasem kontaktu oczyszczanych ścieków na węglu aktywnym o średnim uziarnieniu 2,5 mm.

Tab. 5.108. Wyniki badań wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3] w eluacie ($H = \text{const} = 2,0 \text{ m}$)

Lp	FRACJA ZIARNOWA	WĘGIEL ORGANICZNY
	ϕ [mm]	OWO [mg/dm^3]
1	2,50	156
2	6,00	325
3	14,00	544



Rys. 5.96. Wykres wpływu zmian średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3] w eluacie

Wykres przedstawiony na rysunku 5.96 został aproksymowany równaniem:

$$OWO_{\phi}(\phi) = a_0 + a_1 \cdot \phi + a_2 \cdot \phi^2 \quad /5.186/$$

gdzie:

- $OWO_{\phi}(\phi)$ - wielkość wyjściowa zależna (ogólny węgiel organiczny OWO [mg/dm^3]),

- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- ϕ - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (średnia wielkość frakcji ziarnowej ϕ [mm]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu aproksymacji:

$$\text{OWO}_{\phi}(\phi) = 8,011 + 63,741 \cdot \phi - 1,818 \cdot \phi^2 \quad /5.187/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$\text{OWO}_{H\phi}(H, \phi) = \text{OWO}_H(H) + \text{OWO}_{\phi}(\phi) - C_H \quad /5.188/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$\begin{aligned} \text{OWO}_{H\phi}(H, \phi) = & -2314,57 \cdot H + 1534,285 \cdot H^2 - 344 \cdot H^3 + \\ & + 63,741 \cdot \phi - 1,818 \cdot \phi^2 + 1252,011 \end{aligned} \quad /5.189/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.189/ wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO i porównano to z wynikami tej wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tablicy 5.109 łącznie z oceną dokładności równania /5.189/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

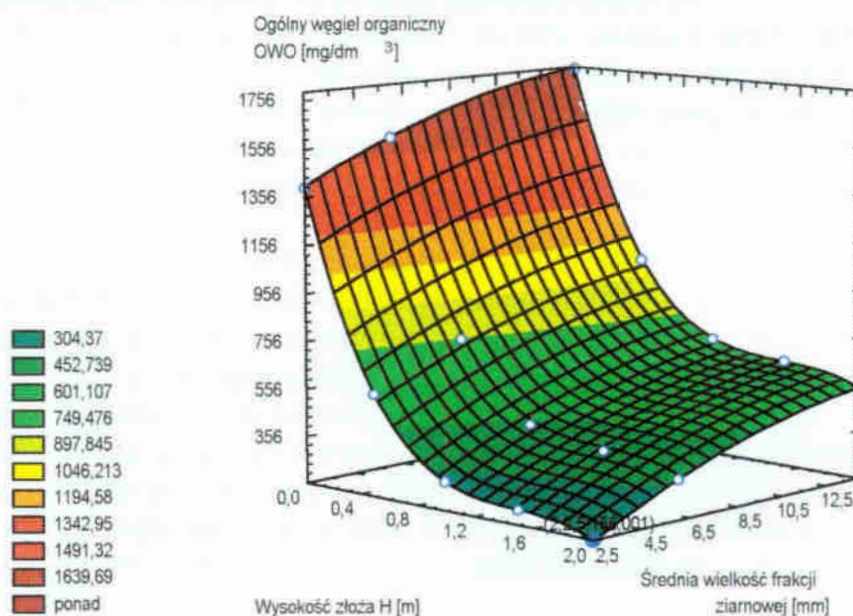
Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.189/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.189/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości procesu sorpcji .

Równanie /5.189/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla wysokości złoża $H \in (0 \div 2)$ m oraz średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu $\phi \in (2,5 \div 14,0)$ mm. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Tab. 5.109. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
H	ϕ	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
[m]	[mm]	OGÓLNY WĘGIEL ORGANICZNY		
		[mg/dm ³]		
0,25	2,50	921,00	911,88	9,12
0,50	6,00	750,00	752,30	2,30
1,00	14,00	660,00	663,77	3,77
1,50	2,50	221,00	219,29	1,71
2,00	6,00	325,00	325,01	0,01
0,50	14,00	972,00	971,34	0,66
1,00	2,50	276,00	275,72	0,28
d_{śr}		2,5505		
Σd²		106,1834		
Wariancja S²		8,6641		
Odchylenie standardowe S		2,9435		
Test t⁰-Studenta		2,122		



Rys. 5.97. Wykres przestrzenny wpływu zmian wysokości złoza H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej ϕ [mm] na zmianę wartości węgla organicznego OWO [mg/dm³] w eluacie

Na rysunku 5.97 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.189/ dla zmiennych wartości wysokości złoza H [m] i średniej wielkości frakcji ziarnowej procesu ϕ [mm].

.2.3. Badania spadku zdolności sorpcyjnej złoża

.2.3.1. Metodyka doświadczalnictwa

Parametrami zmiennymi niezależnymi w badanym spadku zdolności sorpcyjnej złoża węgla aktywnego ziarnistego była:

□ x_1 – porcja ścieków V [dm^3],

Parametrami zmiennymi zależnymi tzw. wynikowymi były [11, 30, 31, 40, 60, 90]:

□ y_1 – odczyn pH [-],

□ y_2 – chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],

□ y_3 – biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],

□ y_4 – zawiesina ogólna Z [mg/dm^3],

□ y_5 – substancje rozpuszczone S_R [mg/dm^3],

□ y_6 – sucha pozostałość S_P [mg/dm^3],

□ y_7 – ekstrakt eterowy E_E [mg/dm^3],

□ y_8 – ogólny węgiel organiczny OWO [mg/dm^3],

Pozostałe warunki procesu były identyczne jak w przypadku poprzednich badań procesu sorpcji, tj. minimalna temperatura początkowa cieczy nadosadowej, nadawanej do kolumny sorpcyjnej wynosiła około 20°C .

Parametrem zmiennym niezależnym była dawka ścieków nadana do procesu sorpcji V [dm^3]. Jednostkowa ilość ścieków nadawanych na kolumnę sorpcyjną wynosiła 5 dm^3 . W celu uchwycenia zwartości mian poszczególnych parametrów zmiennych wynikowych, na kolumnę sorpcyjną jak na rysunku 5.73 nadano 5 porcji ścieków. Ostateczna dawka ścieków przepuszczona przez kolumnę sorpcyjną wynosiła 25 dm^3 .

Badanie spadku zdolności sorpcyjnej złoża węgla aktywnego ziarnistego prowadzone było z wykorzystaniem szklanej kolumny – rysunek 5.73, o średnicy 5 cm, wypełnionej węglem aktywnym o średnim uziarnieniu $\phi = 2,5 \text{ mm}$ i wysokości złoża $H = 2,00 \text{ m}$. Pojemność usypowa wynosiła $3,927 \text{ dm}^3$. Wykresy spadku zdolności sorpcyjnej zilustrowano na rysunkach od 5.98 do 5.105.

Nadawę na kolumnę sorpcyjną stanowiła ciecz nadosadowa otrzymana w wyniku koagulacji wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w pierwszym węźle technologicznym, przy stężeniu koagulantu $D=2,00 \text{ g}/\text{dm}^3$ i temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu $T=20^\circ\text{C}$ – jako wartości quasi optymalnych – tabela 5.85.

.2.3.2. Opis i analiza wyników

.2.3.2.1. Odczyn pH

Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków na zmianę wartości odczynu pH w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.110 i przedstawiono na wykresie 5.98.

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie dawki ścieków V w przedziale od $5,00 \text{ dm}^3$ do $25,00 \text{ dm}^3$ średnia wartość wskaźnika odczynu pH minimalnie wzrasta od wartości 8,98 do około 8,981. Zmiana wartości wskaźnika jest w granicy błędu doświadczenia – dlatego też to badanie powtórzono wielokrotnie.

Tab. 5.110. Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków V [dm^3] na zmianę wartości odczynu pH [-] w eluacie ($\phi = 2,5$ mm, $H = 2,00$ m)

Lp	DAWKA ŚCIEKÓW	ODCZYN
	V [dm^3]	pH [-]
1	5	8,980
2	10	8,981
3	15	8,980
4	20	8,981
5	25	8,981

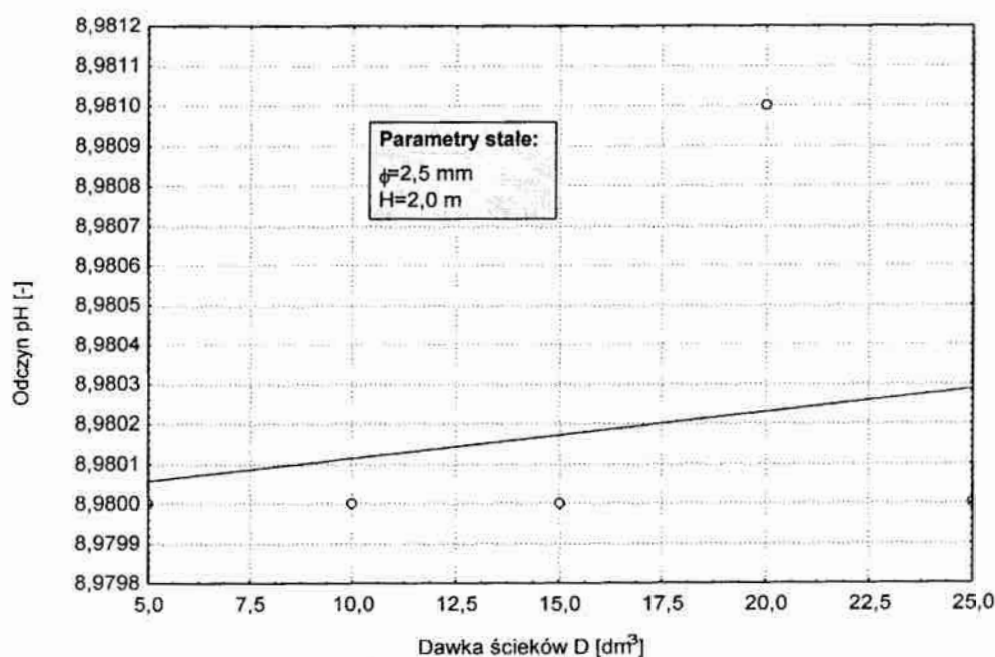
Jak wynika z badań złożę wyczerpuje się tylko w niewielkim stopniu wobec rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego i którego wartość dąży liniowo do odczynu pH około 12,3 – tabela 5.85.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.98 został aproksymowany równaniem:

$$\text{pH}_V(V) = a_0 + a_1 \cdot V \quad /5.190/$$

gdzie:

- $\text{pH}_V(V)$ - wielkość wyjściowa zależna (odczyn pH [-]),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu pierwszego stopnia,
- V - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka ścieków [dm^3]).



Rys. 5.98. Wykres wpływu zmian dawki ścieków V [dm^3] na zmianę wartości wskaźnika odczynu pH [-] w eluacie

Aproksymowane równanie przyjmie postać:

$$\text{pH}_V(V) = 8,98 + 0,0001146 \cdot V \quad /5.191/$$

Jak wynika z rozwiązania równania 5.191 eluat z kolumny sorpcyjnej osiągnie wartość badanego parametru zmiennego wynikowego tj. odczynu pH 9,00 po przepuszczeniu przez tą kolumnę około 1,75 m³.

Równanie /5.191/ może być zatem znaleźć zastosowanie do prognozowania czasu trwania procesu sorpcji na złożu ziarnistego węgla aktywnego o średniej wielkości frakcji ziarnowej $\phi = 2,5$ mm oraz wysokości złoża sorpcyjnego $H = 2$ m. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian parametru zmiennego niezależnego tj. dawki ścieków, przy zachowaniu tej samej wysokości złoża i przy tym samym oczywiście węglu aktywnym – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Jednak przy założeniu, że objętość nasypowa rzeczywistej jednej kolumny sorpcyjnej wynosi 0,393 m³, oraz że w ciągu doby w Fabryce Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan powstaje około 100 m³ ścieków, można przyjąć praktyczną objętość wyczerpania zdolności sorpcyjnej, odnośnie rozpatrywanego tutaj wskaźnika tj. odczynu pH, takiej kolumny około 175 m³.

Podczas pracy układu składającego się z 4 kolumn sorpcyjnych, całkowita objętość ścieków nadanych do procesu sorpcji, aż do momentu wyczerpania się zdolności sorpcyjnej, jeżeli chodzi o parametr zmienny wynikowy - odczyn pH, wynosi około 700 m³, czyli całkowity czas pracy wynosi około 7 dni.

2.3.2.2. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$

Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.111 i przedstawiono na wykresie 5.99.

Tab. 5.111. Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków V [dm³] na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ [mg O₂/dm³] w eluacie ($\phi = 2,5$ mm, $H = 2,00$ m)

Lp	DAWKA ŚCIEKÓW	CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	V [dm ³]	$ChZT_{Cr}$ [mg O ₂ /dm ³]
1	5	97,00
2	10	98,00
3	15	97,00
4	20	97,00
5	25	98,00

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie dawki ścieków V w przedziale od 5,00 dm³ do 25,00 dm³ średnia wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ minimalnie wzrasta od wartości 97 do około 98 mg O₂/dm³. Zmiana wartości wskaźnika jest w granicy błędów doświadczenia – dlatego też to badanie powtórzono wielokrotnie.

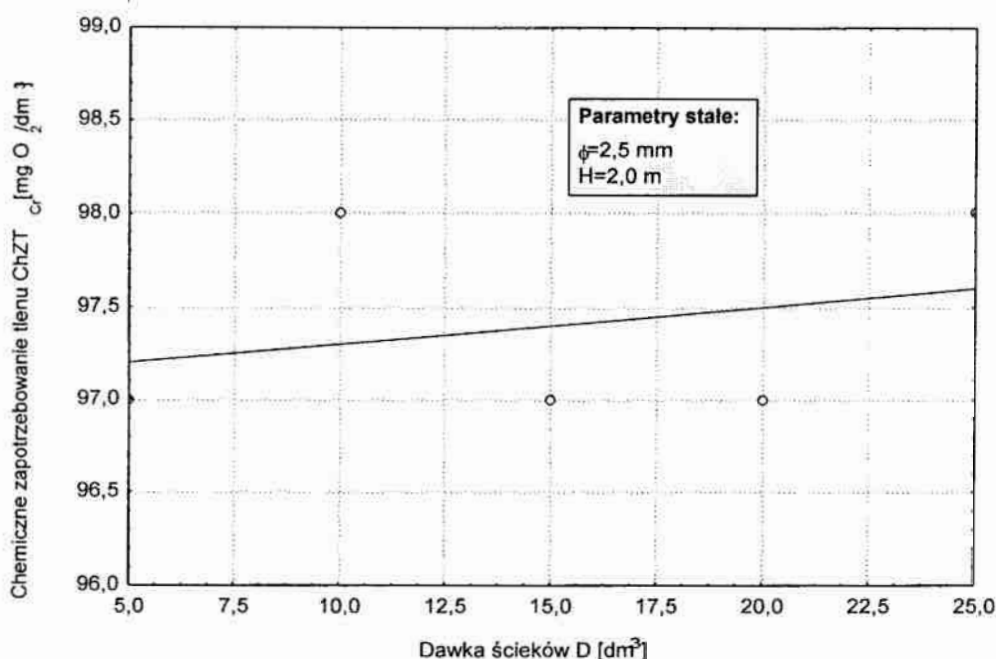
Jak wynika z badań złoża wyczerpuje się tylko w niewielkim stopniu wobec rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego i który dąży liniowo do wartości tego chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$ około 1604 – tabela 5.85.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.99 został aproksymowany równaniem:

$$ChZT_{Cr}(V) = a_0 + a_1 \cdot V \quad /5.192/$$

gdzie:

- $\text{ChZT}_{\text{Cr}}(V)$ - wielkość wyjściowa zależna (chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr}),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu pierwszego stopnia,
- V - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka ścieków [dm^3]).



Rys. 5.99. Wykres wpływu zmian dawki ścieków V [dm^3] na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} w eluacie

Aproksymowane równanie przyjmie postać:

$$\text{ChZT}_{\text{Cr}}(V) = 97,1 + 0,023 \cdot V \quad /5.193/$$

Jak wynika z rozwiązania równania /5.193/ eluat z kolumny sorpcyjnej osiągnie wartość badanego parametru zmiennego wynikowego tj. chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} 150 po przepuszczeniu przez tą kolumnę około $2,30 \text{ m}^3$.

Równanie /5.193/ może być zatem znaleźć zastosowanie do prognozowania czasu trwania procesu sorpcji na złożu ziarnistego węgla aktywnego o średniej wielkości frakcji ziarnowej $\phi = 2,5 \text{ mm}$ oraz wysokości złoża sorpcyjnego $H = 2 \text{ m}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian parametru zmiennego niezależnego tj. dawki ścieków, przy zachowaniu tej samej wysokości złoża i przy tym samym oczywiście węglu aktywnym – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Jednak przy założeniu, że objętość nasypowa rzeczywistej jednej kolumny sorpcyjnej wynosi $0,393 \text{ m}^3$, oraz że w ciągu doby w Fabryce Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan powstaje około 100 m^3 ścieków, można przyjąć praktyczną objętość wyczerpania zdolności sorpcyjnej, odnośnie rozpatrywanego tutaj wskaźnika tj. chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr} , takiej kolumny około 230 m^3 .

Podczas pracy układu składającego się z 4 kolumn sorpcyjnych, całkowita objętość ścieków nadanych do procesu sorpcji, aż do momentu wyczerpania się

zdolności sorpcyjnej, jeżeli chodzi o parametr zmienny wynikowy - chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$, wynosi około 920 m^3 , czyli całkowity czas pracy wynosi około 9 dni.

2.3.2.3. Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5

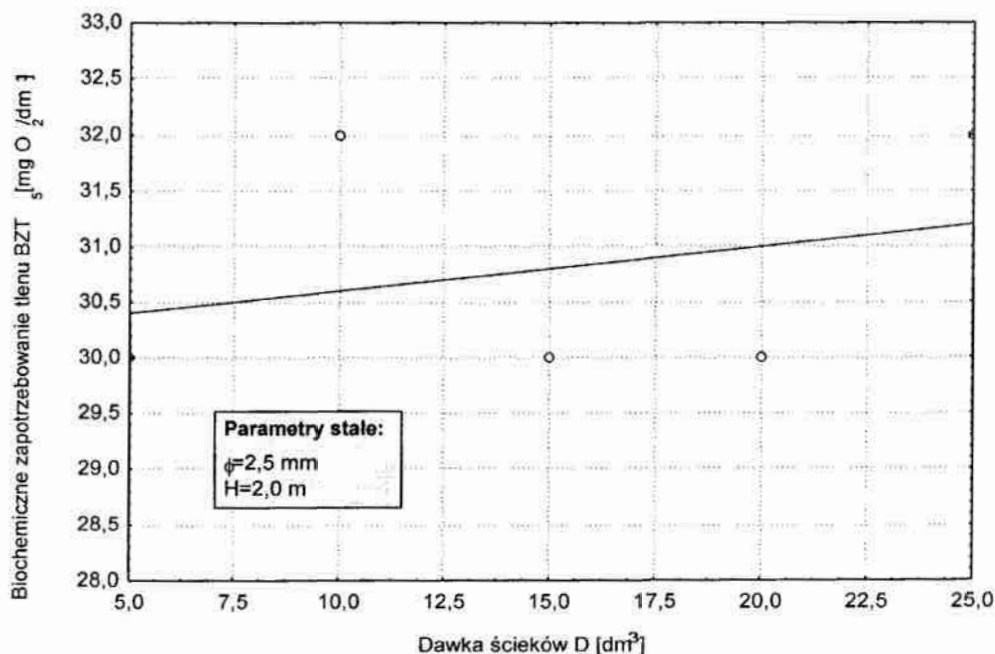
Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.112 i przedstawiono na wykresie 5.100.

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie dawki ścieków V w przedziale od $5,00 \text{ dm}^3$ do $25,00 \text{ dm}^3$ średnia wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 minimalnie wzrasta od wartości 30 do około $32 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Zmiana wartości wskaźnika jest w granicy błędu doświadczenia – dlatego też to badanie powtórzono wielokrotnie.

Jak wynika z badań złożę wyczerpuje się tylko w niewielkim stopniu wobec rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego tj. biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 , który dąży do wartości około $580 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ – tabela 5.85.

Tab. 5.112. Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków V [dm^3] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] w eluacie ($\phi = 2,5 \text{ mm}$, $H = 2,00 \text{ m}$)

Lp	DAWKA ŚCIEKÓW	BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU
	V [dm^3]	BZT_5 [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]
1	5	30,00
2	10	32,00
3	15	30,00
4	20	30,00
5	25	32,00



Rys. 5.100. Wykres wpływu zmian dawki ścieków V [dm^3] na zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 w eluacie

Wykres przedstawiony na rysunku 5.100 został aproksymowany równaniem:

$$BZT_5(V) = a_0 + a_1 \cdot V \quad /5.194/$$

gdzie:

- $BZT_5(V)$ - wielkość wyjściowa zależna (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu pierwszego stopnia,
- V - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka ścieków [dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać:

$$BZT_5(V) = 30,2 + 0,04 \cdot V \quad /5.195/$$

Minimalną wartością wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 , jaką można uzyskać w takim układzie, podczas prowadzenia procesu sorpcji jest $30 \text{ mg O}_2/dm^3$ – tabela 5.112. Wartość ta stanowi jednocześnie wartość normatywną, odnośnie ścieków odprowadzanych do gruntu [128].

Równanie /5.195/ może być zatem znaleźć zastosowanie do prognozowania czasu trwania procesu sorpcji na złożu ziarnistego węgla aktywnego o średniej wielkości frakcji ziarnowej $\phi = 2,5 \text{ mm}$ oraz wysokości złoża sorpcyjnego $H = 2 \text{ m}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian parametru zmiennego niezależnego tj. dawki ścieków, przy zachowaniu tej samej wysokości złoża i przy tym samym oczywiście węglu aktywnym – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

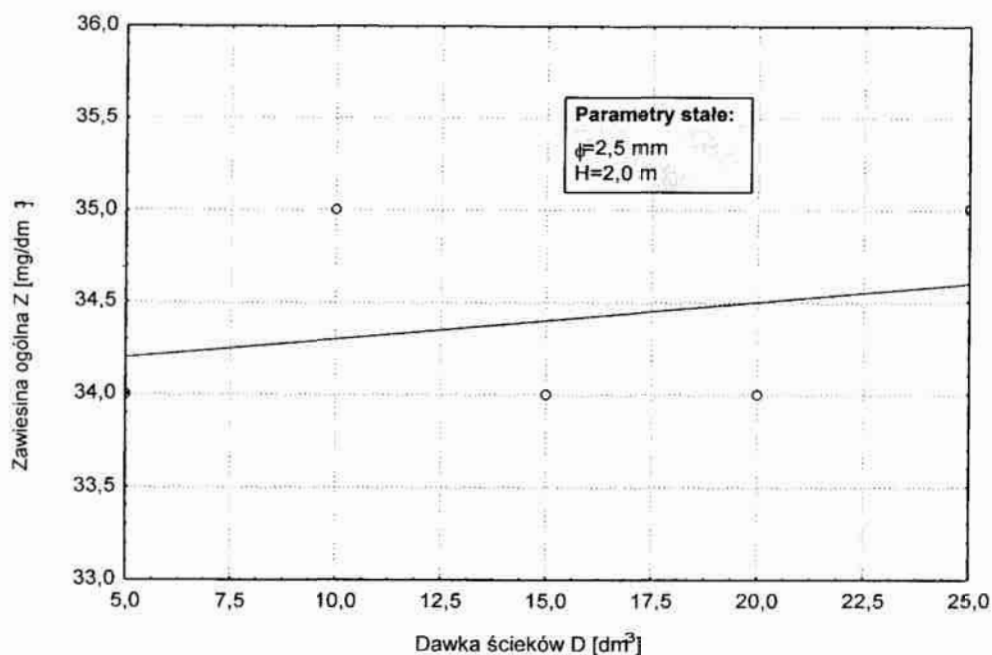
2.3.2.4. Zawiesina ogólna Z

Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.113 i przedstawiono na wykresie 5.101.

Tab. 5.113. Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków $V [dm^3]$ na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej $Z [mg/dm^3]$ w eluacie ($\phi = 2,5 \text{ mm}$, $H = 2,00 \text{ m}$)

Lp	DAWKA ŚCIEKÓW	ZAWIESINA OGÓLNA
	$V [dm^3]$	$Z [mg/dm^3]$
1	5	34
2	10	35
3	15	34
4	20	34
5	25	35

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie dawki ścieków V w przedziale od $5,00 \text{ dm}^3$ do $25,00 \text{ dm}^3$ średnia wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z minimalnie wzrasta od wartości 34 do około 35 mg/dm^3 . Zmiana wartości wskaźnika jest w granicy błędu doświadczenia – dlatego też to badanie powtórzo-no wielokrotnie.



Rys. 5.101. Wykres wpływu zmian dawki ścieków V [dm³] na zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z w eluacie

Jak wynika z badań złożo wyczerpuje się tylko w niewielkim stopniu wobec rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego tj. zawiesiny ogólnej Z, który dąży do wartości około 50 mg/dm³ – tabela 5.85.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.101 został aproksymowany równaniem:

$$Z(V) = a_0 + a_1 \cdot V \quad /5.195/$$

gdzie:

- Z(V) - wielkość wyjściowa zależna (zawiesina ogólna Z),
- a₀, a₁ - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu pierwszego stopnia,
- V - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka ścieków [dm³]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać:

$$Z(V) = 34,1 + 0,02 \cdot V \quad /5.196/$$

Jak wynika z rozwiązania równania /5.196/ eluat z kolumny sorpcyjnej osiągnie wartość badanego parametru zmiennego wynikowego tj. zawiesiny ogólnej Z 50 po przepuszczeniu przez tą kolumnę około 0,76 m³.

Równanie /5.196/ może być zatem znaleźć zastosowanie do prognozowania czasu trwania procesu sorpcji na złożu ziarnistego węgla aktywnego o średniej wielkości frakcji ziarnowej φ = 2,5 mm oraz wysokości złoża sorpcyjnego H = 2 m. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian parametru zmiennego niezależnego tj. dawki ścieków, przy zachowaniu tej samej wysokości złoża i przy tym samym oczywiście węgla aktywnym – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Jednak przy założeniu, że objętość nasykowa rzeczywistej jednej kolumny sorpcyjnej wynosi $0,393 \text{ m}^3$, oraz że w ciągu doby w Fabryce Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan powstaje około 100 m^3 ścieków, można przyjąć praktyczną objętość wyczerpania zdolności sorpcyjnej, odnośnie rozpatrywanego tutaj wskaźnika zawiesiny ogólnej Z, takiej kolumny około 76 m^3 .

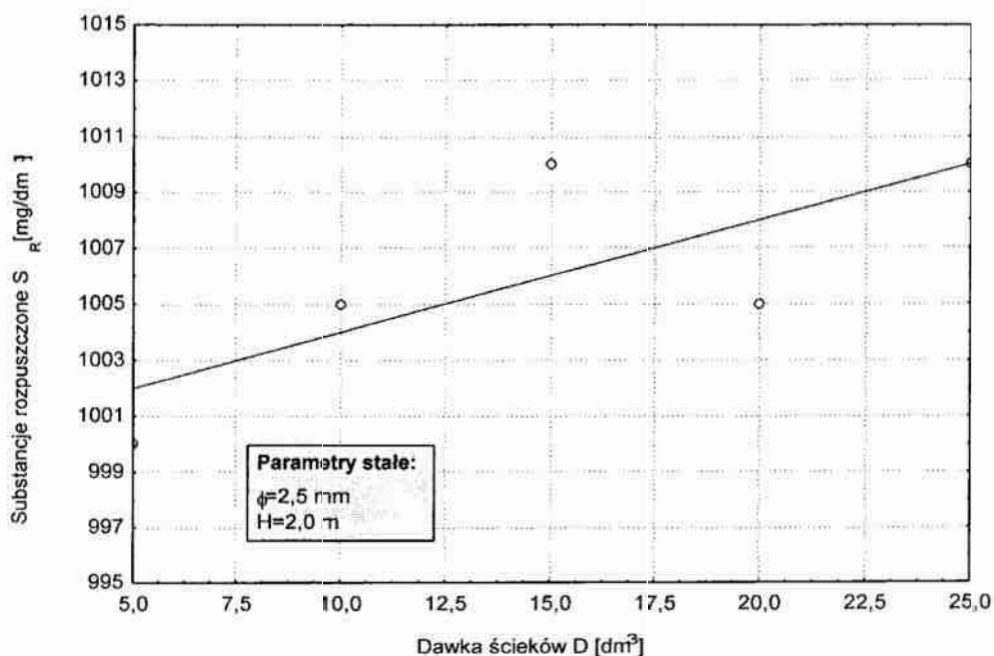
Podczas pracy układu składającego się z 4 kolumn sorpcyjnych, całkowita objętość ścieków nadanych do procesu sorpcji, aż do momentu wyczerpania się zdolności sorpcyjnej, jeżeli chodzi o parametr zmienny wynikowy - zawiesiny ogólnej Z, wynosi około 304 m^3 , czyli całkowity czas pracy wynosi około 3 dni.

5.2.3.2.5. Substancje rozpuszczone S_R

Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.114 i przedstawiono na wykresie 5.102.

Tab. 5.114. Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków V [dm^3] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] w eluacie ($\phi = 2,5 \text{ mm}$, $H = 2,00 \text{ m}$)

Lp	DAWKA ŚCIEKÓW	SUBSTANCJE ROZPUSZCZONE
	V [dm^3]	S_R [mg/dm^3]
1	5	1000
2	10	1005
3	15	1010
4	20	1005
5	25	1010



Rys. 5.102. Wykres wpływu zmian dawki ścieków V [dm^3] na zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R w eluacie

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie dawki ścieków V w przedziale od $5,00 \text{ dm}^3$ do $25,00 \text{ dm}^3$ średnia wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R minimalnie wzrasta od wartości 34 do około 35 mg/dm^3 . Zmiana wartości wskaźnika jest w granicy błędu doświadczenia – dlatego też to badanie powtórzono wielokrotnie.

Jak wynika z badań złożę wyczerpuje się tylko w niewielkim stopniu wobec rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego tj. substancji rozpuszczonych S_R , który dąży do wartości około 2780 mg/dm^3 – tabela 5.85.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.102 został aproksymowany równaniem:

$$S_R(V) = a_0 + a_1 \cdot V \quad /5.197/$$

gdzie:

- $S_R(V)$ - wielkość wyjściowa zależna (substancje rozpuszczone S_R),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu pierwszego stopnia,
- V - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka ścieków [dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać:

$$S_R(V) = 1000 + 0,4 \cdot V \quad /5.198/$$

Jak wynika z rozwiązania równania /5.198/ eluat z kolumny sorpcyjnej osiągnie wartość badanego parametru zmiennego wynikowego tj. substancji rozpuszczonych S_R 2000 po przepuszczeniu przez tą kolumnę około $2,5 \text{ m}^3$.

Równanie /5.198/ może być zatem znaleźć zastosowanie do prognozowania czasu trwania procesu sorpcji na złożu ziarnistego węgla aktywnego o średniej wielkości frakcji ziarnowej $\phi = 2,5 \text{ mm}$ oraz wysokości złoża sorpcyjnego $H = 2 \text{ m}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian parametru zmiennego niezależnego tj. dawki ścieków, przy zachowaniu tej samej wysokości złoża i przy tym samym oczywiście węglu aktywnym – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Jednak przy założeniu, że objętość nasypowa rzeczywistej jednej kolumny sorpcyjnej wynosi $0,393 \text{ m}^3$, oraz że w ciągu doby w Fabryce Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan powstaje około 100 m^3 ścieków, można przyjąć praktyczną objętość wyczerpania zdolności sorpcyjnej, odnośnie rozpatrywanego tutaj wskaźnika substancji rozpuszczonych S_R , takiej kolumny około 250 m^3 .

Podczas pracy układu składającego się z 4 kolumn sorpcyjnych, całkowita objętość ścieków nadanych do procesu sorpcji, aż do momentu wyczerpania się zdolności sorpcyjnej, jeżeli chodzi o parametr zmienny wynikowy - substancji rozpuszczonych S_R , wynosi około 1000 m^3 , czyli całkowity czas pracy wynosi około 10 dni.

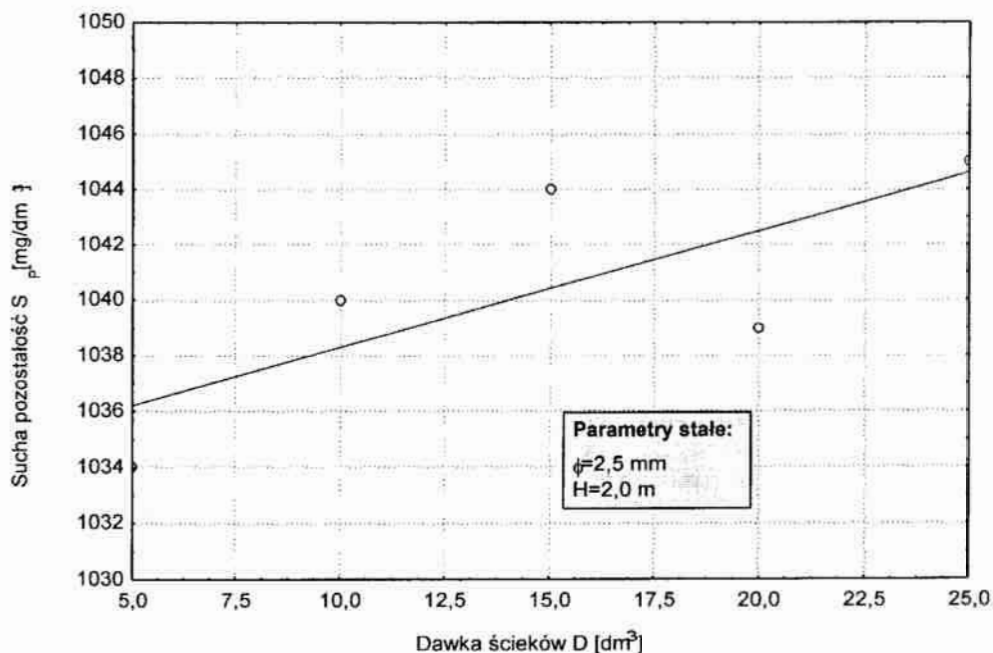
2.3.2.6. Sucha pozostałość S_p

Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_p w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.115 i przedstawiono na wykresie 5.103.

Tab. 5.115. Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków V [dm^3] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_p [mg/dm^3] w eluacie ($\phi = 2,5$ mm, $H = 2,00$ m)

Lp	DAWKA ŚCIEKÓW	SUCHA POZOSTAŁOŚĆ
	V [dm^3]	S_p [mg/dm^3]
1	5	1034
2	10	1040
3	15	1044
4	20	1039
5	25	1045

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie dawki ścieków V w przedziale od $5,00$ dm^3 do $25,00$ dm^3 średnia wartość wskaźnika suchej pozostałości S_p minimalnie wzrasta od wartości 1034 do około 1045 mg/dm^3 . Zmiana wartości wskaźnika wynikająca z sumy wskaźnika zawiesiny ogólnej Z i substancji rozpuszczonych S_R jest w granicy błędu doświadczenia – dlatego też to badanie powtórzono wielokrotnie.



Rys. 5.103. Wykres wpływu zmian dawki ścieków V [dm^3] na zmianę wartości wskaźnika suchej pozostałości S_p w eluacie

Jak wynika z badań złożo wyczerpuje się tylko w niewielkim stopniu wobec rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego tj. suchej pozostałości S_p , który dąży do wartości około 4056 mg/dm^3 – tabela 5.85.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.102 został aproksymowany równaniem:

$$S_p(V) = a_0 + a_1 \cdot V \quad /5.197/$$

gdzie:

- $S_p(V)$ - wielkość wyjściowa zależna (suchej pozostałości S_p),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu pierwszego stopnia,
- V - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka ścieków [dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać:

$$S_p(V) = 1000 + 0,4 \cdot V \quad /5.198/$$

Jak wynika z rozwiązania równania /5.198/ eluat z kolumny sorpcyjnej osiągnie wartość badanego parametru zmiennego wynikowego tj. suchej pozostałości S_p 2050 po przepuszczeniu przez tą kolumnę około $2,42 \text{ m}^3$.

Równanie /5.198/ może być zatem znaleźć zastosowanie do prognozowania czasu trwania procesu sorpcji na złożu ziarnistego węgla aktywnego o średniej wielkości frakcji ziarnowej $\phi = 2,5 \text{ mm}$ oraz wysokości złoża sorpcyjnego $H = 2 \text{ m}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian parametru zmiennego niezależnego tj. dawki ścieków, przy zachowaniu tej samej wysokości złoża i przy tym samym oczywiście węglu aktywnym – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Jednak przy założeniu, że objętość nasypowa rzeczywistej jednej kolumny sorpcyjnej wynosi $0,393 \text{ m}^3$, oraz że w ciągu doby w Fabryce Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan powstaje około 100 m^3 ścieków, można przyjąć praktyczną objętość wyczerpania zdolności sorpcyjnej, odnośnie rozpatrywanego tutaj wskaźnika suchej pozostałości S_p , takiej kolumny około 242 m^3 .

Podczas pracy układu składającego się z 4 kolumn sorpcyjnych, całkowita objętość ścieków nadanych do procesu sorpcji, aż do momentu wyczerpania się zdolności sorpcyjnej, jeżeli chodzi o parametr zmienny wynikowy - suchej pozostałości S_p , wynosi około 968 m^3 , czyli całkowity czas pracy wynosi około 9 dni.

2.3.2.7. Ekstrakt eterowy E_E

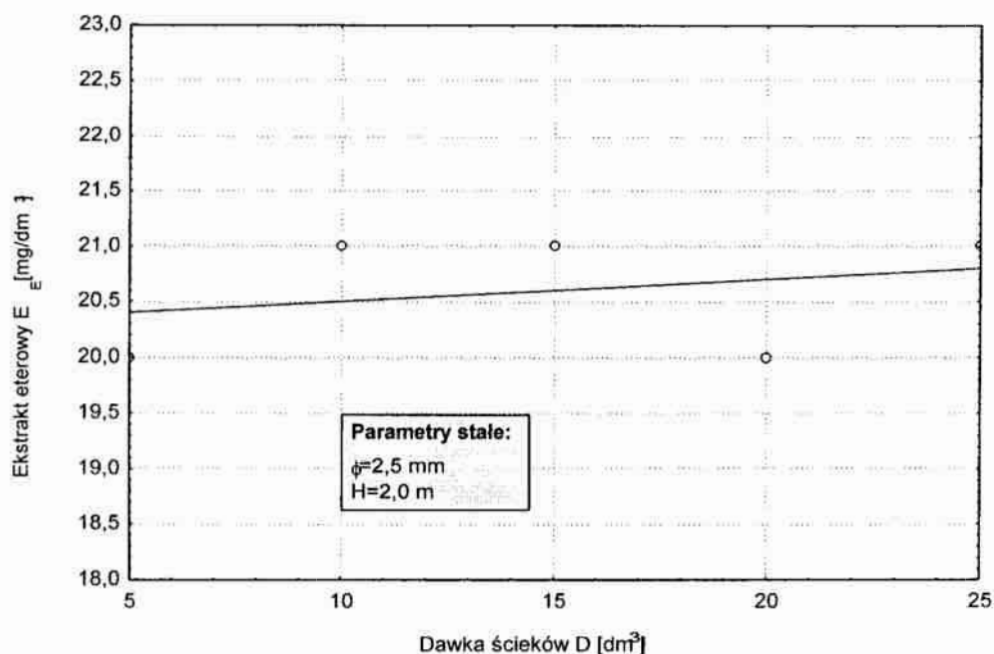
Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.116 i przedstawiono na wykresie 5.104.

Tab. 5.116. Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków V [dm^3] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E [mg/dm^3] w eluacie ($\phi = 2,5 \text{ mm}$, $H = 2,00 \text{ m}$)

Lp	DAWKA ŚCIEKÓW	EKSTRAKT ETEROWY
	V [dm^3]	E_E [mg/dm^3]
1	5	20
2	10	21
3	15	21
4	20	20
5	25	21

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie dawki ścieków V w przedziale od $5,00 \text{ dm}^3$ do $25,00 \text{ dm}^3$ średnia wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E_E minimalnie wzrasta od wartości 1034 do około $1045 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Zmiana

wartości wskaźnika jest w granicy błędu doświadczenia – dlatego też to badanie powtórzono wielokrotnie.



Rys. 5.104. Wykres wpływu zmian dawki ścieków V [dm³] na zmianę wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E_E w elucie

Jak wynika z badań złoże wyczerpuje się tylko w niewielkim stopniu wobec rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego tj. ekstraktu eterowego E_E , który dąży do wartości około 320 mg/dm³ – tabela 5.85.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.104 został aproksymowany równaniem:

$$E_E(V) = a_0 + a_1 \cdot V \quad /5.199/$$

gdzie:

- $E_E(V)$ - wielkość wyjściowa zależna (ekstraktu eterowego E_E),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu pierwszego stopnia,
- V - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka ścieków [dm³]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać:

$$E_E(V) = 20,3 + 0,02 \cdot V \quad /5.200/$$

Jak wynika z rozwiązania równania /5.200/ eluat z kolumny sorpcyjnej osiągnie wartość badanego parametru zmiennego wynikowego tj. ekstraktu eterowego E_E 30 po przepuszczeniu przez tą kolumnę około 0,49 m³.

Równanie /5.198/ może być zatem znaleźć zastosowanie do prognozowania czasu trwania procesu sorpcji na złożu ziarnistego węgla aktywnego o średniej wielkości frakcji ziarnowej $\phi = 2,5$ mm oraz wysokości złoża sorpcyjnego $H = 2$ m.

Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian parametru zmiennego niezależnego tj. dawki ścieków, przy zachowaniu tej samej wysokości złoża i przy tym samym oczywiście węglu aktywnym – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Jednak przy założeniu, że objętość nasypowa rzeczywistej jednej kolumny sorpcyjnej wynosi $0,393 \text{ m}^3$, oraz że w ciągu doby w Fabryce Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan powstaje około 100 m^3 ścieków, można przyjąć praktyczną objętość wyczerpania zdolności sorpcyjnej, odnośnie rozpatrywanego tutaj wskaźnika ekstraktu eterowego E_E , takiej kolumny około 50 m^3 .

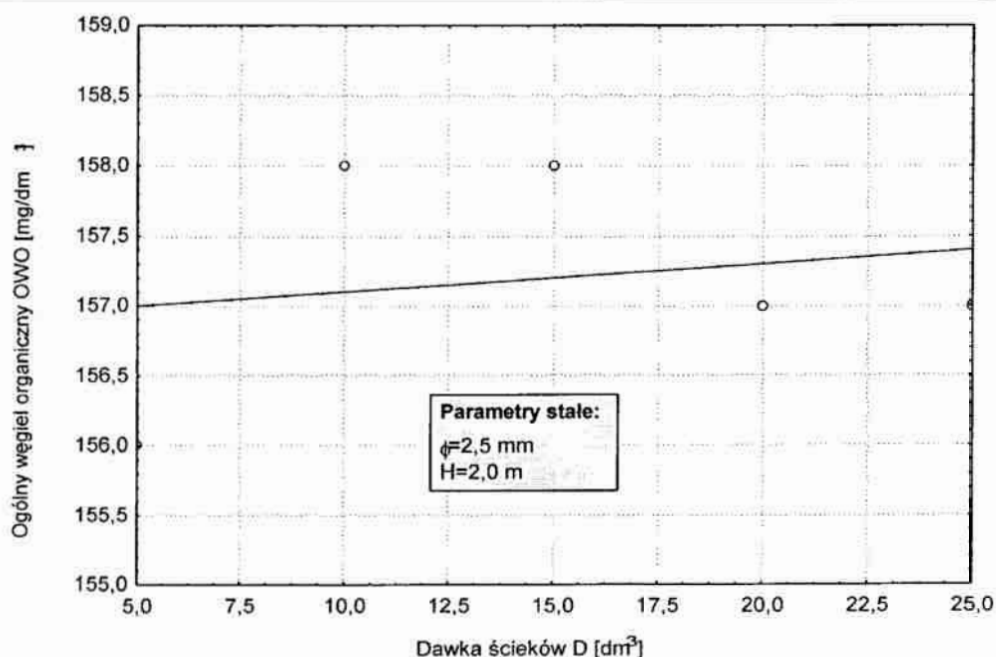
Podczas pracy układu składającego się z 4 kolumn sorpcyjnych, całkowita objętość ścieków nadanych do procesu sorpcji, aż do momentu wyczerpania się zdolności sorpcyjnej, jeżeli chodzi o parametr zmienny wynikowy - ekstraktu eterowego E_E , wynosi około 200 m^3 , czyli całkowity czas pracy wynosi około 2 dni.

2.3.2.8. Ogólny węgiel organiczny OWO

Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w eluacie po procesie sorpcji zawarto w tabeli 5.117 i przedstawiono na wykresie 5.105.

Tab. 5.117. Wyniki badań wpływu zmian dawki ścieków $V [\text{dm}^3]$ na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO $[\text{mg}/\text{dm}^3]$ w eluacie ($\phi = 2,5 \text{ mm}$, $H = 2,00 \text{ m}$)

Lp	DAWKA ŚCIEKÓW	OGÓLNY WĘGIEL ORGANICZNY
	$V [\text{dm}^3]$	OWO $[\text{mg}/\text{dm}^3]$
1	5	156
2	10	158
3	15	158
4	20	157
5	25	157



Rys. 5.105. Wykres wpływu zmian dawki ścieków $V [\text{dm}^3]$ na zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO w eluacie

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie dawki ścieków V w przedziale od $5,00 \text{ dm}^3$ do $25,00 \text{ dm}^3$ średnia wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO minimalnie wzrasta od wartości 156 do około 157 mg/dm^3 . Zmiana wartości wskaźnika jest w granicy błędu doświadczenia – dlatego też to badanie powtórzono wielokrotnie.

Jak wynika z badań złożę wyczerpuje się tylko w niewielkim stopniu wobec rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego tj. ogólnego węgla organicznego OWO, który dąży do wartości około 1400 mg/dm^3 – tabela 5.85.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.105 został aproksymowany równaniem:

$$\text{OWO}(V) = a_0 + a_1 \cdot V \quad /5.199/$$

gdzie:

- $\text{OWO}(V)$ - wielkość wyjściowa zależna (ogólnego węgla organicznego OWO),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu pierwszego stopnia,
- V - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka ścieków [dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać:

$$\text{OWO}(V) = 156,9 + 0,02 \cdot V \quad /5.200/$$

Minimalną wartością wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO, jaką można uzyskać w takim układzie, podczas prowadzenia procesu sorpcji jest 156 mg/dm^3 – tabela 5.117. Wartość ta jest wartością nieco mniejszą niż normatywna, której wartość wynosi 150 mg/dm^3 , odnośnie ścieków odprowadzanych do gruntu [128].

Równanie /5.200/ może być zatem znaleźć zastosowanie do prognozowania czasu trwania procesu sorpcji na złożu ziarnistego węgla aktywnego o średniej wielkości frakcji ziarnowej $\phi = 2,5 \text{ mm}$ oraz wysokości złoża sorpcyjnego $H = 2 \text{ m}$. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian parametru zmiennego niezależnego tj. dawki ścieków, przy zachowaniu tej samej wysokości złoża i przy tym samym oczywiście węglu aktywnym – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

3. BADANIA PROCESU SEDYMENTACJI ODŚRODKOWEJ

3.1. Metodyka doświadczalnictwa

Do badań procesu sedymentacji odśrodkowej nadawany był osad pokoagulacyjny, czyli wylew (produkt zagęszczony) po procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w ilości $D=2,00 \text{ g/dm}^3$ i temperaturze początkowej ścieku nadanego do procesu $T=20^\circ\text{C}$. Ściek zawiesinowy nadany do procesu sedymentacji odśrodkowej miał zagęszczenie fazy stałej w ciekłej β_N rzędu około $66,4 \text{ g/dm}^3$.

Parametrami zmiennymi niezależnymi w badanym procesie sedymentacji odśrodkowej były:

- x_1 – czas wirowania t [min],
- x_2 – ilość obrotów n [min^{-1}],
- x_3 – temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu T [$^\circ\text{C}$],
- x_4 – dawka flokulantu typu Floccel 170H D [cm^3/dm^3].

Parametrami zmiennymi zależnymi tzw. wynikowymi były:

- y_1 – wilgotność W [%],
- y_2 – zagęszczenie fazy stałej β [g/dm^3].

W pierwszej serii badań parametrami niezależnymi stałymi były: ilość obrotów $n = 3000 \text{ min}^{-1}$, temperatura $T = 20^\circ\text{C}$ oraz dawka flokulantu typu Floccel 170H D= $0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ (wartości te stanowiły jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Pierwszy rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_1) tj. czas wirowania t [min] zmieniano w przedziale od 0,5 do 15,0 min, ze stopniowaniem umożliwiającym w miarę dokładne zaobserwowanie i następnie odzwierciedlenie zmian parametrów zmiennych wynikowych ($y_1 \div y_2$) na wykresach przedstawionych na rysunkach od 5.106 do 5.115.

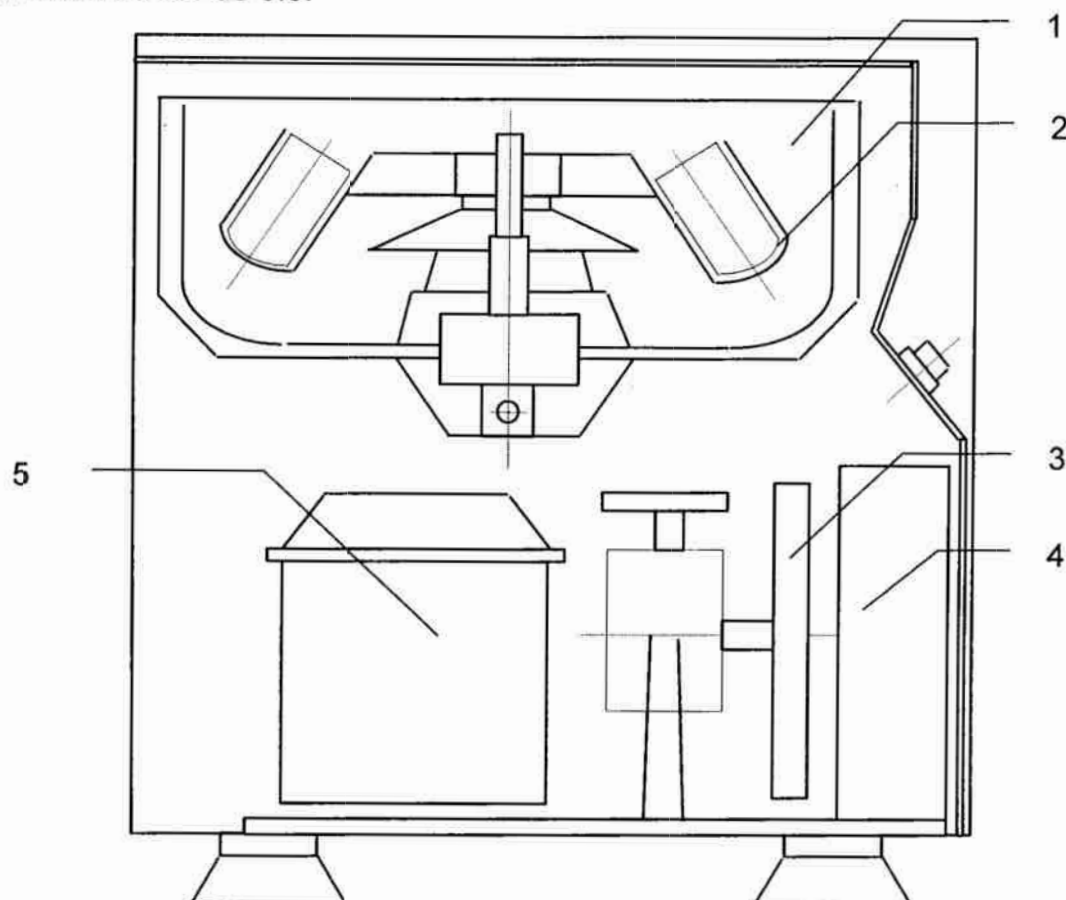
W drugiej serii badań parametrami niezależnymi stałymi były: czas wirowania $t = 5,0 \text{ min}$, temperatura $T = 20^\circ\text{C}$ oraz dawka flokulantu typu Floccel 170H D= $0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ (wartości te stanowiły jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Drugi rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_2) tj. ilość obrotów n [min^{-1}] zmieniano w przedziale od 500 do 4000 min^{-1} .

W trzeciej serii badań parametrami niezależnymi stałymi były: czas wirowania $t = 5,0 \text{ min}$, ilość obrotów n [min^{-1}] oraz dawka flokulantu typu Floccel 170H D= $0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ (wartości te stanowiły jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Trzeci rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_3) tj. temperaturę początkową ścieków nadanych do procesu T [$^\circ\text{C}$] zmieniano w przedziale od 10 do 30 $^\circ\text{C}$.

W czwartej serii badań parametrami niezależnymi stałymi były: czas wirowania $t = 5,0 \text{ min}$, ilość obrotów n [min^{-1}] oraz temperatura $T = 20^\circ\text{C}$ (wartości te stanowiły jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Czwarty rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_4) tj. dawkę flokulantu typu Floccel 170H D [cm^3/dm^3], zmieniano w przedziale od 0,00 do 6,00 cm^3/dm^3 . Dobór anionowego flokulantu przygotowanego na bazie poliakryloamidu typu Floccel 170H wynikał z przeprowadzonych wcześniej badań, w których wykorzystano takie flokulanty jak: Floccel FC 190 oraz Praestol 2900 [105, 106] oraz informacji producenta odnośnie stosowności ww. flokulantów [4]. Flokulant Floccel 170H przeznaczony jest do odwadniania zawiesin z przemysłu papierniczego oraz do odwadniania ścieków poddanych wapnowaniu. Flokulant przygotowany jest w postaci roztworu o stężeniu 0,1 %. Całkowity czas mieszania mieszadłem łopatkowym flokulanta z wodą wynosił 60 minut, przy zachowaniu około 70 obrotów na minutę.

Proces sedymentacji odśrodkowej prowadzony był z wykorzystaniem wirówki typu MP 360 – rys. 5.105.

Wyniki badań zostały zawarte w tabelach od 5.1 do 5.5 i przedstawione na wykresach od 5.1 do 5.5.



Rys. 5.105. Przekrój poprzeczny wirówki sedymentacyjnej typu MP 360; 1 – Chłodzona komora wirowania, 2 – pojemniki, wentylator, 4 – skraplacz, 5 – agregat sprężarkowy [6].

3.2. Opis i analiza wyników

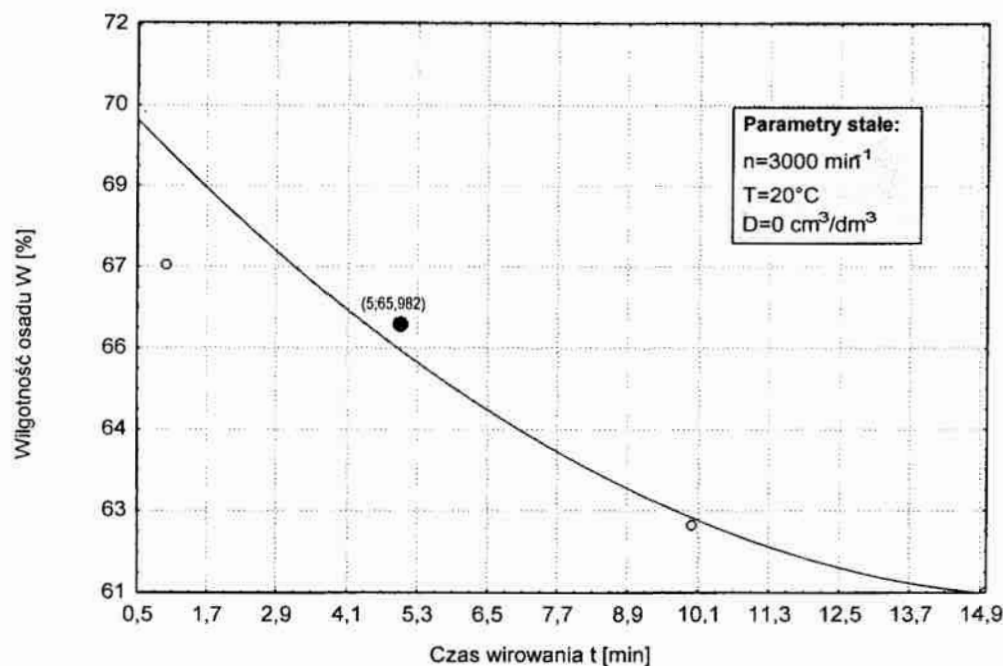
3.2.1. Wilgotność osadu

Wyniki badań wpływu zmian czasu wirowania na wskaźnik wilgotności w osadzie po procesie odwirowania zawarto w tabeli 5.118 i przedstawiono na wykresie 5.106.

Tab. 5.118. Wyniki badań wpływu zmian czasu wirowania t [min] na wskaźnik wilgotności W [%] w osadzie

Lp	CZAS WIROWANIA	WILGOTNOŚĆ OSADU
	t [min]	W [%]
1	0,5	71,556
2	1	67,043
3	5	65,982
4	10	62,254
5	15	61,025

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. czasu wirowania t , w przedziale od 0,5 min do 15 min wskaźnik wilgotności obniża się od około 71,5 % do 61,0 %.



Rys. 5.106. Wykres wpływu zmian czasu wirowania t [min] na wartość wskaźnika zawartości wilgoci W [%] w osadzie

Przyjęta wartość czasu wirowania wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. wilgotności W jak również zagęszczenia β to 5 min, przy założeniu że ilość obrotów wirówki sedymentacyjnej wynosi 3000 obr/min, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu 20°C oraz dawka flokulantu $0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Osad z wirówki sedymentacyjnej miał wartość wilgotności w centralnym punkcie aproksymacji wynoszącą 65,982 %. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 7,8 %.

Na medium znajdujące się w wirówce sedymentacyjnej działa 9 sił na 3 kierunkach. Zdecydowanie największą, co do wartości siłą jest siła odśrodkowa, wywołująca przyspieszoną sedymentację zawiesiny. Mechanizm zmian przyczynowo—skutkowych stwierdzonej zależności zmian wskaźnika zmiennego wynikowego wilgotności osadu, można tłumaczyć tym, iż w miarę wzrostu czasu wirowania wzrasta ilość najdrobniejszych ziaren fazy stałej, które uległy skutecznej sedymentacji [101, 111, 112, 115, 160].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.106 został aproksymowany równaniem:

$$W_t(t) = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 \quad /5.201/$$

gdzie:

□ $W_t(t)$ - wielkość wyjściowa zależna (wilgotność osadu [%]),

- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- t - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (czas wirowania [min]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$W_t(t) = 70,309 - 1,134 \cdot t + 0,034 \cdot t^2 \quad /5.202/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_t = W_t(5)$$

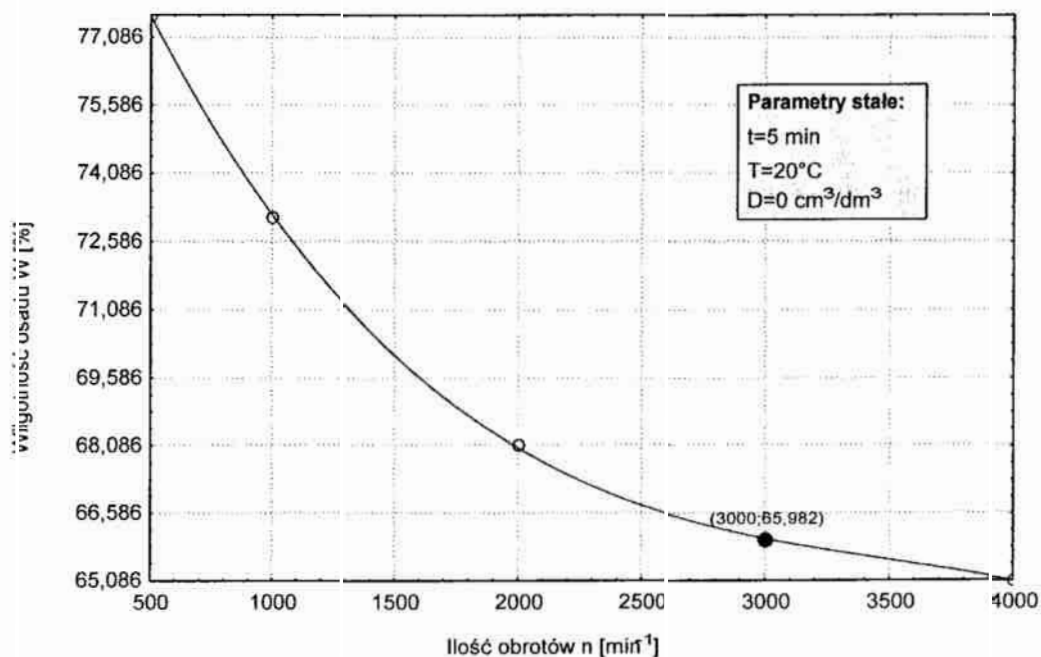
przyjmie wartość:

$$C_t = 65,489$$

Wyniki badań wpływu zmian ilości obrotów na wskaźnik wilgotności W [%] w osadzie po procesie odwirowania zawarto w tabeli 5.119 i przedstawiono na wykresie 5.107.

Tab. 5.119. Wyniki badań wpływu zmian ilości obrotów n [min^{-1}] na zmianę wskaźnika wilgotności W [%] w osadzie

Lp	ILOŚĆ OBROTÓW	WILGOTNOŚĆ
	n [min^{-1}]	W [%]
1	500	77,575
2	1000	73,130
3	2000	68,084
4	3000	65,982
5	4000	65,086



Rys. 5.107. Wykres wpływu zmian ilości obrotów n [min^{-1}] na wartość zmian wskaźnika zawartości wilgoci W [%] w osadzie

Z przebiegu wykresu widać, że przy wzroście liczby obrotów wirówki z wartości 500 min^{-1} do wartości 4000 min^{-1} wilgotność w osadzie po odwirowaniu obniża się z około 77,57 % do około 65,09 % - co wskazuje na znaczący wpływ liczby obrotów dla efektu odwadniania osadu.

Mechanizm zmian przyczynowo—skutkowych, stwierdzonej zależności zmian wskaźnika zmiennego wynikowego wilgotności osadu, można tłumaczyć tym, że wyższe obroty wirnika powodują powstanie wyższej siły odśrodkowej, która z kolei przyczynia się do wzrostu ilości sedymentujących ziaren fazy stałej. Jak pisze Piecuch, teoretycznie przy bardzo dużych obrotach, siła ta może być tak duża, iż wszystkie, nawet te najmniejsze, koloidalne ziarenka ulegną skutecznej sedymentacji odśrodkowej, lecz barierą są sprawy wytrzymałościowe elementów mechanicznych urządzenia (głównie łożysk) [111, 112, 115].

Przyjęta wartość ilości obrotów wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. wilgotności W jak również zagęszczenia β to 3000 obr/min , przy założeniu że czas wirowania wynosi $5,00 \text{ min}$, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu 20°C oraz dawka flokulantu $0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Odciek z wirówki sedymentacyjnej miał wartość wilgotności w centralnym punkcie aproksymacji wynoszącą 65,982 %. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 14,9 %, a więc prawie dwukrotnie więcej w porównaniu z poprzednim parametrem zmiennym niezależnym tj. czasem wirowania, dla którego odnotowano obniżkę wskaźnika wilgotności o około 7,8 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.107 został aproksymowany równaniem:

$$W_n(n) = a_0 + a_1 \cdot n + a_2 \cdot n^2 + a_3 \cdot n^3 \quad /5.203/$$

gdzie:

- $W_n(n)$ - wielkość wyjściowa zależna (wilgotność osadu [%]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- n - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (ilość obrotów [min^{-1}]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu:

$$W_n(n) = 83,467 - 0,014 \cdot n + 3,586 \cdot 10^{-6} \cdot n^2 - 3,377 \cdot 10^{-10} \cdot n^3 \quad /5.204/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$W_{tn}(t,n) = W_t(t) + W_n(n) - C_t \quad /5.205/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_{tn} = W_{tn}(5,3000)$$

przyjmie wartość:

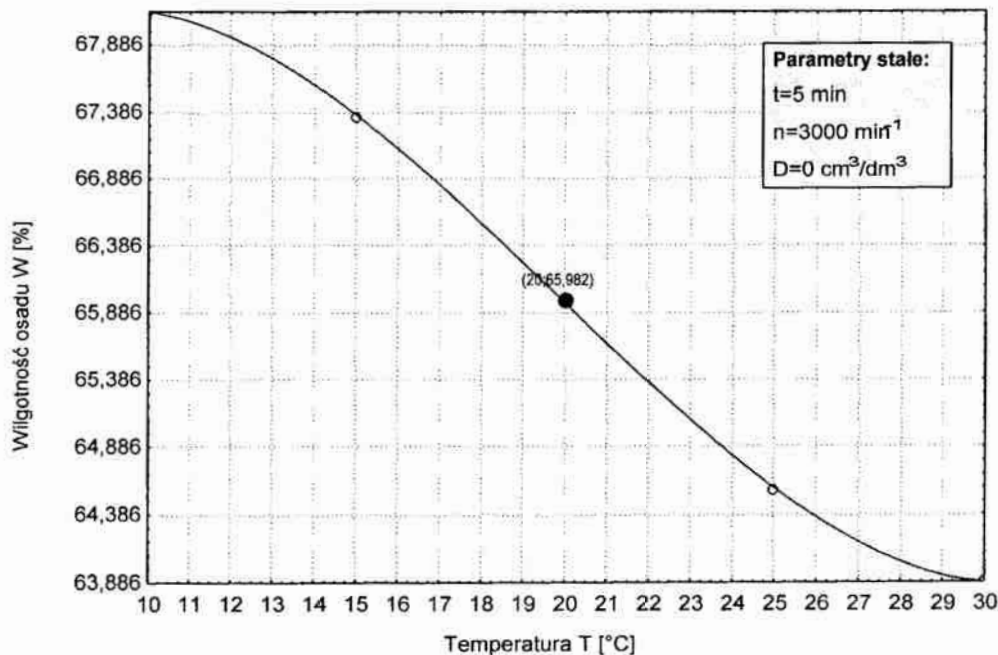
$$C_{tn} = 64,623$$

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieku nadanego do procesu na zmianę wskaźnika wilgotności W [%] w osadzie po procesie odwirowania zawarto w tabeli 5.120 i przedstawiono na wykresie 5.108.

Tab. 5.120. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na wskaźnik wilgotności W [%] w osadzie

Lp	TEMPERATURA	WILGOTNOŚĆ
	T [°C]	W [%]
1	10	68,134
2	15	67,345
3	20	65,982
4	25	64,565
5	30	63,886

Z przebiegu wykresu widać, że przy wzroście temperatury początkowej ścieku nadanego do procesu od wartości 10°C do wartości 30°C zawartość wilgoci W [%] w osadzie po odwirowaniu obniża się z około 68,13 % do około 63,89 %.



Rys. 5.108. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na wartość wskaźnika zawartości wilgoci W [%] w osadzie

Mechanizm zmian przyczynowo—skutkowych, stwierdzonej tu zależności zmian wskaźnika zmiennego wynikowego wilgotności osadu, można najprawdopodobniej tłumaczyć tym, że zawarty w zawieszynie koagulant wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w miarę wzrostu temperatury początkowej ścieku nadanego do procesu w granicach od 10 do 30°C ulega rozpuszczeniu, i tym samym wspomaga proces sedymentacji odśrodkowej. Wzrost temperatury powoduje również przyspieszenie szybkości reakcji chemicznych poprzez zwiększenie ruchliwości cząstek [19].

Przyjęta wartość temperatury wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. wilgotności W [%] jak również zagęszczenia β [g/dm^3] to 20°C , przy założeniu że czas wirowania wynosi $5,00$ min, ilość obrotów 3000 min^{-1} oraz dawka flokulantu $0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Odciek z wirówki sedymentacyjnej miał wartość wilgotności w centralnym punkcie aproksymacji wynoszącą $65,982$ %. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około $3,2$ %, a więc prawie cztery i pół razy mniej w porównaniu z poprzednim rozpatrywanym parametrem zmiennym niezależnym tj. ilością obrotów, dla którego odnotowano obniżkę wskaźnika wilgotności osadu W [%] o około $14,9$ % oraz dwa i pół razy mniej w porównaniu z pierwszym rozpatrywanym parametrem zmiennym niezależnym tj. czasem wirowania t [min], dla którego odnotowano obniżkę wskaźnika wilgotności osadu W [%] o około $7,8$ %.

Wskazuje to, iż wpływ temperatury w badanym dla niej przedziale zmian na zmniejszenie wartości zawilgocenia osadu nie jest tak znaczący jak zmiana liczby obrotów oraz czas wirowania, ale zauważalny.

Zwraca się tu jednak uwagę, iż ścieki te pochodzą z myjki zrębków i na wyjściu z niej mają podwyższoną temperaturę a jej obniżanie się w trakcie procesu w warunkach praktycznych jest związane również z porą roku.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.108 został aproksymowany równaniem:

$$W_T(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 \quad /5.206/$$

gdzie:

- $W_T(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (wilgotność osadu [%]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wirowania [$^\circ\text{C}$]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na trzecim stopniu:

$$W_T(T) = 65,148 + 0,731 \cdot T - 0,052 \cdot T^2 + 8,747 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 \quad /5.207/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym, drugim i trzecim stopniu przyjmie postać:

$$W_{tn}T(t, n, T) = W_t(t) + W_n(n) + W_T(T) - C_t - C_{tn} \quad /5.208/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_{tnT} = W_{tnT}(5, 3000, 20)$$

przyjmie wartość:

$$C_{tnT} = 65,966$$

Wyniki badań wpływu zmiany dawki flokulantu Floccel 170H na wskaźnik wilgotności w osadzie po procesie odwirowania zawarto w tabeli 5.121 i przedstawiono na wykresie 5.109.

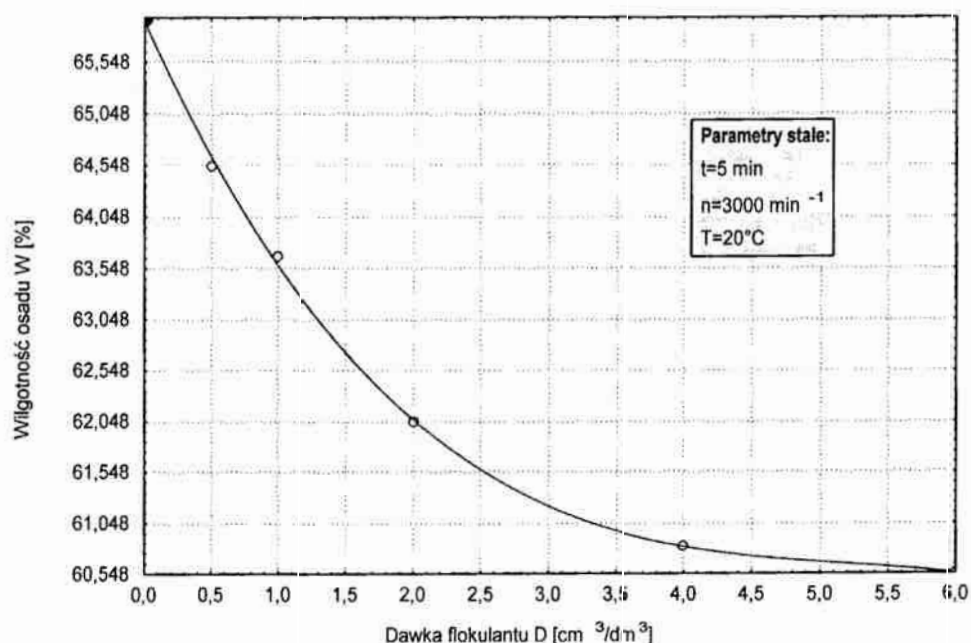
Tab. 5.121. Wyniki badań wpływu zmian dawki flokulantu D [cm^3/dm^3] na wskaźnik zawartości wilgoci W [%] w osadzie

Lp	DAWKA FLOKULANTU	WILGOTNOŚĆ
	D [cm^3/dm^3]	W [%]
1	0,00	65,982
2	0,05	64,532
3	1,00	63,658
4	2,00	62,048
5	4,00	60,814
6	6,00	60,548

Z przebiegu wykresu widać, że przy wzroście dawki flokulantu typu Floccel 170H od wartości $0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ do wartości $6 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ wilgotność osadu po odwirowaniu obniża się z około 65,98 % do około 60,55 %.

Flokulacja polega na łączeniu się ziaren drogą adsorpcji lub powierzchniowej reakcji chemicznej do wytworzonej środkami chemicznymi (flokulantami) struktury. Tworzenie się agregatów ziaren, zdaniem większości autorów, następuje przez mostkowanie [3, 4, 115].

Mechanizm zmian przyczynowo—skutkowych, stwierdzonej tu zależności zmian wskaźnika zmiennego wynikowego wilgotności osadu, można tłumaczyć tym, że powstaje niewielka ilość flokuł, które to ulegają szybszej sedymentacji, ponieważ działa na nie większa siła odśrodkowa powstała w wirówce sedymentacyjnej, spowodowana znaczną (w stosunku do ziaren pojedynczych niesflokulowanych) masą utworzonych agregatów.



Rys. 5.109. Wykres wpływu zmian dawki flokulantu typu Floccel 170H D [cm^3/dm^3] na wartość wskaźnika zawartości wilgoci W [%] w osadzie

Przyjęta wartość dawki flokulantu wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. wilgotności W jak również zagęszczenia β to $0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, przy założeniu że czas wirowania wynosi 5 min, ilość obrotów 3000 min^{-1} oraz temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu 20°C . Odciek z wirówki sedymentacyjnej miał wartość wilgotności w centralnym punkcie aproksymacji wynoszącą 65,982 %.

Wskazuje to, iż istotność wpływu zmian dawki tego flokulantu w badanym dla niego przedziale zmian na zmniejszenie wartości zawilgocenia osadu podobnie nie jest tak znaczące jak przykładowo zmiana liczby obrotów, niemniej jednak wykorzystanie flokulantu typu Floccel 170H umożliwia stosunkowo lepszą obniżkę badanego parametru zmiennego wynikowego w porównaniu z flokulantami typu Praestol 2900 oraz Floccel FC 190 [105, 106].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.109 został aproksymowany równaniem:

$$W_D(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.209/$$

gdzie:

- $W_D(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (wilgotność osadu [%]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka flokulantu typu Floccel 170H [cm^3/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na czwartym stopniu:

$$W_D(D) = 65,945 - 2,873 \cdot D + 0,535 \cdot D^2 - 0,034 \cdot D^3 \quad /5.210/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym, drugim, trzecim i czwartym stopniu przyjmie postać:

$$W_{\ln TD}(t, n, T, D) = W_t(t) + W_n(n) + W_D(D) - C_t - C_{\ln} - C_{\ln T} \quad /5.211/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

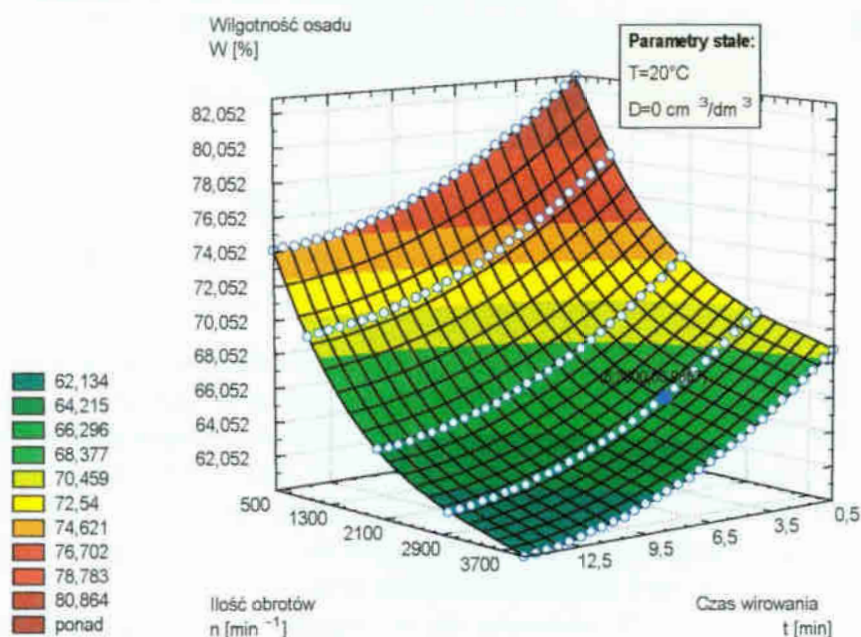
$$\begin{aligned} W_{\ln TD}(t, n, T, D) = & 0,0348 \cdot t^2 - 1,134 \cdot t - 3,377 \cdot 10^{-10} \cdot n^3 + 3,586 \cdot 10^{-6} \cdot n^2 - \\ & - 0,0014 \cdot n + 8,874 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 - 0,052 \cdot T^2 + 0,731 \cdot T - 0,034 \cdot D^3 + \\ & + 0,535 \cdot D^2 - 2,873 \cdot D + 88,791 \end{aligned} \quad /5.212/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1, x_2, x_3 i x_4 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.212/ wartość wskaźnika procentowej zawartości wilgoci w osadzie i porównano to z wynikami wskaźnika wilgotności otrzymanymi w poszczególnych

siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabelicy 5.122 łącznie z oceną dokładności równania /5.212/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Tab. 5.122. Wyniki analizy statystycznej

Lp				OKREŚLENIE		d
t	n	T	D	LABORATORIUM	RÓWNIANIEM	
[min]	[min ⁻¹]	[°C]	[cm ³ /dm ³]	WILGOTNOŚĆ		
				[%]		
12,00	600,00	12,00	3,50	65,25	70,73	5,48
3,00	1200,00	17,00	1,20	74,21	72,44	1,77
4,00	1500,00	19,00	1,50	70,48	68,62	1,86
6,00	2500,00	22,00	2,40	63,87	61,29	2,58
7,00	3500,00	23,00	2,80	58,48	58,32	0,16
1,00	2500,00	27,00	3,00	64,25	64,15	0,10
3,00	3500,00	28,00	5,00	59,89	59,81	0,08
d_{sr}						1,7194
Σd²						43,3498
Wariancja S²						3,2364
Odchylenie standardowe S						1,7990
Test t⁰-Studenta						2,341



Rys. 5.110. Wykres przestrzenny wpływu zmian ilości obrotów n [min⁻¹] i czasu t [min] na wartość wskaźnika wilgotności W [%] w osadzie pokoagulacyjnym

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.212/ a wynikiem określonym z badań.

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.212/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości odwadniania, gdyby w układ technologiczny wprowadzono wirówkę sedymentacyjną.

Równanie /5.212/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla czasu $t \in (0,5 \div 15)$ min, dla obrotów $n \in (500 \div 4000)$ min^{-1} dla temperatury początkowej zawiesiny $T \in (10 \div 30)^\circ\text{C}$, dla dawki flokulantu Floccel 170H $D \in (0 \div 6)$ cm^3/dm^3 . Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

Na rysunku 5.110 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.212/ dla zmiennych wartości liczby obrotów n [min^{-1}] i czasu wirowania t [min] przy zawsze stałych parametrach temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu $T=20^\circ\text{C}$ i dawki flokulantu typu Floccel 190H $D=0$ cm^3/dm^3 .

3.2.2. Zagęszczenie fazy stałej w odcieku

Wyniki badań wpływu zmian czasu wirowania t [min] na wskaźnik zagęszczenia fazy stałej w odcieku β [g/dm^3] po procesie odwirowania zawarto w tabeli 5.123 i przedstawiono na wykresie 5.111.

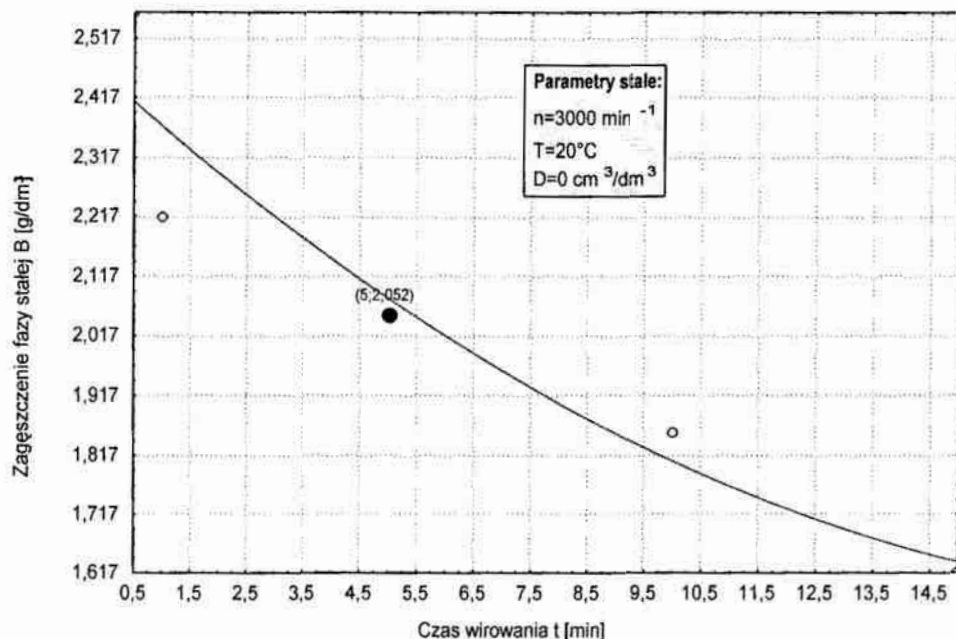
Tab. 5.123. Wyniki badań wpływu zmian czasu wirowania t [min] na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku β [g/dm^3]

Lp	CZAS WIROWANIA	ZAGĘSZCZENIE FAZY STAŁEJ
	t [min]	β [g/dm^3]
1	0,5	2,559
2	1	2,217
3	5	2,052
4	10	1,856
5	15	1,618

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. czasie wirowania t , w przedziale od 0,5 min do 15 min wskaźnik zagęszczenia fazy stałej w odcieku obniża się od około 2,5 g/dm^3 do 1,6 g/dm^3 .

Przyjęta wartość czasu wirowania wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. wskaźnika zagęszczenia β jak również wskaźnika wilgotności W to 5 min, przy założeniu że ilość obrotów wirówki sedymentacyjnej wynosi 3000 obr/min, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu 20°C oraz dawka flokulantu 0 cm^3/dm^3 . Odciek z wirówki sedymentacyjnej miał wartość wskaźnika zagęszczenia β w centralnym punkcie aproksymacji wynoszącą 2,052 g/dm^3 . Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 19,8 %.

Mechanizm zmian przyczynowo—skutkowych stwierdzonej zależności zmian wskaźnika zmiennego wynikowego zagęszczenia β , można tłumaczyć tym, iż w miarę wzrostu czasu wirowania wzrasta ilość fazy stałej, która uległa skutecznej sedymentacji najmniejszych koloidalnych ziaren i tym samym obniża się ostatecznie wartość badanego wskaźnika [115].



Rys. 5.111. Wykres wpływu zmian czasu wirowania t [min] na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku β [g/dm³]

Wykres przedstawiony na rysunku 5.111 został aproksymowany równaniem:

$$\beta_t(t) = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 \quad /5.213/$$

gdzie:

- $\beta_t(t)$ - wielkość wyjściowa zależna (zagęszczenie fazy stałej w odcieku [g/dm³]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- t - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (czas wirowania [min]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$\beta_t(t) = 2,452 - 0,084 \cdot t + 0,002 \cdot t^2 \quad /5.214/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_t = \beta_t(5)$$

przyjmie wartość:

$$C_t = 2,082$$

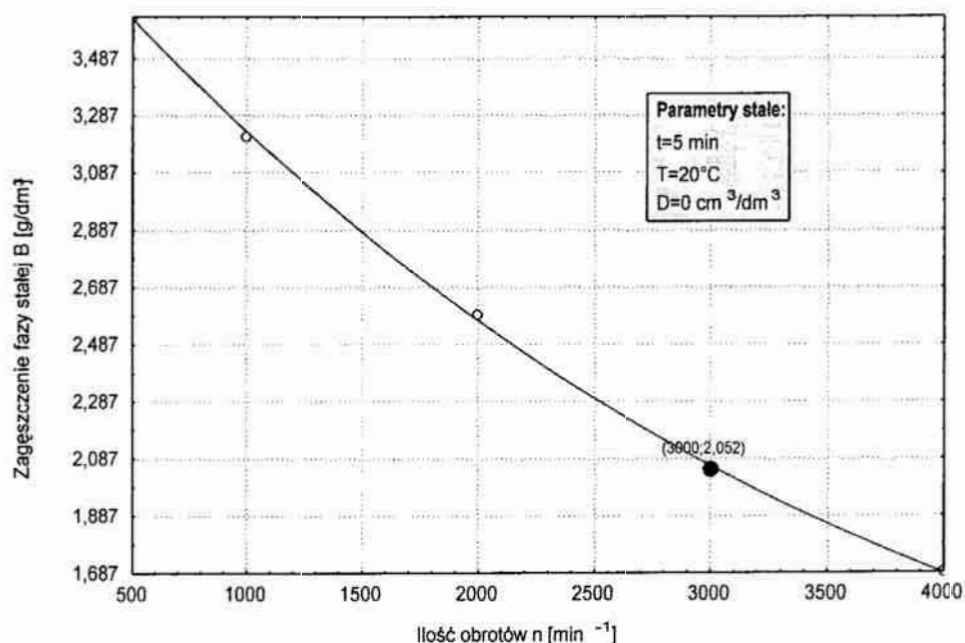
Wyniki badań wpływu zmian ilości obrotów na wskaźnik zagęszczenia fazy stałej w odcieku po procesie odwirowania zawarto w tabeli 5.124 i przedstawiono na wykresie 5.112.

Z przebiegu wykresu widać, że przy wzroście liczby obrotów wirówki z wartości 500 min^{-1} do wartości 4000 min^{-1} zagęszczenie fazy stałej w odcieku obniża się z około $3,63 \text{ g/dm}^3$ do około $1,92 \text{ g/dm}^3$ - co wskazuje na znaczącą istotność liczby obrotów dla efektu obniżenia zagęszczenia fazy stałej w odcieku.

Tab. 5.124. Wyniki badań wpływu zmian ilości obrotów $n \text{ [min}^{-1}\text{]}$ na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku $\beta \text{ [g/dm}^3\text{]}$.

Lp	ILÓŚĆ OBROTÓW	ZAGĘSZCZENIE FAZY STAŁEJ
	$n \text{ [min}^{-1}\text{]}$	$\beta \text{ [g/dm}^3\text{]}$
1	500	3,634
2	1000	3,214
3	2000	2,587
4	3000	2,052
5	4000	1,687

Mechanizm zmian przyczynowo—skutkowych, stwierdzonej zależności zmian wskaźnika zmiennego wynikowego zagęszczenia fazy stałej w odcieku β , można tłumaczyć tym, że zwiększenie obrotów wirnika powoduje powstanie większej siły odśrodkowej, która z kolei przyczynia się do wzrostu ilości osadzających ziaren fazy stałej. Jak pisze Piecuch, teoretycznie przy bardzo dużych obrotach, siła ta może być tak duża, iż wszystkie, nawet te najmniejsze, ziarenka ulegną sedymentacji odśrodkowej [111, 113, 114, 115].



Rys. 5.112. Wykres wpływu zmian ilości obrotów $n \text{ [min}^{-1}\text{]}$ na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku $\beta \text{ [g/dm}^3\text{]}$

Przyjęta wartość ilości obrotów wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. zagęszczenia β jak również wilgotności W to 3000 obr/min , przy założeniu że czas wirowania wynosi $5,00 \text{ min}$, temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu 20°C oraz dawka flokulantu $0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Odciek z wirówki sedymentacyjnej

miał wartość zagęszczenia β w centralnym punkcie aproksymacji wynoszącą $2,052 \text{ g/dm}^3$. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 43,6 %, a więc prawie dwukrotnie więcej w porównaniu z poprzednim parametrem zmiennym niezależnym tj. czasem wirowania, dla którego odnotowano obniżkę wskaźnika zagęszczenia β o około 19,8 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.112 został aproksymowany równaniem:

$$\beta_n(n) = a_0 + a_1 \cdot n + a_2 \cdot n^2 + a_3 \cdot n^3 \quad /5.215/$$

gdzie:

- $\beta_n(n)$ - wielkość wyjściowa zależna (zagęszczenie fazy stałej w odcieku [g/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- n - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (ilość obrotów [min^{-1}]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu:

$$\beta_n(n) = 4,068 - 9,333 \cdot 10^{-4} \cdot n + 9,974 \cdot 10^{-8} \cdot n^2 - 3,852 \cdot 10^{-12} \cdot n^3 \quad /5.216/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$\beta_{tn}(t, n) = \beta_t(t) + \beta_n(n) - C_t \quad /5.217/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_{tn} = \beta_{tn}(5, 3000)$$

przyjmie wartość:

$$C_{tn} = 2,062$$

Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku po procesie odwirowania zawarto w tabeli 5.125 i przedstawiono na wykresie 5.113.

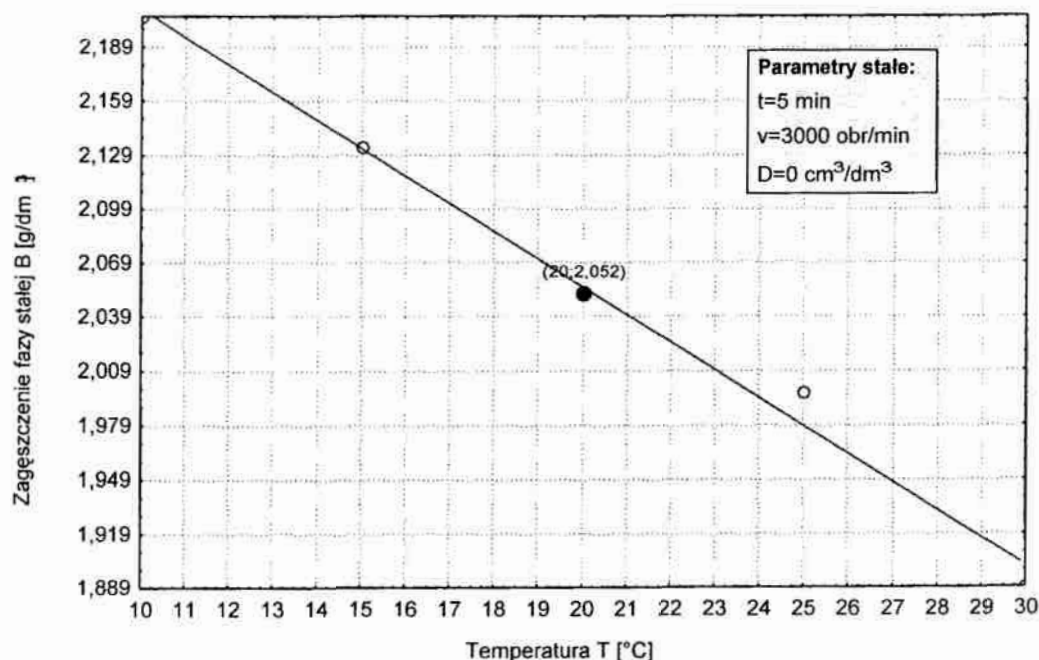
Z przebiegu wykresu widać, że przy wzroście temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu od wartości 10°C do wartości 30°C zagęszczenie fazy stałej w odcieku obniża się z około $2,21 \text{ g/dm}^3$ do około $1,89 \text{ g/dm}^3$.

Mechanizm zmian przyczynowo—skutkowych, stwierdzonej tu zależności zmian wskaźnika zmiennego wynikowego zagęszczenia fazy stałej w odcieku, można tłumaczyć tym, że zawarty w zawiesinie koagulant wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w miarę wzrostu temperatury początkowej ścieku nadanego do procesu w granicach od 10 do 30°C ulega rozpuszczeniu, i tym samym wspomaga proces sedymentacji odśrodkowej. Wzrost temperatury powoduje również przyspieszenie szybkości reakcji chemicznych poprzez zwiększenie ruchliwości cząstek oraz minimalne zmniejszenie gęstości fazy ciekłej tworzącej ścieki zawieszinowe [19].

Tab. 5.125. Wyniki badań wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku β [g/dm³]

Lp	TEMPERATURA	ZAGĘSZCZENIE FAZY STAŁEJ
	T [°C]	β [g/dm ³]
1	10	2,206
2	15	2,134
3	20	2,052
4	25	1,997
5	30	1,889

Przyjęta wartość temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. zagęszczenie fazy stałej w odcieku jak również wilgotności W to 20°C, przy założeniu że czas wirowania wynosi 5 min, ilość obrotów 3000 min⁻¹ oraz dawka flokulantu 0 cm³/dm³. Odciek z wirówki sedymentacyjnej miał wartość zagęszczenia fazy stałej w odcieku w centralnym punkcie aproksymacji wynoszącą 2,052 g/dm³. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 7,0 %, a więc prawie sześć razy mniej w porównaniu z poprzednim rozpatrywanym parametrem zmiennym niezależnym tj. ilością obrotów, dla którego odnotowano obniżkę wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku o około 43,6 % oraz około trzy razy mniej w porównaniu z pierwszym rozpatrywanym parametrem zmiennym niezależnym tj. czasem wirowania, dla którego odnotowano obniżkę wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku o około 19,8%.



Rys. 5.113. Wykres wpływu zmian temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu T [°C] na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku β [g/dm³]

Wskazuje to, iż wpływ temperatury w badanym dla niej przedziale zmian na zmniejszenie wartości zawilgocenia osadu nie jest tak znaczący jak zmiana liczby obrotów oraz czasu wirowania.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.113 został aproksymowany równaniem:

$$\beta_T(T) = a_0 + a_1 \cdot T \quad /5.218/$$

gdzie:

- $\beta_T(T)$ - wielkość wyjściowa zależna (zagęszczenie fazy stałej w odcieku [g/dm^3]),
- a_0, a_1 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu pierwszego stopnia,
- T - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (temperatura początkowa ścieków nadanych do ścieku podczas procesu wirowania [$^{\circ}\text{C}$]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na trzecim stopniu:

$$\beta_T(T) = 2,364 - 0,015 \cdot T \quad /5.219/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym, drugim i trzecim stopniu przyjmie postać:

$$\beta_{\text{tnT}}(t, n, T) = \beta_t(t) + \beta_n(n) + \beta_T(T) - C_t - C_{\text{tn}} \quad /5.220/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_{\text{tnT}} = \beta_{\text{tnT}}(5,3000,20)$$

przyjmie wartość:

$$C_{\text{tnT}} = 2,064$$

Wyniki badań wpływu zmiany dawki flokulantu Floccel 170H na wskaźnik zagęszczenia fazy stałej w odcieku β po procesie odwirowania zawarto w tabeli 5.126 i przedstawiono na wykresie 5.114.

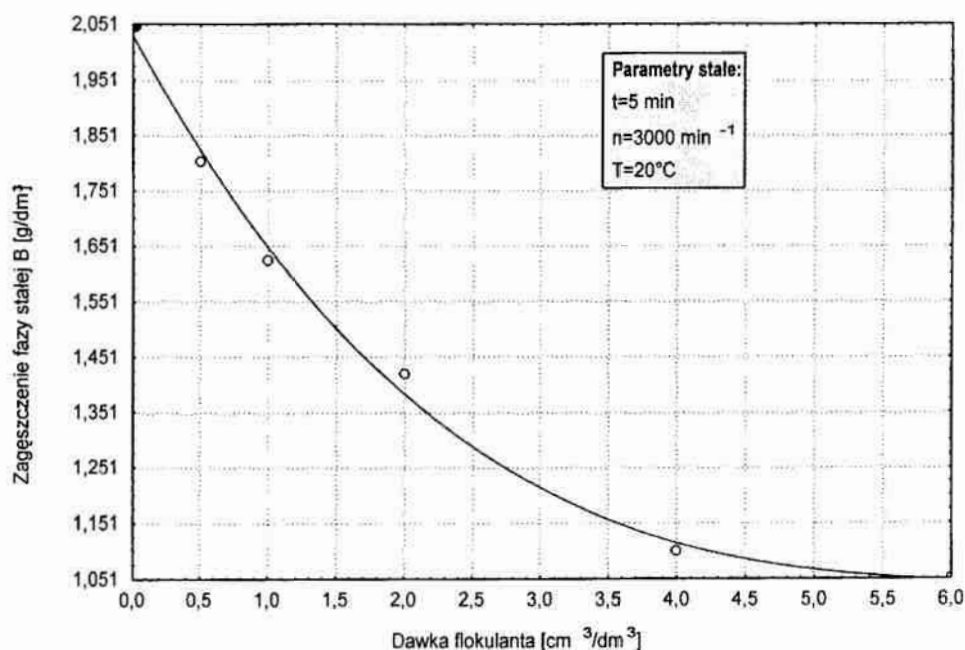
Tab. 5.126. Wyniki badań wpływu zmian dawki flokulantu D [cm^3/dm^3] na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku β [g/dm^3].

Lp	DAWKA FLOKULANTU	ZAGĘSZCZENIE FAZY STAŁEJ
	D [cm^3/dm^3]	β [g/dm^3]
1	0,00	2,052
2	0,50	1,802
3	1,00	1,625
4	2,00	1,421
5	4,00	1,102
6	6,00	1,051

Z przebiegu wykresu widać, że przy wzroście dawki flokulantu od wartości $0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ do wartości $6 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ zagęszczenie fazy stałej w odcieku obniża się z około $2,05 \text{ g}/\text{dm}^3$ do około $1,57 \text{ g}/\text{dm}^3$.

Mechanizm zmian przyczynowo—skutkowych, stwierdzonej tu zależności zmian wskaźnika zmiennego wynikowego zagęszczenia fazy stałej w odcieku, wynika z tego, że powstała niewielka ilość flokuł, ulega szybszej sedymentacji, ponieważ działająca na nie większa siła odśrodkowa powstała w wirówce sedymentacyjnej, spowodowana jest większą masą utworzonych agregatów.

Przyjęta wartość dawki flokulantu wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. zagęszczenia fazy stałej w odcieku β jak również wilgotności W to $0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, przy założeniu że czas wirowania wynosi 5 min, ilość obrotów 3000 min^{-1} oraz temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu 20°C . Odciek z wirówki sedymentacyjnej miał wartość zagęszczenia fazy stałej w odcieku β w centralnym punkcie aproksymacji wynoszącą $2,052 \text{ g}/\text{dm}^3$.



Rys. 5.114. Wykres wpływu zmian dawki flokulantu D [cm^3/dm^3] na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku β [g/dm^3]

Wskazuje to, iż istotność wpływu zmian dawki tego flokulantu w badanym dla niego przedziale zmian na zmniejszenie wartości zawilgocenia osadu podobnie nie jest tak znaczące jak przykładowo zmiana liczby obrotów.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.114 został aproksymowany równaniem:

$$\beta_D(D) = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot D^2 + a_3 \cdot D^3 \quad /5.221/$$

gdzie:

- $\beta_D(D)$ - wielkość wyjściowa zależna (zagęszczenie fazy stałej w odcieku [g/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2, a_3 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu trzeciego stopnia,
- D - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (dawka flokulantu [cm^3/dm^3]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na czwartym stopniu:

$$\beta_D(D) = 2,031 - 0,447 \cdot D + 0,069 \cdot D^2 - 0,004 \cdot D^3 \quad /5.222/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym, drugim, trzecim i czwartym stopniu przyjmie postać:

$$\beta_{t,n,T,D}(t,n,T,D) = \beta_t(t) + \beta_n(n) + \beta_T(T) + \beta_D(D) - C_t - C_n - C_{nT} \quad /5.223/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$\begin{aligned} \beta_{t,n,T,D}(t,n,T,D) = & 0,002 \cdot t^2 - 0,084 \cdot t - 3,852 \cdot 10^{-12} \cdot n^3 + \\ & + 9,974 \cdot 10^{-8} \cdot n^2 - 9,333 \cdot 10^{-4} \cdot n - 0,015 \cdot T - 0,002 \cdot D^3 + \\ & + 0,034 \cdot D^2 - 0,212 \cdot D + 4,707 \end{aligned} \quad /5.224/$$

Powyższe równanie /5.224/ może być stosowane w zakresach zmienności parametrów zmiennych niezależnych identycznie jak równanie /5.212/.

Tab. 5.127. Wyniki badań statystycznych

Lp				OKREŚLENIE		d
t	n	T	D	LABORATORIUM	RÓWNIANIEM	
[min]	[min ⁻¹]	[°C]	[cm ³ /dm ³]	ZAGĘSZCZENIE FAZY STAŁEJ		
				[g/dm ³]		
12,00	600,00	12,00	3,50	2,46	2,39	0,07
3,00	1200,00	17,00	1,20	2,87	2,79	0,08
4,00	1500,00	19,00	1,50	2,35	2,40	0,05
6,00	2500,00	22,00	2,40	1,52	1,44	0,08
7,00	3500,00	23,00	2,80	1,33	0,86	0,47
1,00	2500,00	27,00	3,00	1,65	1,62	0,03
3,00	3500,00	28,00	5,00	1,39	0,83	0,56
d_{sr}				0,1893		
$\sum d^2$				0,5476		
Wariancja S^2				0,0424		
Odchylenie standardowe S				0,2059		
Test t^0 -Studenta				2,253		

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 , x_2 , x_3 i x_4 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.224/ wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku i porównano to z wynikami wartości wskaźnika zagęszczenia otrzymanego w odcieku w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabeli 5.127 łącznie z oceną dokładności równania /5.224/ dla tej przestrzeni w której na podstawie

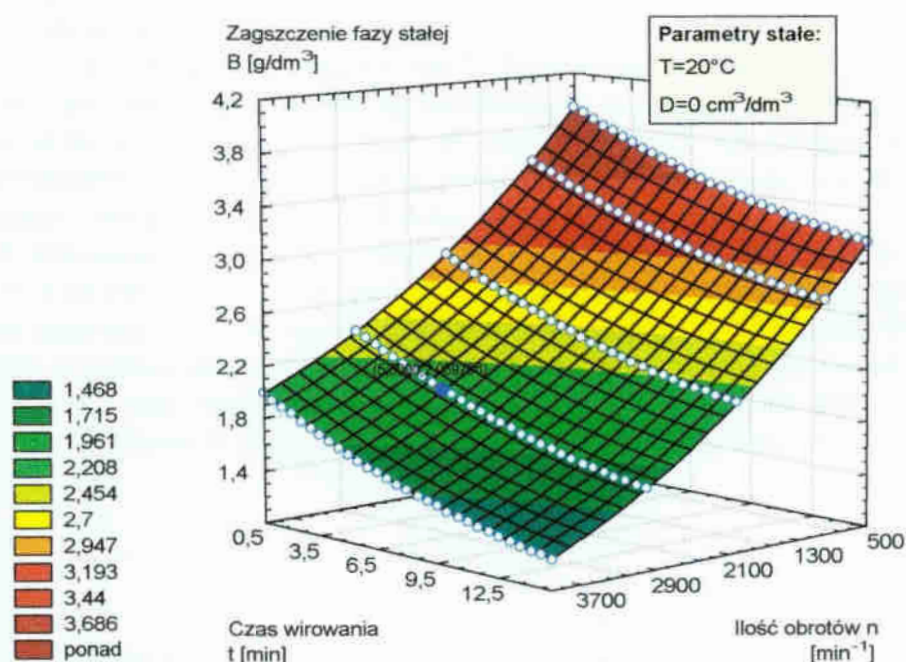
wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej obliczona równaniem nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.224/ a wynikiem określonym z badań.

Na rysunku 5.115 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.224/ dla zmiennych wartości liczby obrotów n [min^{-1}] i czasu wirowania t [min] przy zawsze stałych parametrach temperatury $T=20^{\circ}\text{C}$ i dawki flokulantu $D=0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$.



Rys. 5.115. Wykres przestrzenny wpływu zmian ilości obrotów n [min^{-1}] i czasu t [min] na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku β [g/dm^3]

5.4. BADANIA PROCESU FILTRACJI CIŚNIENIOWEJ

5.4.1. Metodyka doświadczalnictwa

Do procesu filtracji ciśnieniowej nadawany był osad pokoagulacyjny, czyli wylew (produkt zagęszczony) po procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w ilości $D=2,00 \text{ g/dm}^3$ i temperaturze początkowej ścieku nadanego do procesu $T=20^\circ\text{C}$. Ściek zawiesinowy nadany do procesu sedymentacji odśrodkowej miał zagęszczenie fazy stałej w ciekłej β_N rzędu około $66,4 \text{ g/dm}^3$.

Parametrami zmiennymi niezależnymi w badanym procesie filtracji ciśnieniowej były:

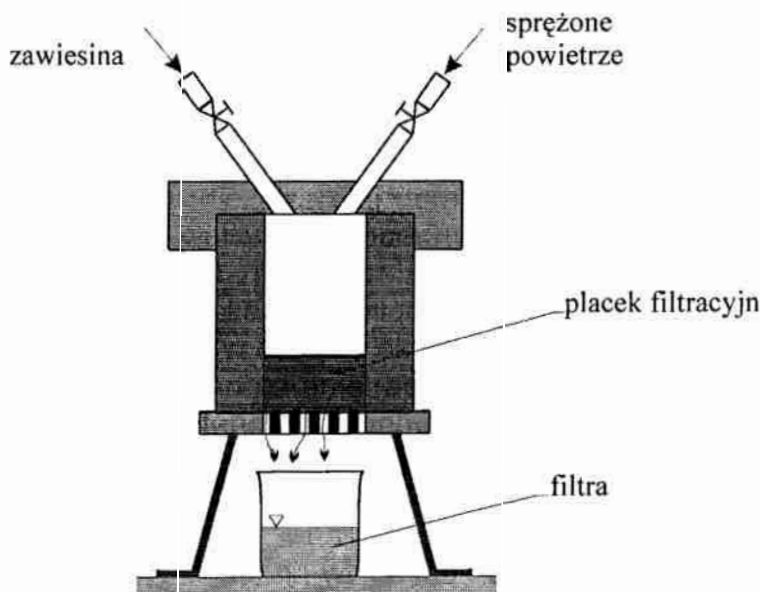
- x_1 – czas filtracji t [min],
- x_2 – ciśnienie filtracji p [at].

Parametrami zmiennymi zależnymi tzw. wynikowymi były:

- y_1 – wilgotność W [%],
- y_2 – zagęszczenie fazy stałej β [g/dm^3].

Parametr zmiennym niezależnym tj. temperaturę ścieków nadanych do procesu pominięto, ponieważ wpływ tej temperatury w procesie sedymentacji odśrodkowej w badanym przedziale zmian od 10°C do 30°C był stosunkowo niewielki, gdyż odnotowano obniżkę wskaźnika wilgotności osadu około 3,2 % oraz wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku około 7,0 %.

W pierwszej serii badań parametrem niezależnym stałym było ciśnienie filtracji $p = 3 \text{ at}$ (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Pierwszy rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_1) tj. czas filtracji t [min] zmieniano w przedziale od 0,5 do 10,0 min, ze stopniowaniem umożliwiającym w miarę dokładne zaobserwowanie i następnie odzwierciedlenie zmian parametrów zmiennych wynikowych ($y_1 \div y_2$) na wykresach przedstawionych na rysunkach od 5.117 do 5.122.



Rys. 5.116. Schemat laboratoryjnej prasy puszkowej.

W drugiej serii badań parametrem niezależnym stałym był czas filtracji $t = 1,0$ min (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Drugi rozpatrywany parametr zmienny niezależny (x_2) tj. ciśnienie filtracji p [at] zmieniano w przedziale od 0,5 do 3,5 at.

Proces filtracji ciśnieniowej prowadzony był z wykorzystaniem laboratoryjnej prasy puszkowej o działaniu periodycznym (dokładnie tej samej na której realizowała swą pracę doktorską w latach 1978 ÷ 1982 Anielak [2]), której odpowiednik przemysłowy jest większy i czasami posiada mechanizm wspomagający wyciąganie placka filtracyjnego [117]. Całkowity czas pracy takiej prasy to suma czasów: nadawania zawiesiny, kompresji oraz wyładunku osadu – rysunek 5.116.

Elementem roboczym prasy jest korpus, w którym umieszczone jest naczynie w kształcie walca z dnem z siatki fosforobrazowej, na której układa się płótno filtracyjne BT-16. Do naczynia trafia wyżej wspomniany osad. Następnie korpus zamyka się szeroką pokrywą z gwintem. Z butli poprzez przewód kieruje się do prasy sprężone powietrze, którego wypływ reguluje się zaworem, a wartość ciśnienia w prasie kontroluje manometrem [6].

Wyniki badań zostały zawarte w tabelach od 5.128 do 5.133 i przedstawione na wykresach od 5.117 do 5.124.

5.4.2. Opis i analiza wyników

5.4.2.1. Wilgotność osadu

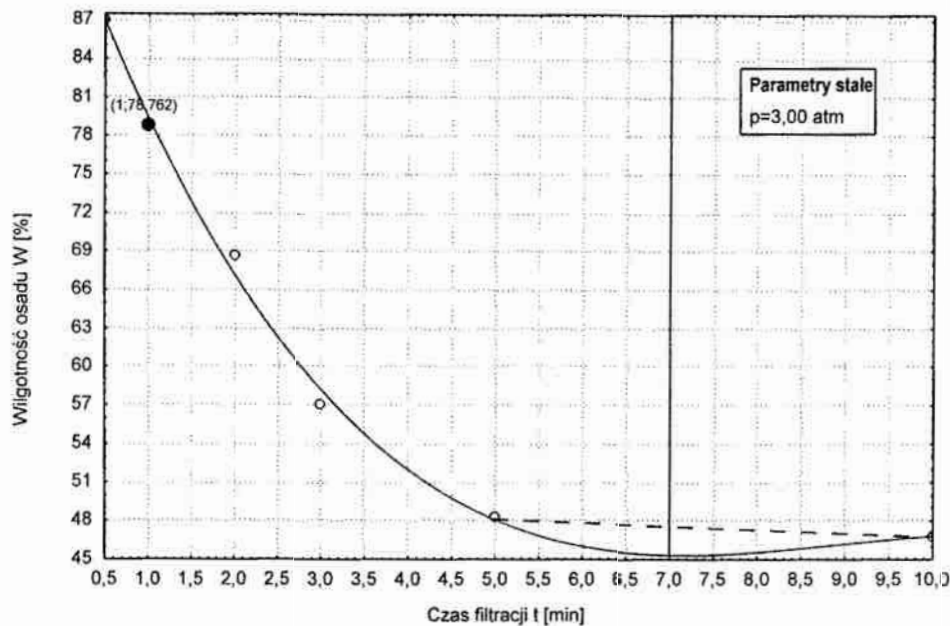
Wyniki badań wpływu zmian czasu filtracji t [min] na zawartość wskaźnika wilgotności W [%] w osadzie po procesie filtracji ciśnieniowej zawarto w tabeli 5.128 i przedstawiono na wykresie 5.117

Tab. 5.128. Wyniki badań wpływu zmian czasu filtracji t [min] na zawartość wskaźnika wilgotności W [%] w osadzie ($p = \text{const} = 3$ at)

Lp	CZAS FILTRACJI	WILGOTNOŚĆ OSADU
	t [min]	
1	0,5	87,004
2	1	78,762
3	2	68,604
4	3	57,015
5	5	48,325
6	10	46,770

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. czasu filtracji t , w przedziale od 0,5 min do 10 min zawartość wskaźnika wilgotności obniża się od około 87,00% do 46,77%.

W badanym przedziale zmian parametru zmiennego niezależnego czasu filtracji od 0,5 do 10 minut, największe obniżenie odnotowano w ciągu pierwszych 5 minut, gdzie wskaźnik wilgotności osadu W obniżył się z wartości około 87 % do wartości około 48 %, czyli zmniejszył o około 44 %. W ciągu kolejnych 5 minut wskaźnik wilgotności osadu W obniżył się z wartości około 48,3 % do wartości około 46,8 %, czyli zmniejszył o około 3 %. Stosunkowo wysoka końcowa wartość rozpatrywanego wskaźnika zmiennego wynikowego wilgotności osadu W [%] wynika z wysokiej hydrofilności elementów składowych zawiesiny tj. wiórców, włókien oraz pyłu drzewnego.



Rys. 5.117 Wykres wpływu zmian czasu filtracji t [min] na wartość wskaźnika wilgotności W [%] w osadzie

Przyjęta wartość czasu filtracji wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. wskaźnika wilgotności W w osadzie jak również zagęszczenia β w odsączu, przy założeniu, że ciśnienie filtracji wynosi 3 at to 1 min. Osad z prasy filtracyjnej miał wartość wilgotności w centralnym punkcie aproksymacji wynoszącą 78,762 %. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 9,5 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.117 został aproksymowany równaniem:

$$W_1(t) = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 \quad /5.225/$$

gdzie:

- $W(t)$ - wielkość wyjściowa zależna (wilgotność osadu [%]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- t - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (czas filtracji [min]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$W_1(t) = 95,376 - 17,991 \cdot t + 2,099 \cdot t^2 - 0,079 \cdot t^3 \quad /5.226/$$

Przebieg wykresu aproksymowanej funkcji /5.226/ po przekroczeniu ekstremum, któremu odpowiada wartość czasu filtracji około 7 minut zaczyna wzrastać, co nie może odpowiadać rzeczywistości. Zatem ten fakt ogranicza stosowność równania /5.226/ dla tego parametru zmiennego niezależnego od 0,5 do 7,0 minut. Jest to do przyjęcia tym bardziej, że funkcja /5.226/ po przekroczeniu cza-

su filtracji równego 7 minut osiągnęła charakterystyczne przegięcie – co oznacza, że dalsze zwiększanie czasu filtracji nie jest już technicznie i ekonomicznie istotne.

Wartość stała aproksymacji dla tego punktu centralnego wynosi:

$$C_t = W_t(1)$$

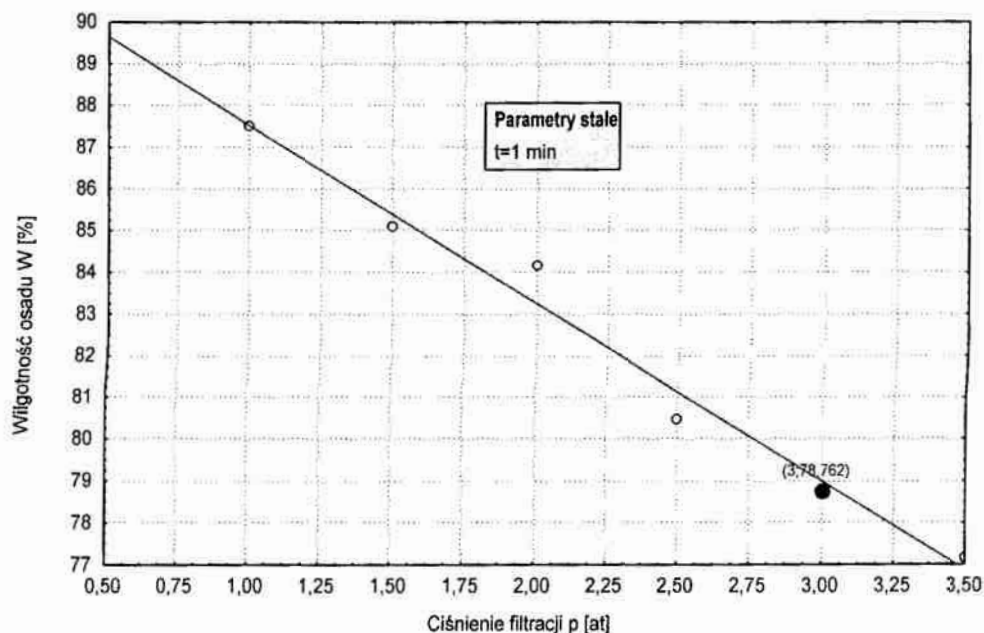
przyjmie wartość:

$$C_t = 79,405$$

Wyniki badań wpływu zmian wielkości ciśnienia na zawartość wilgotności w osadzie po procesie filtracji ciśnieniowej zawarto w tabeli 5.129 i przedstawiono na wykresie 5.118.

Tab. 5.129. Wyniki badań wpływu ciśnienia p [at] na zawartość wilgotności W [%] w osadzie ($t = \text{const} = 1 \text{ min}$)

Lp	CISNIENIE FILTRACJI	WILGOTNOŚĆ
	p [at]	W [%]
1	0,5	90,191
2	1,0	87,501
3	1,5	85,094
4	2,0	84,159
5	2,5	80,478
6	3,0	78,762
7	3,5	77,138



Rys. 5.118. Wykres wpływu ciśnienia p [at] na wartość wskaźnika wilgotności W [%] w osadzie

Z przebiegu wykresu widać, że przy wzroście ciśnienia z wartości 0,5 at do wartości 3,5 at zawartość wskaźnika wilgotności w osadzie pofiltracyjnym obniża się z około 90,19 % do około 77,14 % - czyli o około 14,5 %. Wskazuje na znacz-

nie mniejszą istotność zmiany ciśnienia filtracji niż czasu trwania procesu dla efektu odwadniania osadu.

Mechanizm zmian przyczynowo—skutkowych, stwierdzonej zależności zmian wskaźnika zmiennego wynikowego wilgotności osadu, można tłumaczyć tym, że wzrost wartości ciśnienia zwiększa upakowanie fazy stałej zawiesiny w naczyniu prasy filtracyjnej, co z kolei powoduje zmniejszenie w przypadku osadów ściśliwych wartości wskaźnika porowatości, a więc i wilgotności – czyli reasumując powoduje wzrost wydajności [99, 100].

Przyjęta wartość ciśnienia filtracji wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. wilgotności W w osadzie jak również zagęszczenia β w odsączu, przy założeniu że czas filtracji wynosi 1 min to 3 at. Odsącz z prasy filtracyjnej miał wartość wskaźnika wilgotności w centralnym punkcie aproksymacji wynoszącą 78,762 %. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 12,7 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.118 został aproksymowany równaniem:

$$W_p(p) = a_0 + a_1 \cdot p \quad /5.227/$$

gdzie:

- $W(p)$ - wielkość wyjściowa zależna (wilgotność osadu [%]),
- a_0, a_1, a_2 - funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu pierwszego stopnia,
- p - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (ciśnienie filtracji [at]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu:

$$W_p(p) = 92,082 - 4,375 \cdot p \quad /5.228/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$W_{tp}(t, p) = W_t(t) + W_p(p) - C_t \quad /5.229/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$W_{tp}(t, p) = -0,079 \cdot t^3 + 2,099 \cdot t^2 - 17,991 \cdot t - 4,375 \cdot p + 108,053 \quad /5.230/$$

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji, a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.230/ wartość wskaźnika procentowej zawartości wilgotności w osadzie i porównano to z wynikami tej zawartości wskaźnika wilgotności otrzymanej w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tablicy 5.130 łącznie z oceną dokładności równania /5.230/ dla tej przestrzeni w której na podstawie

wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

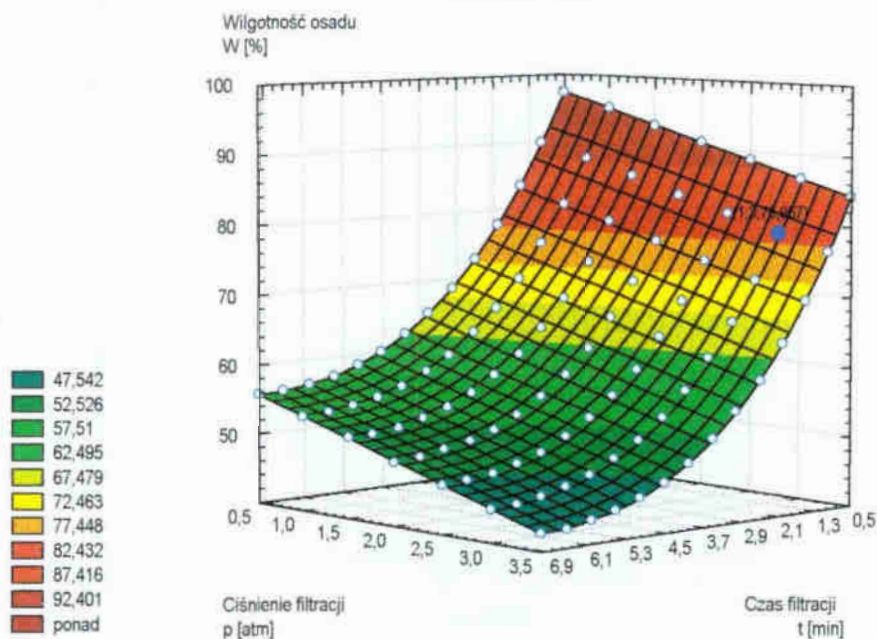
Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.230/ a wynikiem określonym z badań.

Tab. 5.130. Wyniki analizy statystycznej

Lp		OKREŚLENIE		d
t	p	LABORATORIUM	RÓWNANIEM	
		WILGOTNOŚĆ		
[min]	[at]	[%]		
10,00	0,50	55,21	56,86	1,65
8,00	1,00	53,39	53,64	0,25
6,00	1,50	51,97	52,04	0,07
4,00	2,00	56,11	55,87	0,24
2,00	2,50	68,95	68,90	0,05
6,00	0,50	56,68	56,42	0,26
8,00	3,50	43,24	42,70	0,54
$d_{\bar{x}}$				0,4376
$\sum d^2$				3,1955
Wariancja S^2				0,2650
Odchylenie standardowe S				0,5147
Test t^0 -Studenta				2,083



Rys. 5.119. Wykres przestrzenny wpływu zmian wartości ciśnienia p [atm] i czasu t [min] na wartość wskaźnika wilgotności W [%] w osadzie

Zatem dla wyżej określonych warunków równanie /5.230/ może znaleźć ewentualne zastosowanie do prognozowania jakości odwadniania, gdyby w układ technologiczny wprowadzono prasę filtracyjną.

Równanie /5.230/ może być zatem stosowane w przedziale zmian dla czasu $t \in (0,5 \div 7)$ min, dla ciśnienia $p \in (0,5 \div 3,5)$ at. Oczywiście możliwe jest i wysoce prawdopodobne stosowanie tego równania dla szerszego przedziału zmian ww. parametrów zmiennych niezależnych – co wymagałoby dodatkowych badań weryfikujących.

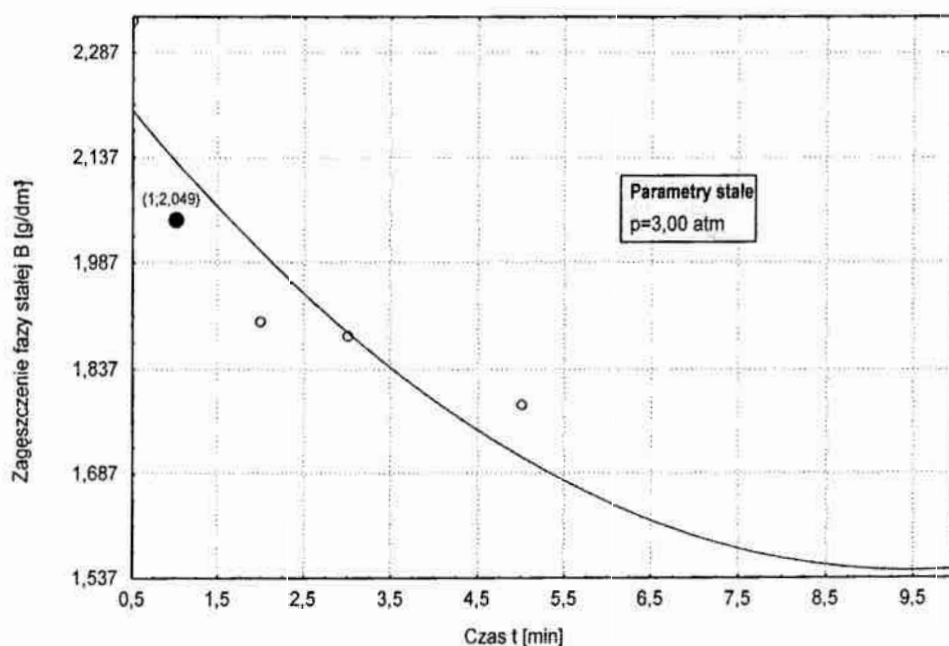
Na rysunku 5.119 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.230/ dla zmiennych wartości ciśnienia p [at] i czasu filtracji t [min].

5.4.2.2. Zagęszczenie fazy stałej w odsączu

Wyniki badań wpływu zmian czasu filtracji na wskaźnik zmienny wynikowy zagęszczenia fazy stałej w odsączu po procesie filtracji ciśnieniowej zawarto w tabeli 5.131 i przedstawiono na wykresie 5.120.

Tab. 5.131. Wyniki badań wpływu zmian czasu filtracji t [min] na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odsączu β [g/dm³] ($p = \text{const} = 3 \text{ atm}$)

Lp	CZAS FILTRACJI	ZAGĘSZCZENIE FAZY STAŁEJ
	t [min]	β [g/dm ³]
1	0,5	2,331
2	1	2,049
3	2	1,904
4	3	1,884
5	5	1,785
6	10	1,537



Rys. 5.120. Wykres wpływu zmian czasu filtracji t [min] na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odsączu β [g/dm³]

Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. czasie filtracji t , w przedziale od 0,5 min do 10 min wskaźnik zagęszczenia fazy stałej w odsączu maleje od około $2,331 \text{ g/dm}^3$ do $1,537 \text{ g/dm}^3$.

Mechanizm zmian przyczynowo—skutkowych, stwierdzonej zależności zmian wskaźnika zmiennego wynikowego zagęszczenia fazy stałej w odsączu, można tłumaczyć tym, że w miarę wzrostu czasu filtracji wypadkową grubość przegrody filtracyjnej stanowi płótno filtracyjne oraz zatrzymywana, wzrastająca w czasie - warstwa fazy stałej zawiesiny, która przyczynia się do wzrostu oporu całkowitego warstwy filtracyjnej [96, 97, 113, 114, 115, 167].

Jakość filtratu charakteryzowana wskaźnikiem zagęszczenia fazy stałej w odsączu, jak pisze Piecuch, jest do syć stabilnym parametrem. Tylko w pierwszej chwili ataku zawiesiny na przegrodę filtracyjną przegroda ta jest w miarę czysta, niezablokowana i bez wytworzonego na niej osadu, przepuści w filtracji nieznaczoną ilość części stałych [115].

Przyjęta wartość czasu filtracji wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. zagęszczenia β w odsączu jak również wilgotności W w osadzie, przy założeniu że ciśnienie filtracji wynosi 3 at to 1 min, Odsącz z prasy filtracyjnej miał wartość zagęszczenia β w centralnym punkcie aproksymacji wynoszącą $2,049 \text{ g/dm}^3$. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około 12,1 %.

Wykres przedstawiony na rysunku 5.120 został aproksymowany równaniem:

$$\beta_1(t) = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 \quad /5.231/$$

gdzie:

- $\beta(t)$ - wielkość wyjściowa zależna (zagęszczenie fazy stałej w odsączu [g/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2 - współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- t - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (czas filtracji [min]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na pierwszym stopniu:

$$\beta_1(t) = 2,278 - 0,154 \cdot t + 0,008 \cdot t^2 \quad /5.232/$$

przy czym stała aproksymacji dla punktu centralnego:

$$C_t = \beta_t(1)$$

przyjmie wartość:

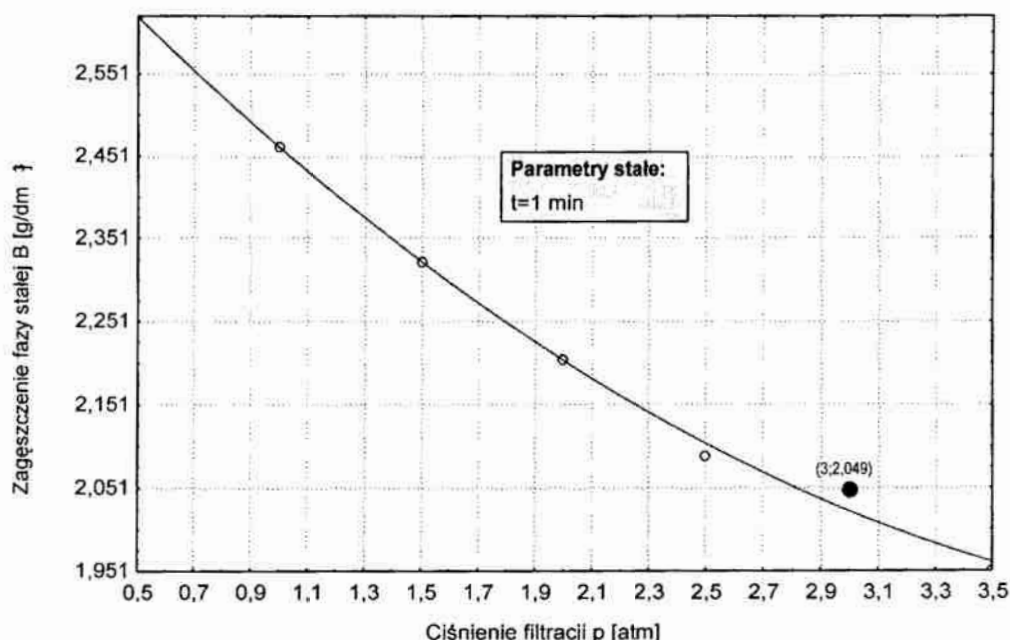
$$C_t = 2,132$$

Wyniki badań wpływu zmian ciśnienia na wskaźnik zagęszczenia fazy stałej w odsączu po procesie filtracji ciśnieniowej zawarto w tabeli 5.132 i przedstawiono na wykresie 5.121.

Tab. 5.132. Wyniki badań wpływu zmian ciśnienia p [at] na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odsączu β [g/dm³] ($t = \text{const} = 1 \text{ min}$)

Lp	CISNIENIE FILTRACJI	ZAGĘSZCZENIE FAZY STAŁEJ
	p [at]	β [g/dm ³]
1	0,5	2,621
2	1,0	2,461
3	1,5	2,323
4	2,0	2,204
5	2,5	2,089
6	3,0	2,049
7	3,5	1,951

Z przebiegu wykresu widać, że przy wzroście wartości ciśnienia z 0,5 at do 3,5 at wskaźnik zagęszczenia fazy stałej w odsączu maleje z około 2,621 g/dm³ do około 1,951 g/dm³.



Rys. 5.121. Wykres wpływu zmian ciśnienia p [at] na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odsączu β [g/dm³]

Mechanizm zmian przyczynowo—skutkowych, stwierdzonej zależności zmian wskaźnika zmiennego wynikowego zagęszczenia fazy stałej w odsączu, można tłumaczyć tym, że wzrost wartości ciśnienia zmniejsza porowatość ściśliwej warstwy filtracyjnej w naczyniu prasy filtracyjnej, co z kolei powoduje zmniejszenie wartości wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odsączu [115].

Przyjęta wartość ciśnienia filtracji wobec punktu centralnego aproksymacji odnośnie quasi optymalnej obniżki badanego parametru zmiennego wynikowego tj. zagęszczenia fazy stałej β w odsączu jak również wilgotności W w osadzie, przy założeniu że czas filtracji wynosi 1 min to 3 at. Odsącz z prasy filtracyjnej miał wartość wskaźnika zagęszczenia β w odsączu w centralnym punkcie aproksymacji wynoszącą 2,049 g/dm³. Badany wskaźnik zmienny wynikowy obniżył się o około

12,7 %, a więc nieco więcej niż badany pierwszy parametr zmienny wynikowy tj. wilgotność osadu W [%].

Wykres przedstawiony na rysunku 5.121 został aproksymowany równaniem:

$$\beta_p(p) = a_0 + a_1 \cdot p + a_2 \cdot p^2 \quad /5.233/$$

gdzie:

- $\beta(p)$ - wielkość wyjściowa zależna (zagęszczenie fazy stałej w odcieku [g/dm^3]),
- a_0, a_1, a_2 - funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model wielomianu drugiego stopnia,
- p - wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik (ciśnienie filtracji [at]).

Aproksymowane równanie przyjmie postać na drugim stopniu:

$$\beta_p(p) = 2,796 - 0,373 \cdot p + 0,038 \cdot p^2 \quad /5.234/$$

Zatem równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$\beta_{tp}(t,p) = \beta_t(t) + \beta_p(p) - C_t \quad /5.235/$$

Powyższe równanie w pełnym zapisie funkcyjnym z uwzględnieniem wartości współczynników stałych przy zmiennych niezależnych przyjmie postać końcową:

$$\beta_{tp}(t,p) = -0,154 \cdot t + 0,008 \cdot t^2 - 0,373 \cdot p + 0,038 \cdot p^2 + 2,942 \quad /5.236/$$

Powyższe równanie /5.236/ może być stosowane w zakresach zmienności parametrów zmiennych niezależnych identycznie jak równanie /5.230/.

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanego równia przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych tzn. x_1 i x_2 ale takich, że nie są to wartości punktu centralnego aproksymacji a następnie wyliczono z wyżej otrzymanego równia /5.236/ wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odsączu i porównano to z wynikami wartości wskaźnika zagęszczenia otrzymanego w odsączu w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tabeli 5.133 łącznie z oceną dokładności równania /5.236/ dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

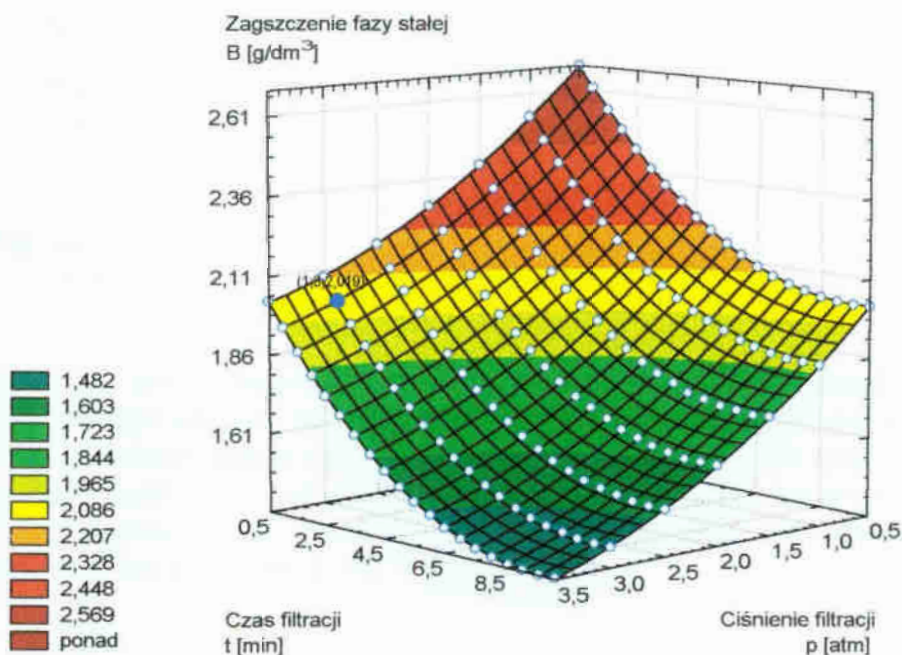
$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem równania /5.236/ a wynikiem określonym z badań.

Tab. 5.133. Wyniki badań statystycznych

Lp		OKRESLENIE		d
t	p	LABORATORIUM	RÓWNIANIEM	
		ZAGĘSZCZENIE		
[min]	[at]	[g/dm ³]		
10,00	0,50	2,05	2,03	0,02
8,00	1,00	1,81	1,89	0,08
6,00	1,50	1,79	1,83	0,04
4,00	2,00	1,87	1,86	0,01
2,00	2,50	1,99	1,97	0,02
6,00	0,50	2,11	2,13	0,02
8,00	3,50	1,21	1,38	0,17
d_{sr}		0,0514		
Σd²		0,0382		
Wariancja S²		0,0028		
Odchylenie standardowe S		0,0530		
Test t⁰-Studenta		2,375		

Na rysunku 5.122 przedstawiono przestrzenny graficzny obraz wynikający z rozwiązania równania /5.236/ dla zmiennych wartości ciśnienia p [at] i czasu filtracji t [min].

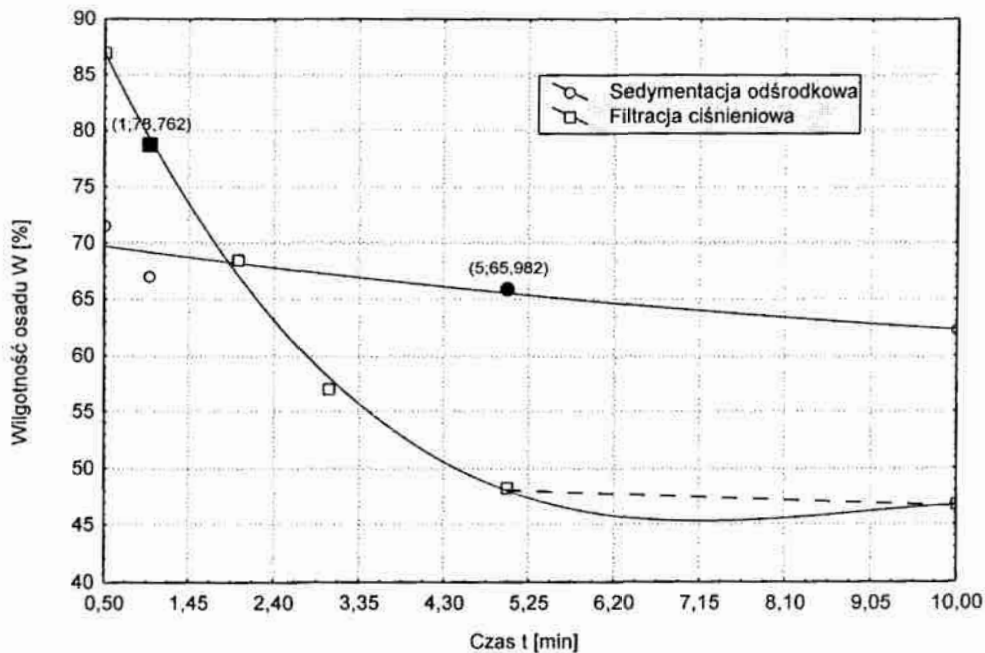


Rys. 5.122. Wykres przestrzenny wpływu zmian wartości ciśnienia p [at] i czasu filtracji t [min] na wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odsączu β [g/dm³]

5.5. PORÓWNANIE REZULTATÓW ODWADNIANIA

5.5.1. Wilgotność osadu

Podsumowując, można stwierdzić, że uzyskano większą obniżkę wartości badanego wskaźnika zmiennego wynikowego wilgotności osadu (około 69,2 %) w pierwszej minucie w procesie sedymentacji odśrodkowej. Dalej przy wartości czasu trwania procesów około $t=2$ minut, następuje wyrównanie wartości wskaźnika wilgotności podczas sedymentacji odśrodkowej i filtracji ciśnieniowej. Wartość minimalną, odnośnie rozpatrywanego wskaźnika wilgotności uzyskano ostatecznie w procesie filtracji ciśnieniowej – około 45 %.

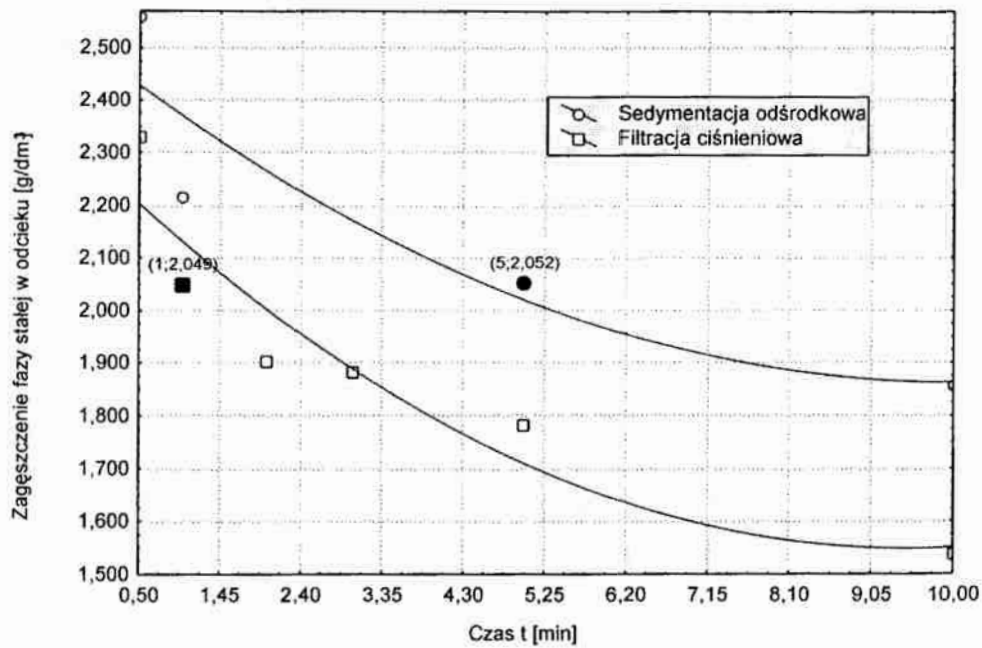


Rys. 5.123. Wykres wpływu zmian czasu filtracji ciśnieniowej i sedymentacji odśrodkowej t [min] na wartość wskaźnika wilgotności W [%] w osadzie

Związane jest to najprawdopodobniej z tym, jak pisze Piecuch, że podczas trwania filtracji ciśnieniowej w pierwszej chwili ataku zawiesiny na przegrodę, ta jest czysta, niezablokowana i bez wytworzonego na niej osadu przepuści w filtracji nieznaczną ilość części stałych. W ciągu dalszego czasu trwania procesu, następuje wytworzenie osadu filtracyjnego, który obok płótna filtracyjnego stanowi dodatkowy element filtracyjny [100, 113, 114, 115].

5.5.2. Zagęszczenie fazy stałej w odcieku

Uzyskano większą obniżkę wartości badanego wskaźnika zmiennego wynikowego zagęszczenia fazy stałej w odcieku w procesie filtracji ciśnieniowej – (około $1,55 \text{ g/dm}^3$) niż w wirówce sedymentacyjnej.



Rys. 5.124. Wykres wpływu zmian czasu filtracji ciśnieniowej i sedymentacji odśrodkowej t [min] na wartość zagęszczenia fazy stałej w odcieku β [g/dm³]

Zatem, jak wynika z wykresów przedstawionych na rys. 5.123 oraz 5.124 w całym badanym przedziale zmian czasu t [min], ogólnie lepszym jakościowo procesem odnośnie odwadniania, w danych badanych w tej pracy warunkach jest proces filtracji ciśnieniowej.

6. KOMPLEKSOWY MODEL MATEMATYCZNY ANALITYCZNO-EMPIRYCZNY PRACY UKŁADU TECHNOLOGICZNEGO ORAZ PROGRAM KOMPILEROWY DO PROJEKTOWANIA ORAZ SYMULACJI PRACY MODELU

5.1. Kompleksowy zapis modelu matematycznego analityczno-empirycznego

5.1.1. Koagulacja

5.1.1.1. Koagulacja wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Odczyn pH

$$\text{pH}_{\text{DT}}(D, T) = 5,438 \cdot D - 1,257 \cdot D^2 + 0,098 \cdot D^3 + 0,551 \cdot T - 0,01 \cdot T^2 - 1,714$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{ChZT}_{\text{CrDT}}(D, T) = -7796,57 \cdot D + 514,577 \cdot D^2 + 519,666 \cdot D^3 - 86,41 \cdot D^4 - 150,349 \cdot T + 2,446 \cdot T^2 + 14392,66$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{BZT}_{\text{5DT}}(D, T) = -4316,23 \cdot D + 1361,717 \cdot D^2 - 139,731 \cdot D^3 - 17,549 \cdot T + 0,246 \cdot T^2 + 5140,24$$

Zawiesina ogólna

$$\text{Z}_{\text{DT}}(D, T) = -39309,74 \cdot D + 25901,9 \cdot D^2 - 8126,7 \cdot D^3 + 1199,97 \cdot D^4 - 66,021 \cdot D^5 - 282,383 \cdot T + 3,949 \cdot T^2 + 28226,10$$

Substancje rozpuszczone

$$\text{S}_{\text{RDT}}(D, T) = -42,306 \cdot D + 9,791 \cdot D^2 - 0,902 \cdot D^3 - 7,2 \cdot T + 2976,66$$

Sucha pozostałość

$$\text{S}_{\text{PDT}}(D, T) = -10163,37 \cdot D - 9894,664 \cdot D^2 + 8040,993 \cdot D^3 - 1994,36 \cdot D^4 + 167,508 \cdot D^5 - 290,954 \cdot T + 3,983 \cdot T^2 + 30378,56$$

Ekstrakt eterowy

$$\text{E}_{\text{EDT}}(D, T) = -78,535 \cdot D + 16,228 \cdot D^2 - 1,104 \cdot D^3 - 20,126 \cdot T + 0,337 \cdot T^2 + 688,39$$

Ogólny węgiel organiczny

$$\text{OWO}_{\text{DT}}(D, T) = -11949,17 \cdot D + 3383,665 \cdot D^2 - 308,215 \cdot D^3 - 77,486 \cdot T + 1,257 \cdot T^2 + 15275,40$$

6.1.1.2. Koagulacja siarczanem glinowym $Al_2(SO_4)_3$ *Odczyn pH*

$$pH_{D,T}(D, T) = -1,491 \cdot D + 0,446 \cdot D^2 - 0,045 \cdot D^3 + 0,024 \cdot T - 0,0004 \cdot T^2 + 5,384$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\begin{aligned} ChZT_{Cr,D,T}(D, T) = & -1907,96 \cdot D + 420,911 \cdot D^2 - 29,502 \cdot D^3 - \\ & - 654,057 \cdot T + 8,571 \cdot T^2 + 21696,29 \end{aligned}$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\begin{aligned} BZT_{5D,T}(D, T) = & -2188,78 \cdot D + 1040,93 \cdot D^2 - 227,791 \cdot D^3 + 18,415 \cdot D^4 - \\ & - 141,6 \cdot T + 1,6 \cdot T^2 + 6421,53 \end{aligned}$$

Zawiesina ogólna

$$Z_{D,T}(D, T) = -9797,35 \cdot D + 2823,486 \cdot D^2 - 275,259 \cdot D^3 - 305,88 \cdot T + 29296,03$$

Substancje rozpuszczone

$$S_{R,D,T}(D, T) = -57,764 \cdot D - 0,502 \cdot D^2 + 1,394 \cdot D^3 - 55,9 \cdot T + 3905,58$$

Sucha pozostałość

$$S_{P,D,T}(D, T) = -9855,116 \cdot D + 2822,984 \cdot D^2 - 273,865 \cdot D^3 - 361,78 \cdot T + 33201,62$$

Ekstrakt eterowy

$$\begin{aligned} E_{E,D,T}(D, T) = & -23,254 \cdot D + 6,512 \cdot D^2 - 0,613 \cdot D^3 + 22,333 \cdot T \\ & - 1,92 \cdot T^2 + 0,035 \cdot T^3 + 471,76 \end{aligned}$$

Ogólny węgiel organiczny

$$OWO_{D,T}(D, T) = -6974,81 \cdot D + 2009,1 \cdot D^2 - 201,859 \cdot D^3 - 250,54 \cdot T + 12494,60$$

6.1.1.3. Koagulacja chlorkiem żelazowym $FeCl_3$ *Odczyn pH*

$$pH_{D,T}(D, T) = -2,141 \cdot D + 0,568 \cdot D^2 - 0,054 \cdot D^3 - 0,079 \cdot T + 0,001 \cdot T^2 + 6,954$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT_{Cr,D,T}(D, T) = -3122,485 \cdot D + 357,905 \cdot D^2 - 340,226 \cdot T + 4,557 \cdot T^2 + 17314,55$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$BZT_{5D,T}(D, T) = -1427,27 \cdot D + 148,485 \cdot D^2 - 52,857 \cdot T + 0,571 \cdot T^2 + 5580,60$$

Zawiesina ogólna

$$Z_{D,T}(D, T) = -7343,7 \cdot D + 634,675 \cdot D^2 - 302,729 \cdot T + 3,466 \cdot T^2 + 29119,50$$

Substancje rozpuszczone

$$S_{R_{D,T}}(D, T) = -95,865 \cdot D + 11,1 \cdot D^2 - 37,657 \cdot T + 0,571 \cdot T^2 + 3351,33$$

Sucha pozostałość

$$S_{P_{D,T}}(D, T) = -7522,69 \cdot D + 700,886 \cdot D^2 - 9,185 \cdot D^3 - \\ - 340,386 \cdot T + 4,037 \cdot T^2 + 32490,12$$

Ekstrakt eterowy

$$E_{E_{D,T}}(D, T) = -46,773 \cdot D + 9,818 \cdot D^2 - 0,667 \cdot D^3 - 10,7 \cdot T + 644,61$$

Ogólny węgiel organiczny

$$OWO_{D,T}(D, T) = -16484,13 \cdot D + 11236,85 \cdot D^2 - 3993,843 \cdot D^3 + \\ + 683,674 \cdot D^4 - 44,287 \cdot D^5 - 455,857 \cdot T + 6,771 \cdot T^2 + 21528$$

- D - dawka koagulantu [g/dm³] – (zakres zmian: 0 g/dm³ ÷ 4 g/dm³),
- T - temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C] – (zakres zmian: 10°C ÷ 30°C).

6.1.2. Sorpcja*Odczyn pH*

$$pH_{H,\phi}(H, \phi) = -0,906 \cdot H - 1,497 \cdot H^2 + 0,56 \cdot H^3 + 0,259 \cdot \phi - 0,009 \cdot \phi^2 + 11,711$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT_{Cr_{H,\phi}}(H, \phi) = -4980,5 \cdot H + 6045,5 \cdot H^2 - 3154 \cdot H^3 + 594 \cdot H^4 + \\ + 20,248 \cdot \phi - 0,769 \cdot \phi^2 + 1558,185$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$BZT_{5_{H,\phi}}(H, \phi) = -929,095 \cdot H + 553,714 \cdot H^2 - 113,333 \cdot H^3 + \\ + 16,642 \cdot \phi - 0,613 \cdot \phi^2 + 542,226$$

Zawiesina ogólna

$$Z_{H,\phi}(H, \phi) = -1921,57 \cdot H + 1106,285 \cdot H^2 - 228 \cdot H^3 + 4,935 \cdot \phi + 1262,319$$

Substancje rozpuszczone

$$S_{R_{H,\phi}}(H, \phi) = -1792 \cdot H + 440 \cdot H^2 - 7,446 \cdot \phi + 7,935 \cdot \phi^2 + 2793,022$$

Sucha pozostałość

$$S_{P_{H,\phi}}(H, \phi) = -4969,476 \cdot H + 2934,57 \cdot H^2 - 602,667 \cdot H^3 - \\ - 4,37 \cdot \phi + 8,043 \cdot \phi^2 + 4016,657$$

Ekstrakt eterowy

$$E_{E,H,\phi} (H,\phi) = -325,571 \cdot H + 84,286 \cdot H^2 + 14,078 \cdot \phi - 0,379 \cdot \phi^2 + 301,172$$

Ogólny węgiel organiczny

$$\text{OWO}_{H,\phi} (H,\phi) = -2314,57 \cdot H + 1534,285 \cdot H^2 - 344 \cdot H^3 + \\ + 63,741 \cdot \phi - 1,818 \cdot \phi^2 + 1252,011$$

gdzie:

- H - wysokość złoża sorpcyjnego H [m] – (zakres zmian: 0 m ÷ 2 m),
- ϕ - średnia wielkość frakcji ziarnowej ϕ [mm] – (zakres zmian: 2,5 mm ÷ 14 mm).

6.1.2.1 Spadek zdolności sorpcyjnej złoża

Odczyn pH

$$\text{pH}(V) = 8,98 + 0,0001146 \cdot V$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{ChZT}_{Cr}(V) = 97,1 + 0,023 \cdot V$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{BZT}_5(V) = 30,2 + 0,04 \cdot V$$

Zawiesina ogólna

$$Z(V) = 34,1 + 0,02 \cdot V$$

Substancje rozpuszczone

$$S_R(V) = 1000 + 0,4 \cdot V$$

Sucha pozostałość

$$S_p(V) = 1000 + 0,4 \cdot V$$

Ekstrakt eterowy

$$E_E(V) = 20,3 + 0,02 \cdot V$$

Ogólny węgiel organiczny

$$\text{OWO}(V) = 156,9 + 0,02 \cdot V$$

gdzie:

- V dawka ścieków [dm³] – (zakres zmian: 5 dm³ ÷ 25 dm³).

6.1.3. Sedymentacja odśrodkowa

Wilgotność osadu

$$W_{\text{inTD}}(t,n,T,D) = 0,0348 \cdot t^2 - 1,134 \cdot t - 3,377 \cdot 10^{-10} \cdot n^3 + 3,586 \cdot 10^{-6} \cdot n^2 - \\ - 0,0014 \cdot n + 8,874 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 - 0,052 \cdot T^2 + 0,731 \cdot T - 0,034 \cdot D^3 + \\ + 0,535 \cdot D^2 - 2,873 \cdot D + 88,791$$

Zagęszczenie fazy stałej w odsączu

$$\beta_{\text{inTD}}(t, n, T, D) = 0,002 \cdot t^2 - 0,084 \cdot t - 3,852 \cdot 10^{-12} \cdot n^3 + 9,974 \cdot 10^{-8} \cdot n^2 - 9,333 \cdot 10^{-4} \cdot n - 0,015 \cdot T - 0,002 \cdot D^3 + 0,034 \cdot D^2 - 0,212 \cdot D + 4,707$$

- t - czas wirowania [min] – (zakres zmian: 0,5 min ÷ 15 min),
- n - ilość obrotów [min⁻¹] – (zakres zmian: 500 m⁻¹ ÷ 4000 min⁻¹),
- T - temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu wirowania [°C] – (zakres zmian: 10°C ÷ 30°C),
- D - dawka flokulantu Flocbel FC170H [cm³/dm³] – (zakres zmian: 0 cm³/dm³ ÷ 6 cm³/dm³).

6.1.4. Filtracja ciśnieniowa

Wilgotność osadu

$$W_{\text{tp}}(t, p) = -0,079 \cdot t^3 + 2,099 \cdot t^2 - 17,991 \cdot t - 4,375 \cdot p + 108,053$$

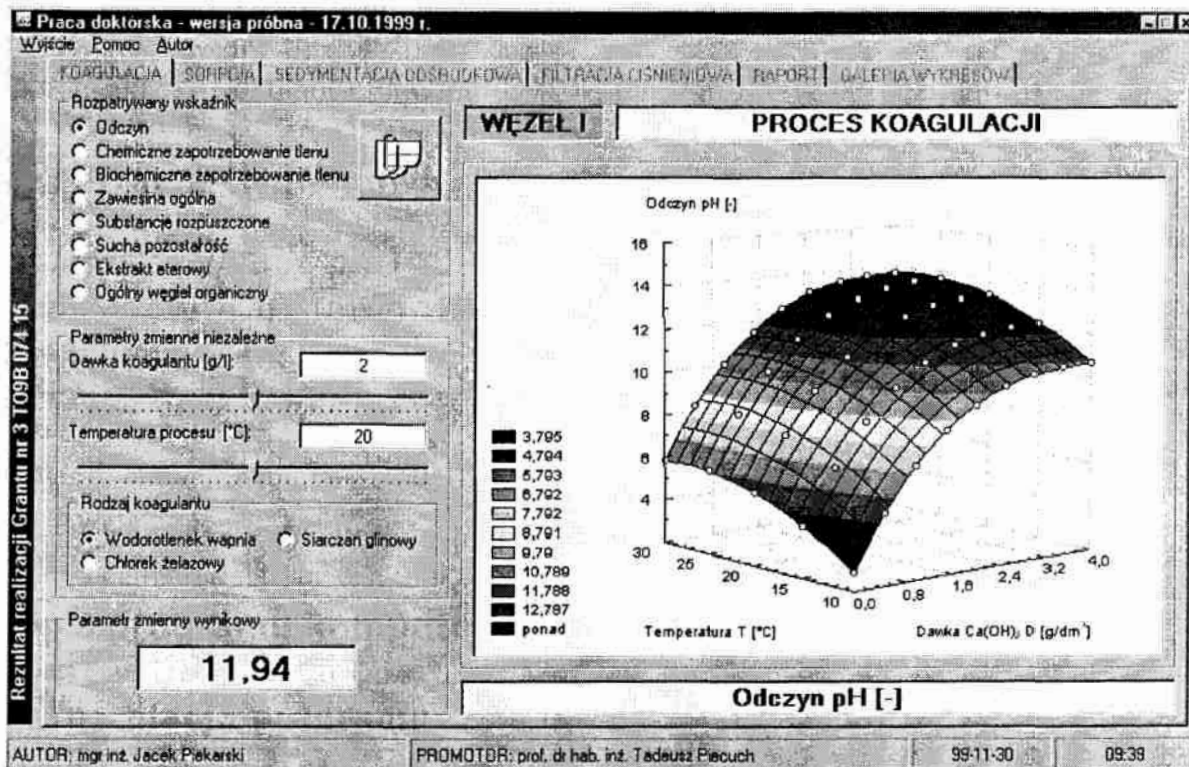
Zagęszczenie fazy stałej w odsączu

$$\beta_{\text{tp}}(t, p) = -0,154 \cdot t + 0,008 \cdot t^2 - 0,373 \cdot p + 0,038 \cdot p^2 + 2,942$$

- t - czas filtracji ciśnieniowej [min] – (zakres zmian: 0,5 min ÷ 7 min),
- p - ciśnienie filtracji ciśnieniowej [at] – (zakres zmian: 0,5 atm ÷ 3,5 atm).

6.2. Opis programu komputerowego

6.2.1. Instalacja programu



Rys. 6.1. Ekran główny programu w chwili uruchomienia

Aby zainstalować program w systemie Windows 95..98 należy:

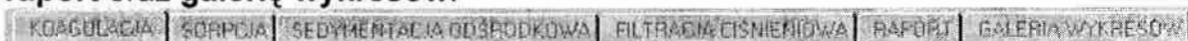
- uruchomić system Windows 95..98,
- Do napędu CD-ROM włożyć instalacyjną płytę CD,
- Z menu **Start** wybrać polecenie **Uruchom** i w okienku, które się ukaże wpisać D:\setup.exe (przy założeniu, że CD-ROM w naszym systemie ma przydzieloną literę D) lub wykorzystać przycisk **Przełączaj**. Po wykonaniu tych czynności kliknąć na przycisku **OK**. W trakcie instalacji programu istnieje możliwość wybrania dowolnego miejsca na dysku do rozpakowania programu. Ponadto program automatycznie wprowadzi konieczne informacje do systemowego pliku rejestru. Na zakończenie instalacji program prawidłowo zainstalowany wyświetli odpowiedni komunikat.

Program zaleca się używać w rozdzielczości: 1024x768, przy minimalnej ilości kolorów: 256.

6.2.2. Uruchomienie i korzystanie z programu

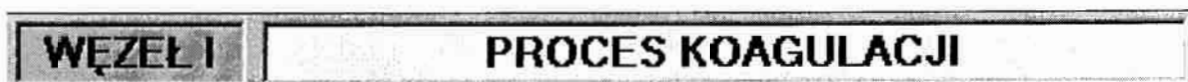
Aby uruchomić program należy wybrać z menu **Start** polecenie **Programy** i następnie nazwę katalogu nadaną podczas instalacji programu – pierwotnie jest to nazwa: **Praca doktorska** oraz plik programu tj.: **Praca doktorska**.

Po uruchomieniu programu na monitorze pojawi się okno ekranu głównego zawierające pierwszy z rozpatrywanych w niniejszej pracy procesów technologicznych tj. proces **koagulacji** (rys. 6.1). Ponadto mamy do wyboru: proces **sorpcji**, **sedymtacji odśrodkowej** oraz **filtracji ciśnieniowej** (rys. 6.2), jak również **raport** oraz **galerię wykresów**.



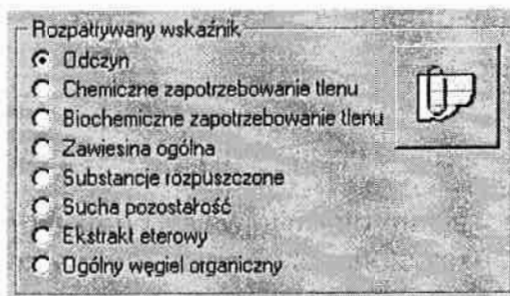
Rys. 6.2. Opcja umożliwiająca wybór odpowiedniego procesu technologicznego

Program powyżej wykresu wyświetla informacje odnośnie aktualnego procesu technologicznego oraz numeru węzła technologicznego (rys. 6.3).



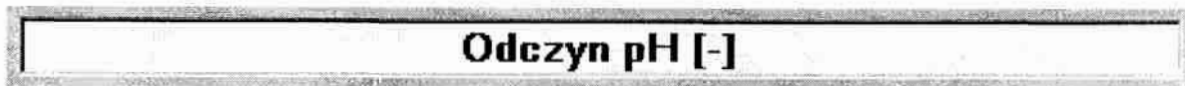
Rys. 6.3. Okno przedstawiające widok aktualnego węzła oraz procesu technologicznego

Z menu **Rozpatrywany wskaźnik** możemy wybrać interesujący nas badany wskaźnik zmienny wynikowy. Przykładowo dla procesu koagulacji mamy: **odczyn pH** (w chwili uruchomienia jest on wybrany automatycznie) (rys. 6.4), **chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT_{Cr}**, **biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT₅**, **zawiesina ogólna Z**, **substancje rozpuszczone S_R**, **sucha pozostałość S_p**, **ekstrakt eterowy EE**, **całkowity węgiel organiczny CWO**.



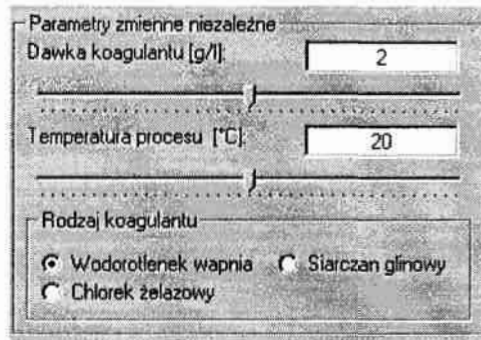
Rys. 6.4. Opcja: **Rozpatrywany wskaźnik** z wybranym **odczynem pH** jako parametrem zmiennym wynikowym.

Poniżej wykresu przedstawiony jest aktualny parametr zmienny wynikowy oraz jednostka w jakiej dany parametr jest wyrażony (rys. 6.5).



Rys. 6.5. Okno informujące o aktualnie rozpatrywanym parametrze zmiennym wynikowym

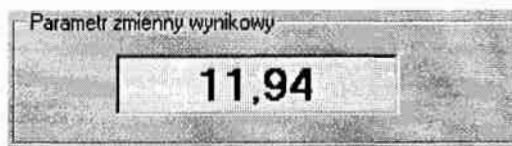
W chwili wyboru parametru zmiennego wynikowego następuje automatyczne zaktualizowanie wykresu.



Rys. 6.6. Okno umożliwiające wybór parametrów zmiennych niezależnych oraz rodzaju koagulantu

Okno zmiany parametrów zmiennych niezależnych znajduje się pod oknem wyboru parametrów zmiennych wynikowych. Każdy z rozpatrywanych procesów technologicznych posiada inne parametry zmienne niezależne. Wybór odpowiedniego procesu technologicznego powoduje uaktualnienie okna wyboru parametrów zmiennych niezależnych.

W chwili uruchomienia programu przedstawiony jest proces koagulacji, wybrany odczyn pH oraz dwa parametry zmienne niezależne tj.: **Dawka koagulantu** wyrażona w $[g/dm^3]$ oraz **Temperatura procesu T** $[°C]$.

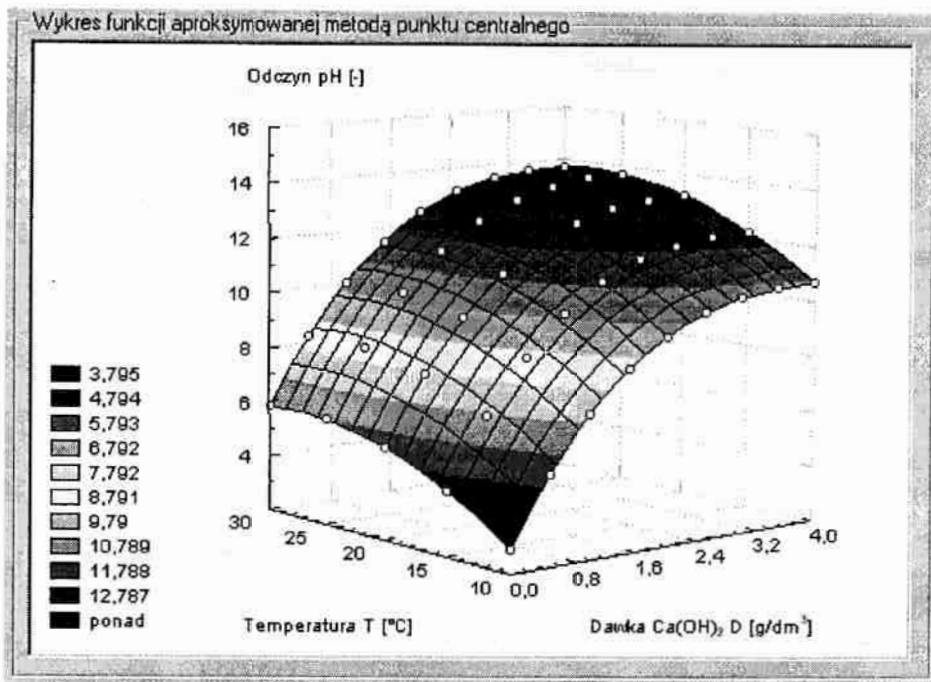


Rys. 6.7. Okno przedstawiające aktualną wartość parametru zmiennego wynikowego

Istnieje również możliwość wyboru koagulantu: **Wodorotlenku wapnia** $Ca(OH)_2$, **Siarczanu glinowego** $Al_2(SO_4)_3$ oraz **Chlorku żelazowego** $FeCl_3$ (rys. 6.6).

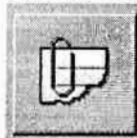
Ruch suwaków powoduje wyświetlenie aktualnej wartości parametrów zmiennych niezależnych oraz odpowiedniej wartości rozpatrywanego parametru zmiennego niezależnego (rys. 6.8)

Wykres będący graficzną prezentacją rozwiązania równania matematycznego analityczno-empirycznego z zaznaczeniem centralnego punktu aproksymacji (niebieski punkt) przedstawiony jest w programie (rys. 6.8) i automatycznie uaktualniany w miarę zmiany zarówno procesu technologicznego jak i parametrów zmiennych wynikowych (w chwili uruchomienia programu przedstawiony jest wykres $pH_{D,T}=f(D,T)$).



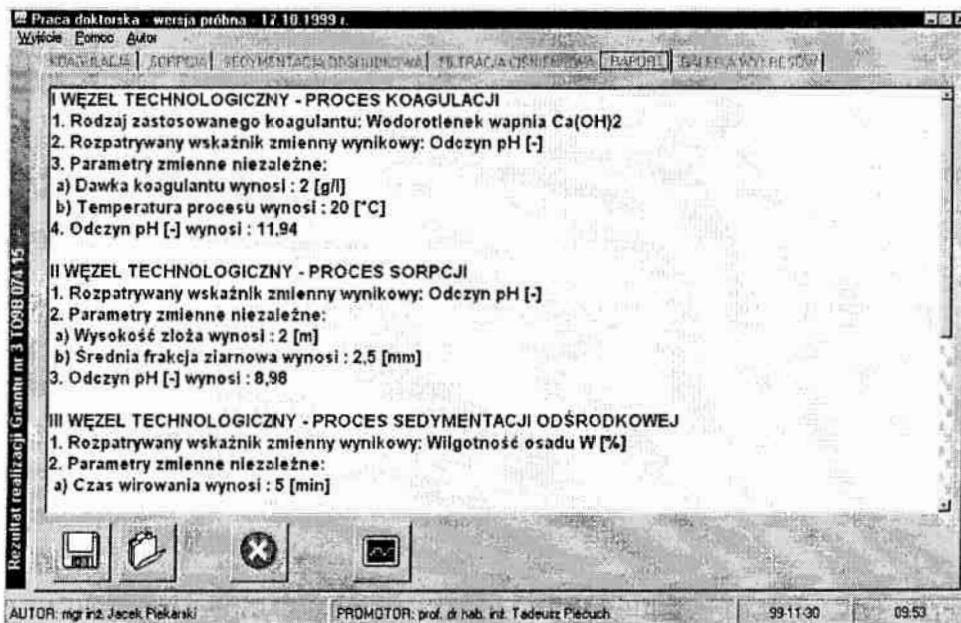
Rys. 6.8. Okno przedstawiające wykres funkcji aproksymowanej

Wybranie przycisku (rys.6.9) znajdującego się w opcji **Rozpatrywany wskaźnik** (rys.6.4) umożliwia wygenerowanie raportu.



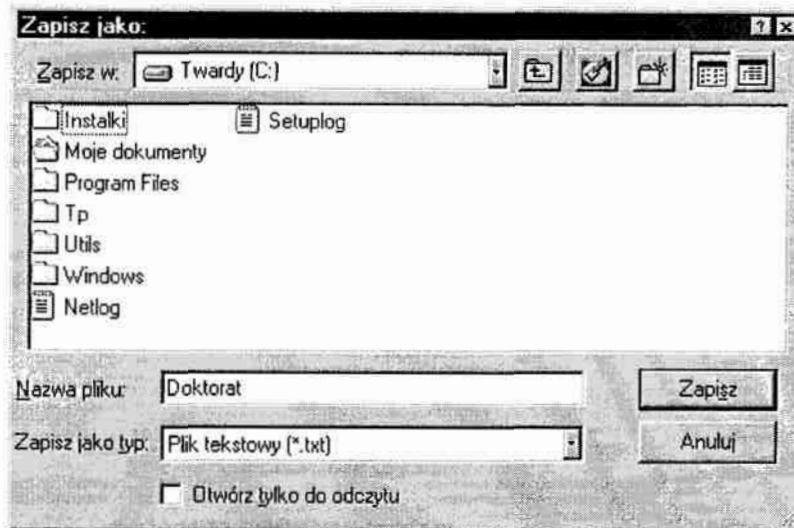
Rys. 6.9. Przycisk generujący raport

Raport generowany jest zawsze na podstawie aktualnie wybranych parametrów. Poniżej (rys. 6.10) przedstawiono wynik wciśnięcia przycisku po wybraniu procesu: koagulacji, sorpcji, sedymentacji odśrodkowej.



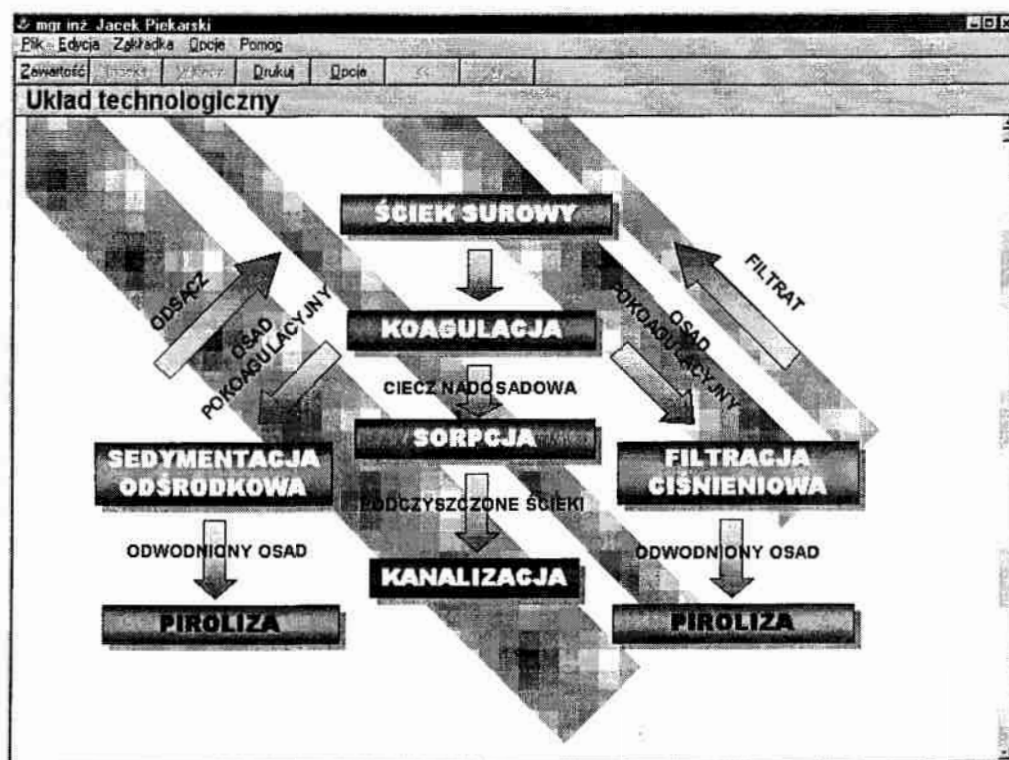
Rys. 6.10. Okno przedstawiające wygenerowany wcześniej raport

Przyciski znajdujące się poniżej okna z wygenerowanym raportem umożliwiają: zapis raportu, otwarcie wcześniej zapisanego raportu, wyczyszczenie okna raportu oraz wydruk raportu.



Rys. 6.11. Zapis wygenerowanego wcześniej raportu

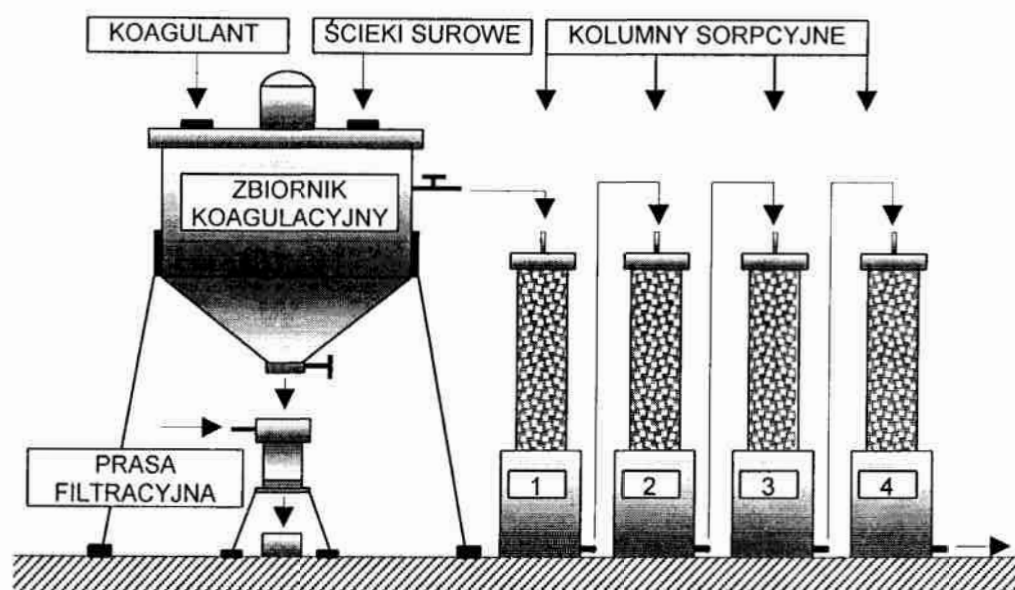
Po wciśnięciu przycisku umożliwiającego zapis raportu program wyświetla okno (rys. 6.11), w którym domyślną nazwą zapisywanego pliku jest: **Doktorat.txt**. Program równocześnie automatycznie wprowadzi do zapisywanego pliku informacje odnośnie autorów jak i daty zapisu. Program zawiera również plik pomocy kontekstowej (rys. 6.12): **Doktorat.hlp** umożliwiający wyjaśnienie w trybie rzeczywistym możliwie zaistniałych problemów.



Rys. 6.12. Okno pomocy

7. UKŁAD TECHNOLOGICZNY JAKO ZESTAW ZBIORCZY – URZĄDZENIE W SKALI UŁAMKOWO-TECHNICZNEJ ORAZ PRÓBA WERYFIKACJI MODELU MATEMATYCZNEGO UKŁADU TECHNOLOGICZNEGO

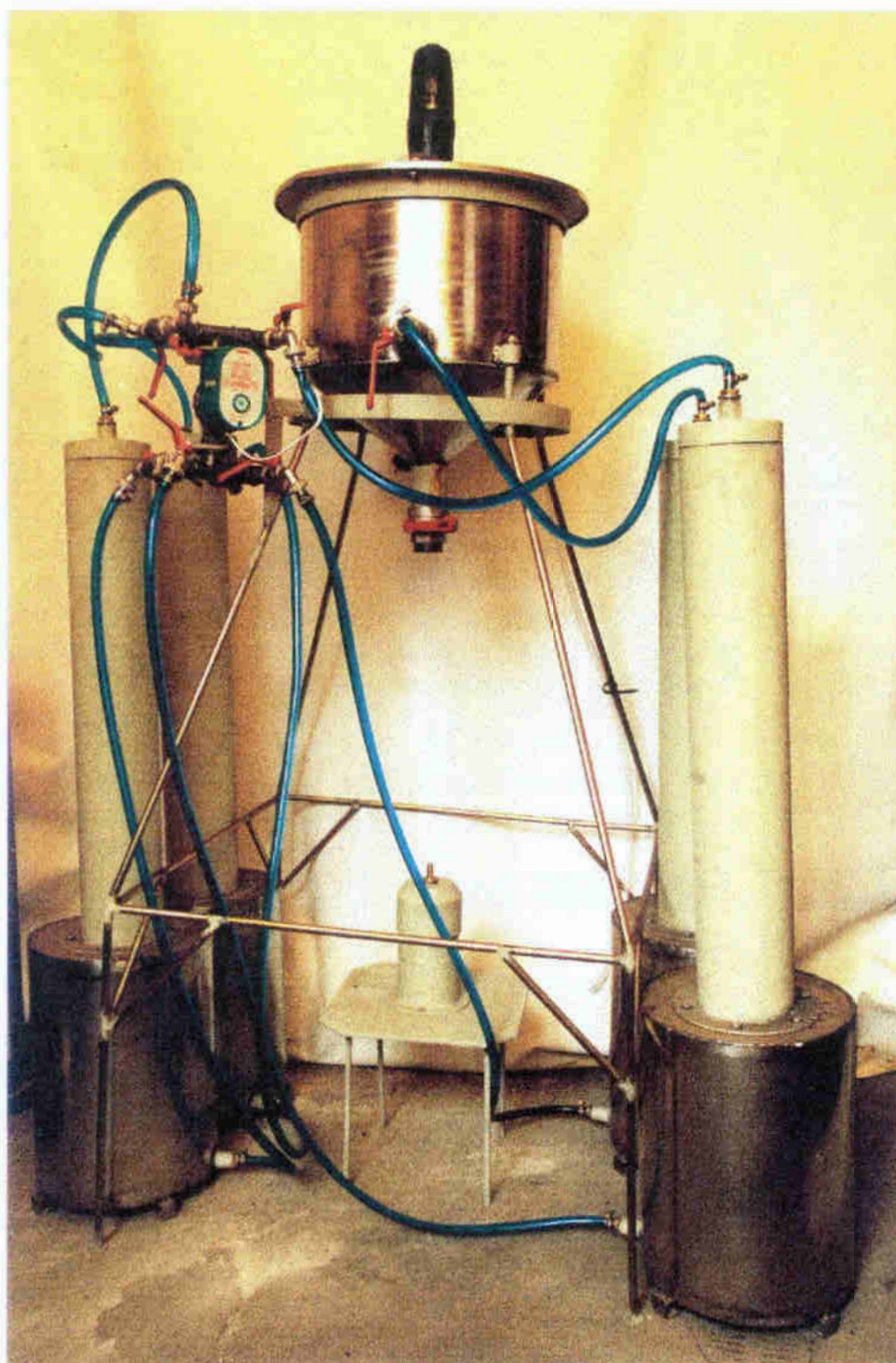
Na podstawie zaproponowanego układu technologicznego – rys. 3.1 oraz przeprowadzonych badań laboratoryjnych zaprojektowano urządzenie w skali ułamkowo-technicznej przedstawione na rys. 7.1 i fot. 7.1 (oraz na dołączonych do niniejszej pracy rysunkach technicznych) umożliwiające podczyszczenie ścieków pochodzących z Wydziału Myjki Zrębków Zakładu Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan.



Rys. 7.1. Schemat urządzenia w skali ułamkowo-technicznej

Tab. 7.1. Charakterystyka ścieków poprodukcyjnych z Wydziału Myjki Zrębków Zakładu POLSPAN-KRONOSPAN w Szczecinku

LP	WSKAŹNIK	SYMBOL	JEDNOSTKA	WARTOŚĆ	NORMA
1	Odczyn	PH	-	5,7	6,5+9,0
2	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	ChZT _{Cr}	mg O ₂ /dm ³	12300	150
3	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	4800	30
4	Zawiesina ogólna	Z _{og}	mg/dm ³	23520	50
5	Substancje rozpuszczone	S _R	mg/dm ³	2830	2000
6	Sucha pozostałość	S _P	mg/dm ³	26350	2050
7	Ekstrakt eterowy	EE	mg/dm ³	426	50
8	Ogólny węgiel organiczny	OWO	mg/dm ³	14830	40
12	Chrom	Cr ⁺⁶	mg/dm ³	0	0,2
13	Ołów	Pb	mg/dm ³	0,0035	0,5
15	Cynk	Zn	mg/dm ³	0,245	2
16	Kadm	Cd	µg/dm ³	0,15	100



Fot. 7.1. Widok ogólny urządzenia w skali ułamkowo-technicznej

Kompleksowa analiza parametrów zmiennych wynikowych zawartych w tabeli 7.1, wykonana na tym etapie pozwala ponownie potwierdzić celowość badań przeprowadzonych w niniejszej pracy doktorskiej. Najbardziej znaczącymi wskaźnikami tj. tymi które mają wielokrotnie przekroczone dopuszczalne wartości, są: odczyn pH, chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$, biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 , zawiesina ogólna Z , substancje rozpuszczone S_R , sucha pozostałość S_P , ekstrakt eterowy EE oraz ogólny węgiel organiczny OWO . Pozostałe określone jako wskaźniki zanieczyszczeń tj.: glin Al^{+3} , krzem Si , dwutlenek krzemu SiO_2 , chrom Cr^{+6} , ołów Pb , fosforany PO_4^{-3} , cynk Zn oraz kadm Cd mieszczą się w granicy normy, niemniej jednak wykonana również została analiza wszystkich przedstawionych powyżej parametrów po procesie koagulacji (tab. 7.2) oraz sorpcji (tab. 7.3.).

Ścieki surowe wprowadza się do zbiornika koagulacyjnego o pojemności $0,3 m^3$. Średnica zbiornika wynosi $0,4 m$. Od góry zbiornik przykryty jest pokrywą, w której znajduje się zamontowane mieszadło, które podczas szybkiego mieszania, trwającego 30 sekund osiągało 30 obrotów na minutę. Podczas wolnego mieszania trwającego 20 minut ilość obrotów wynosiła $4 min^{-1}$. Awaryjny przelew zbiornika znajduje się w odległości $0,025 m$ od górnej krawędzi. Ciecz nadosadowa po czasie 2 godzin, odbierana jest spustem znajdującym się w odległości $0,225 m$ od górnej krawędzi zbiornika. Dolna stożkowa część zbiornika ma objętość odpowiednią do odbioru powstałego osadu pokoagulacyjnego.

Wyniki badań procesu koagulacji przy wykorzystaniu wodorotlenku wapniowego w ilości $D = 2,0 g/dm^3$ i temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu $T = 20^\circ C$ zawarto w tabeli 7.2.

Tab. 7.2. Charakterystyka cieczy nadosadowej po procesie koagulacji wodorotlenkiem wapniowym $Ca(OH)_2$ w ilości $D=2,00 g/dm^3$ i temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu $T=20^\circ C$

LP	WSKAŹNIK	SYMBOL	JEDNOSTKA	WARTOŚĆ	NORMA
1	Odczyn	PH	-	12,11	6,5+9,0
2	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	$ChZT_{Cr}$	$mg O_2/dm^3$	1615	150
3	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	BZT_5	$mg O_2/dm^3$	590	30
4	Zawiesina ogólna	Z_{og}	mg/dm^3	1262	50
5	Substancje rozpuszczone	S_R	mg/dm^3	2810	2000
6	Sucha pozostałość	S_P	mg/dm^3	4072	2050
7	Ekstrakt eterowy	EE	mg/dm^3	325	50
8	Ogólny węgiel organiczny	OWO	mg/dm^3	1410	40
12	Chrom	Cr^{+6}	mg/dm^3	0	0,2
13	Ołów	Pb	mg/dm^3	0	0,5
15	Cynk	Zn	mg/dm^3	0,11	2
16	Kadm	Cd	$\mu g/dm^3$	0,085	100

Po procesie koagulacji w urządzeniu typu filtrosorbent wykonanym w skali ćwierć-technicznej odnotowano znaczącą obniżkę takich parametrów jak: chemiczne zapotrzebowanie tlenu $ChZT_{Cr}$, biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 , zawiesina ogólna Z , substancje rozpuszczone S_R , sucha pozostałość S_P , ekstrakt eterowy EE oraz ogólny węgiel organiczny OWO . Pozostałe określone jako wskaźniki zanieczyszczeń tj.: glin Al^{+3} , krzem Si , dwutlenek krzemu SiO_2 ,

chrom Cr^{+6} , ołów Pb, fosforany PO_4^{-3} , cynk Zn oraz kadm Cd mieszczą się w granicy normy [128].



Rys. 7.2. Schemat ułamkowo-technicznej kolumny sorpcyjnej

Tab. 7.3. Charakterystyka ścieków po procesie sorpcji na węglu aktywnym ziarnistym o średnim uziarnieniu $\phi=2,50$ mm i wysokości złoża $H=2,00$ m

LP	WSKAŹNIK	SYMBOL	JEDNOSTKA	WARTOŚĆ	NORMA
1	Odczyn	PH	-	8,93	6,5÷9,0
2	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	ChZT_{Cr}	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	85,5	150
3	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	BZT_5	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	25,5	30
4	Zawiesina ogólna	Z_{og}	mg/dm^3	38	50
5	Substancje rozpuszczone	S_R	mg/dm^3	1230	2000
6	Sucha pozostałość	S_P	mg/dm^3	1268	2050
7	Ekstrakt eterowy	EE	mg/dm^3	29,5	50
8	Ogólny węgiel organiczny	OWO	mg/dm^3	122	40
12	Chrom	Cr^{+6}	mg/dm^3	0	0,2
13	Ołów	Pb	mg/dm^3	0	0,5
15	Cynk	Zn	mg/dm^3	0	2
16	Kadm	Cd	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0	100

Ciecz nadosadowa kierowana jest następnie do procesu sorpcji – rys. 7.1 na kolumnowym złożu węgla aktywnego ziarnistego o uziarnieniu 1+4 mm i wysokości łącznej 3,6 m – rys. 7.2. Urządzenie składa się z 4 kolumn, o wysokości każdej z nich wynoszącej 0,8 m. Średnica kolumny sorpcyjnej wynosi 0,1 m. Warstwa podtrzymująca wykonana ze stalowej blachy zawiera oczka o średnicy 1 mm, oddalone od siebie średnio o około 3 mm. Powstały eluat, grawitacyjnie spływa do zbiornika filtratu, zamontowanego bezpośrednio pod kolumną sorpcyjną. Wyso-

kość zbiornika filtratu wynosi 0,38 m, średnica 0,297 m. Przewód spustowy zamontowany jest w odległości 0,365 m od górnej krawędzi zbiornika filtratu. Pompa transportuje eluat ze zbiornika filtratu - kolumny nr 1 – rys. 7.1 przewodem spustowym, do kolumny nr 2. Następnie po przejściu przez kolumnę sorpcyjną, identyczną jak poprzednio, oczyszczane ścieki podawane są układem przewodów i pompą do kolejnej 3 kolumny, a następnie końcowej 4 kolumny sorpcyjnej. Podczyszczone ścieki, znajdujące się w zbiorniku filtratu nr 4, spełniają normy odnośnie odprowadzania do gruntu [128].

Wyniki badań procesu sorpcji wykonane w urządzeniu typu filtrosorbent przy na węglu aktywnym ziarnistym o średniej granulacji $\phi=2,5$ mm i wysokości złoża $H=2,0$ m zawarto w tabeli 7.3.

Po procesie sorpcji (tabela 7.3) na węglu aktywnym ziarnistym o średnim uziarnieniu $\phi=2,50$ mm i wysokości kolumny sorpcyjnej $H=2,00$ m w urządzeniu typu filtrosorbent wykonanym w skali ćwierć-technicznej odnotowano obniżkę wszystkich badanych parametrów zmiennych wynikowych tj.: chemicznego zapotrzebowania tlenu $ChZT_{Cr}$, biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 , zawiesiny ogólnej Z , substancji rozpuszczonych S_R , suchej pozostałości S_P , ekstraktu eterowego EE oraz glinu Al^{+3} , krzemu Si , dwutlenku krzemu SiO_2 , chromu Cr^{+6} , ołowiu Pb , fosforanów PO_4^{-3} , cynku Zn oraz kadmu Cd . Wszystkie wymienione parametry zmienne wynikowe mieszczą się w granicach normy za wyjątkiem parametru ogólnego węgla organicznego OWO , którego wartość minimalna po procesie wynosi 122 mg/dm^3 .

Osad pokoagulacyjny zebrany w zbiorniku koagulacyjnym zostaje skierowany do ciśnieniowej prasy filtracyjnej o działaniu periodycznym. Elementem roboczym prasy jest korpus, w którym umieszczone jest naczynie w kształcie walca z dnem z siatki fosforobrazowej, na której układa się płótno filtracyjne BT-17. Do naczynia trafia wyżej wspomniany osad. Następnie korpus zamyka się szeroką pokrywą z gwintem. Z butli poprzez przewód kieruje się do prasy sprężone powietrze, którego wypływ reguluje się zaworem, a wartość ciśnienia w prasie kontroluje manometrem [4].

Wyniki badań procesu filtracji ciśnieniowej wykonane w urządzeniu typu filtrosorbent, gdy: czas filtracji $t=1$ min oraz ciśnienie filtracji $p=3$ at zawarto w tabeli 7.4.

Tab. 7.4. Charakterystyka jakości osadu filtracyjnego i filtratu po procesie filtracji ciśnieniowej gdzie: czas filtracji $t=1$ min oraz ciśnienie filtracji $p=3$ at

LP	WSKAŹNIK	SYMBOL	JEDNOSTKA	WARTOŚĆ
1	Wilgotność osadu	W	%	79,830
2	Zagęszczenie fazy stałej	β	g/dm^3	2,100

Analizując parametry zmienne wynikowe otrzymane po procesie filtracji ciśnieniowej tj.: wilgotność osadu W oraz zagęszczenie fazy stałej β można stwierdzić, podobnie jak w przypadku sedymentacji odśrodkowej, iż mają one zbliżone wartości według pomiarów dokonywanych w urządzeniu o skali ułamkowo-technicznej typu filtrosorbent z jednej strony oraz według obliczeń równaniami matematycznymi analityczno-empirycznymi z drugiej strony, co zostało również zaprezentowane w dalszej części pracy.

Analizując parametry zmienne wynikowe otrzymane po procesie sedymentacji odśrodkowej tj.: wilgotność osadu W oraz zagęszczenie fazy stałej β można

stwierdzić, iż mają one podobne wartości zarówno w przypadku pomiarów dokonywanych w urządzeniu typu filtrosorbent, laboratorium oraz równań matematycznych analityczno-empirycznych, co zostało zaprezentowane w dalszej części pracy.

Celem sprawdzenia dokładności wartości parametrów zmiennych wynikowych otrzymanych przy wykorzystaniu urządzenia typu filtrosorbent przeprowadzono serię siedmiu doświadczeń przy dowolnie losowo wybranych wartościach parametrów zmiennych niezależnych odpowiednich procesów technologicznych tj.:

- koagulacji wodorotlenkiem wapniowym $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w ilości $D=2,00 \text{ g/dm}^3$ i temperaturze początkowej ścieków nadanych do procesu $T=20^\circ\text{C}$,
- sorpcji na węglu aktywnym ziarnistym o średnim uziarnieniu $\phi=2,50 \text{ mm}$ i wysokości złoża $H=2,00 \text{ m}$,
- filtracji ciśnieniowej w czasie $t=1 \text{ min}$ przy ciśnieniu filtracji $p=3 \text{ at}$

Parametry zmienne niezależne nie są wartościami punktu centralnego aproksymacji. Następnie wyliczono z równań matematycznych analityczno-empirycznych wartość poszczególnych parametrów zmiennych wynikowych i porównano to z wynikami wcześniej otrzymanymi w poszczególnych siedmiu doświadczeniach. Wyniki zestawiono w tablicach od 7.5 do 7.8 łącznie z oceną dokładności pracy urządzenia typu filtrosorbent dla tej przestrzeni w której na podstawie wyżej omówionych badań można je stosować. Dokładność równania przy 95 % poziomie istotności oceniono testem t-studenta [28].

Dla 6 stopni swobody i ryzyka błędu wartość graniczna odczytana z tablic t-studenta jest równa:

$$t_{0,05} = 2,447$$

Ponieważ wartość funkcji testowej nie przewyższa jej, możemy stwierdzić że przy poziomie istotności 5 % nie stwierdzono istotnych różnic między funkcjonowaniem urządzenia a wynikiem określonym z poszczególnych równań matematycznych analityczno-empirycznych –tabele od 7.5 do 7.7.

Zatem dla wyżej określonych warunków wykonane na razie w skali ułamkowo-technicznej urządzenie typu filtrosorbent może znaleźć po zwiększeniu tej skali zastosowanie do podczyszczania ścieków pochodzących z przetwórstwa drewna.

Tab. 7.5. Analiza statystyczna istotności wartości wskaźników zmiennych wynikowych uzyskanych podczas pracy urządzenia typu filtrosorbent i wartości otrzymanych z równań matematycznych analityczno-empirycznych w procesie koagulacji

WSKAŹNIK	JEDNOSTKA	PARAMETR		URZĄDZENIE	RÓWNIANIE	d	d_{it}	Σd_{it}	s^2	s	ρ
		D	T								
		[g/dm ³]	[°C]								
OCOCZYŃ	[-]	0,50	10,00	5,62	5,21	0,41	0,1214	0,2213	0,0169	0,1300	2,2895
		1,00	15,00	8,58	8,58	0,00					
		1,50	25,00	11,51	11,47	0,04					
		2,50	30,00	13,02	13,09	0,07					
		3,00	25,00	13,41	13,46	0,05					
		3,50	15,00	11,95	12,14	0,19					
		4,00	10,00	10,62	10,71	0,09					
CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENIU	[mg O ₂ /dm ³]	0,50	10,00	9470,00	9423,69	46,31	12,4629	2470,5284	197,6088	14,0573	2,1717
		1,00	15,00	5850,00	5839,04	10,96					
		1,50	25,00	2950,00	2942,05	7,95					
		2,50	30,00	580,00	552,66	7,34					
		3,00	25,00	430,00	435,94	5,94					
		3,50	15,00	1010,00	1017,13	7,13					
		4,00	10,00	1320,00	1318,39	1,61					
BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENIU	[mg O ₂ /dm ³]	0,50	10,00	3180,00	3154,20	25,80	6,7543	783,2720	66,2754	8,1410	2,0323
		1,00	15,00	1830,00	1838,11	8,11					
		1,50	25,00	970,00	973,19	3,19					
		2,50	30,00	375,00	372,03	2,97					
		3,00	25,00	390,00	389,29	0,71					
		3,50	15,00	510,00	515,62	5,62					
		4,00	10,00	570,00	569,12	0,88					
ZAWIESINA OGÓLNA	[mg/dm ³]	0,50	10,00	11584,00	11703,00	119,00	34,8571	17728,0000	1317,5540	36,2981	2,3522
		1,00	15,00	4528,00	4506,00	22,00					
		1,50	25,00	1150,00	1123,00	27,00					
		2,50	30,00	385,00	396,00	11,00					
		3,00	25,00	592,00	584,00	8,00					
		3,50	15,00	1572,00	1584,00	12,00					
		4,00	10,00	2450,00	2495,00	45,00					
SUBSTANCJE ROZPUSCZONE	[mg/dm ³]	0,50	10,00	2998,00	2886,00	112,00	26,1429	14223,0000	1348,4059	36,7206	1,7439
		1,00	15,00	2801,00	2835,00	34,00					
		1,50	25,00	2773,00	2752,00	21,00					
		2,50	30,00	2698,00	2702,00	4,00					
		3,00	25,00	2741,00	2734,00	7,00					
		3,50	15,00	2798,00	2802,00	4,00					
		4,00	10,00	2835,00	2834,00	1,00					
SUCHA POZOSTAŁOŚĆ	[mg/dm ³]	0,50	10,00	14582,00	21201,36	6619,36	2631,0243	86124279,5083	5381179,6340	2319,7370	2,3245
		1,00	15,00	7329,00	13066,42	5737,42					
		1,50	25,00	3923,00	6398,27	2475,27					
		2,50	30,00	3083,00	2079,52	1003,48					
		3,00	25,00	3333,00	2320,14	1012,86					
		3,50	15,00	4370,00	3587,85	782,15					
		4,00	10,00	5285,00	4498,37	786,63					
EKSTRAKT ETEROWY	[mg/dm ³]	0,50	10,00	532,00	485,48	46,52	13,2029	2639,9640	202,8211	14,2415	2,2708
		1,00	15,00	385,00	398,91	13,91					
		1,50	25,00	325,00	310,85	14,15					
		2,50	30,00	270,00	275,75	5,75					
		3,00	25,00	272,00	276,50	4,50					
		3,50	15,00	335,00	338,91	3,91					
		4,00	10,00	392,00	395,68	3,68					
OGÓLNY WĘGIEL ORGANICZNY	[mg/dm ³]	0,50	10,00	9543,00	9459,04	83,96	30,5214	13422,3837	985,9275	31,3995	2,3810
		1,00	15,00	5594,00	5522,22	71,78					
		1,50	25,00	2741,00	2773,14	32,14					
		2,50	30,00	548,00	541,24	6,76					
		3,00	25,00	405,00	407,55	2,55					
		3,50	15,00	801,00	809,02	8,02					
		4,00	10,00	1234,00	1242,44	8,44					

Tab. 7.6. Analiza statystyczna istotności wartości wskaźników zmiennych wynikowych uzyskanych podczas pracy urządzenia typu filtrosorbent i wartości otrzymanych z równań matematycznych analityczno-empirycznych w procesie sorpcji

WSKAŹNIK	JEDNOSTKA	PARAMETR		URZĄDZENIE	RÓWNIANIE	d	d_{ii}	Σd_{ii}	s^2	s	t^2
		H	ϕ								
		[m]	[mm]								
ODCZYŃ	[-]	0,25	2,50	11,87	11,99	0,12	0,0929	0,1281	0,0097	0,0985	2,3132
		0,50	6,00	12,19	12,18	0,01					
		1,00	14,00	11,75	11,73	0,02					
		1,50	2,50	9,48	9,47	0,01					
		2,00	6,00	9,51	9,62	0,11					
		0,50	14,00	12,89	12,82	0,07					
		1,00	2,50	10,15	10,46	0,31					
CHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU	[mg O ₂ /dm ³]	0,25	2,50	720,00	689,76	30,24	8,4629	1081,3076	82,8518	9,1023	2,2774
		0,50	6,00	320,00	315,99	4,01					
		1,00	14,00	190,00	195,93	5,93					
		1,50	2,50	90,00	98,00	8,00					
		2,00	6,00	140,00	144,99	4,99					
		0,50	14,00	360,00	354,93	5,07					
		1,00	2,50	110,00	109,00	1,00					
BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU	[mg O ₂ /dm ³]	0,25	2,50	395,00	380,56	14,44	3,9400	260,7112	21,7209	4,6606	2,0708
		0,50	6,00	280,00	279,72	0,28					
		1,00	14,00	170,00	166,35	3,65					
		1,50	2,50	50,00	49,71	0,29					
		2,00	6,00	75,00	70,01	4,99					
		0,50	14,00	315,00	314,78	0,22					
		1,00	2,50	95,00	91,29	3,71					
ZAWIESINA OGÓLNA	[mg/dm ³]	0,25	2,50	865,00	859,84	5,16	5,4229	442,0038	33,7356	5,8082	2,2870
		0,50	6,00	560,00	579,22	19,22					
		1,00	14,00	285,00	288,12	3,12					
		1,50	2,50	115,00	111,94	3,06					
		2,00	6,00	50,00	49,93	0,07					
		0,50	14,00	615,00	618,70	3,70					
		1,00	2,50	235,00	231,37	3,63					
SUBSTANCJE ROZPUŚCZONE	[mg/dm ³]	0,25	2,50	2425,00	2403,50	21,50	8,9286	1122,7334	80,6706	8,9817	2,4350
		0,50	6,00	2272,00	2248,01	23,99					
		1,00	14,00	2892,00	2892,04	0,04					
		1,50	2,50	1129,00	1126,00	3,00					
		2,00	6,00	1204,00	1210,01	6,01					
		0,50	14,00	3460,00	3458,04	1,96					
		1,00	2,50	1478,00	1472,00	6,00					
SUCHA POZOSTAŁOŚĆ	[mg/dm ³]	0,25	2,50	3290,00	26645,54	23355,54	13974,1414	1599915896,7707	33282785,9572	5769,1235	2,3941
		0,50	6,00	2832,00	22113,58	19281,58					
		1,00	14,00	3177,00	13242,26	10065,28					
		1,50	2,50	1244,00	10490,09	9246,09					
		2,00	6,00	1254,00	6653,05	5399,05					
		0,50	14,00	4075,00	20417,69	16342,69					
		1,00	2,50	1713,00	15841,78	14128,78					
EKSTRAKT ETERYWY	[mg/dm ³]	0,25	2,50	259,00	257,87	1,13	4,4257	276,4064	19,8998	4,4609	2,4302
		0,50	6,00	228,00	230,28	2,28					
		1,00	14,00	197,00	182,70	14,30					
		1,50	2,50	36,00	35,29	0,71					
		2,00	6,00	65,00	59,00	7,00					
		0,50	14,00	279,00	282,27	3,27					
		1,00	2,50	95,00	92,71	2,29					
OGÓLNY WEGIEL ORGANICZNY	[mg/dm ³]	0,25	2,50	925,00	911,88	13,12	3,6900	217,2555	17,4204	4,1738	2,1656
		0,50	6,00	750,00	752,30	2,30					
		1,00	14,00	658,00	663,77	5,77					
		1,50	2,50	220,00	219,29	0,71					
		2,00	6,00	327,00	325,01	1,99					
		0,50	14,00	972,00	971,34	0,66					
		1,00	2,50	277,00	275,72	1,28					

Tab. 7.7. Analiza statystyczna istotności wartości wskaźników zmiennych wynikowych uzyskanych podczas pracy urządzenia typu filtrosorbent i wartości otrzymanych z równań matematycznych analityczno-empirycznych w procesie filtracji ciśnieniowej

WSKAŹNIK	JEDNOSTKA	PARAMETR		URZĄDZENIE	RÓWNANIE	d	d_{lr}	Σd_{lr}	s^2	s	t^2
		t	p								
		[min]	[at]								
WILGOTNOŚĆ OSADU	[%]	10,00	0,50	55,58	55,52	0,06	0,2057	0,9302	0,0906	0,3010	1,6743
		8,00	1,00	53,34	53,29	0,05					
		6,00	1,50	51,96	52,08	0,12					
		4,00	2,00	56,04	55,95	0,09					
		2,00	2,50	68,84	68,90	0,06					
		6,00	0,50	56,58	56,46	0,12					
		8,00	3,50	43,29	42,35	0,94					
		10,00	0,50	1,95	1,91	0,04					
ZAGĘSZCZENIE FAZY STAŁEJ	[g/cm ³]	8,00	1,00	1,82	1,84	0,02	0,0429	0,0268	0,0020	0,0447	2,3545
		6,00	1,50	1,81	1,83	0,02					
		4,00	2,00	1,85	1,88	0,03					
		2,00	2,50	1,97	1,98	0,01					
		6,00	0,50	2,15	2,12	0,03					
		8,00	3,50	1,48	1,33	0,15					

8. PODSUMOWANIE PRACY – WNIOSKI OGÓLNE

Z przeprowadzonych badań, analizy wyników tych badań, analizy zaproponowanego w pracy układu technologicznego oraz z analizy możliwości stosowania modelu matematycznego analityczno-empirycznego tegoż układu technologicznego dla potrzeb projektowych jak i potrzeb bieżącej kontroli i symulacji takiego układu można podać generalne ogólne wnioski:

1. Istnieje możliwość skutecznego podczyszczania ścieków poprodukcyjnych pochodzących z Wydziału Myjki Zrębków Fabryki Przetwórstwa Drewna przy zastosowaniu układu technologicznego bez procesów biotechnologicznych lecz z wykorzystaniem wyłącznie procesów fizykochemicznych i mechanicznych takich jak: koagulacja, sorpcja, sedymentacja odśrodkowa lub zamiennie filtracja ciśnieniowa.
2. Istnieje możliwość modelowania matematycznego analityczno-empirycznego zaproponowanego układu technologicznego w taki sposób, że można go projektować w oparciu o ten model a także symulować, a więc prognozować pracę tego układu w oparciu o konkretny opracowany w ramach tej dysertacji program komputerowy.
3. Wyniki testujące dokładność stosowania opracowanego modelu matematycznego analityczno-empirycznego tegoż układu pozwalają przewidywać, iż można go stosować dla poziomu istotności 95 %, co dla warunków praktyki ruchowej jest dokładnością wystarczającą.
4. Opracowany model matematyczny analityczno-empiryczny może być dalej poszerzany o wprowadzanie ewentualnych nowych parametrów procesowych, między innymi: innych odczynników chemicznych (koagulantów, flokulantów czy też sorbentów); praca nad doskonaleniem tegoż modelu może mieć więc charakter ciągły.
5. Pozostaje ważny, otwarty, nie będący przedmiotem tej dysertacji i tu nie dyskutowany problem analizy techniczno-ekonomicznej pracy takiego układu technologicznego.

9. LITERATURA

1. **Anielak A. M., Piekarski J.:** „Komputerowe projektowanie wymienników jonitowych. Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej; Zeszyt Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Nr 10/1996
2. **Anielak A. M.:** „Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i rotacyjnej”, Praca doktorska Politechnika Śląska, Promotor: prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch, 15 luty 1983
3. **Anielak A. M.:** „Badanie wpływu kombinacji flokulantów na proces sedymentacji i filtracji zawiesin”, II Ogólnopolska Konferencja Naukowa nt.: „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska”, Ustronie Morskie, 1987
4. **Anielak A. M.:** „Chemiczne i fizyko-chemiczne oczyszczanie ścieków”, Monografia Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Nr 64, Politechnika Koszalińska, Koszalin 1998
5. **Anielak A. M.:** „Odbarwianie ścieków pofarbiarskich w procesie współstrącania i sorpcji”, Monografia Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Nr 50, Politechnika Koszalińska, Koszalin 1995
6. **Anielak A. M.:** „Wybrane zagadnienia z technologii ścieków przemysłowych”, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 1997
7. **Anielak P., Janio K.:** „Porównanie wskaźników oceny jakości sorbentów stosowanych do oczyszczania wody i ścieków”, Chemia w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 1993
8. **Apolinarski M.:** „Badania procesu biologicznego oczyszczania ścieków toksycznych z produkcji płyt wiórowych laminowanych”, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr 12, 1990
9. **Bartkiewicz B., Grabińska – Łoniewska A., Słomczyński T., Kędziarska M., Umiejewska K.:** „Badania nad kinetyką dwufazowej fermentacji metanowej osadów ściekowych na przykładzie osadów z oczyszczalni „Czajka” w Warszawie”, Bioinżynieria, Priorytetowy Program Naukowo-Badawczy, Warszawa, 1997
10. **Bartkiewicz B.:** „Ćwiczenia laboratoryjne z technologii ścieków”, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, 1990
11. **Bartkiewicz B.:** „Ścieki przemysłowe”, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, 1993
12. **Berg G., Dean R.B., Dahling D.R.:** „Removal of Polivirus 1 from Secondary Effluents by Lime Flocculation and Rapid Sand Filtration”, J. Am. Wat. Wks. Ass., nr 60, 1968
13. **Bernacka I., Bernas I., Pawłowska L.:** „Związki węgla, azotu i fosforu w ściekach komunalnych, podstawą doboru procesu ich oczyszczania”, Materiały VI Ogólnopolskiego Seminarium – „Eksplotacja oczyszczania ścieków”, Sielcia, 1993
14. **Bernacka J.:** „Wpływ pokoagulacyjnych osadów glinowych i wód z płukania filtrów na proces oczyszczania ścieków miejskich i przeróbkę osadów”, Warszawa, PWN, 1979
15. **Bever J., Stein A., Teichmann H.:** „Zaawansowane metody oczyszczania ścieków: eliminacja azotu i fosforu, sedymentacja i filtracja”, Bydgoszcz, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, 1997

16. **Blaschke Z.:** „Koagulacja i flokulacja zawieszin mineralnych za pomocą nieorganicznych elektrolitów”, ZN AGH nr 381, Zeszyt specjalny nr 39, Kraków, 1972
17. **Borowski W., Iwaniuk J.:** „Opracowanie średnich wskaźników dotyczących ilości i jakości zużywanej wody oraz odprowadzanych ścieków w przemyśle płyt pilśniowych”, Laboratorium Branżowe Gospodarki Wodnej Koniecpol, 1970
18. **Broch-Due A., Andersen R., Kristoffersen O.:** „Pilot plant experience with an aerobic moving bed biofilm reactor for treatment of NSSC wastewater”, IOWQ's Conference in Budapest, Hungary, July 1994
19. **Brodski A.:** „Chemia fizyczna”, PWN, Warszawa, 1953
20. **Broniewska K.:** „Chemia sanitarna”, cz. I, Politechnika Krakowska, Kraków, 1981
21. **Buraczewski G.:** „Biotechnologia osadu czynnego”, PWN, Warszawa 1994.
22. **Buraczewski G.:** „Fermentacja metanowa”, PWN, Warszawa 1989.
23. **Chaudhuri M., Engelbrecht R.S.:** „Removal of Viruses from Water by Chemical Coagulation and Flocculation”, J. Am. Wat. Wks. Ass., Nr 62, 1970
24. **Cywiński B., Gdula S., Kempa E., Kurbiel J., Płoszański H.:** „Oczyszczanie ścieków - oczyszczanie mechaniczne i chemiczne”, Warszawa, Arkady, 1983
25. **Cywiński B.:** „Oczyszczanie mechaniczne i chemiczne”, Warszawa, WNT, 1980
26. **Czerwiński J. B, Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A.:** „Metody statystyczne dla chemików”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1992
27. **Czyżkowski B., Kochanek K., Nawalany M.:** „Model matematyczny dopływu zanieczyszczeń z rzeki do studni ujęcia infiltracyjnego”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1998
28. **Dąbkowski J.:** „Statistica for Windows”, StatSoft Polska Sp z o. o., Kraków, 1997
29. **Dębowski Z.:** „Sorpcyjne oczyszczanie wody na węglu aktywnym”, Ochrona Środowiska, Nr 3, 1993
30. **Dojido J.:** „Instrumentalne metody badania wody i ścieków”, Warszawa, 1997
31. **Dojido J.:** „Chemia wody”, Warszawa, 1987
32. **Dojido J.:** „Chemia wód powierzchniowych”, Białystok, 1995
33. **Duda K.:** „INTERCELL S.A. w Ostrołęce na rzecz ochrony środowiska w 1996 -ciąg dalszy”, Przegląd Papierniczy (5), 1997, str.293+296.
34. **Duda K.:** „INTERCELL S.A. w Ostrołęce na rzecz ochrony środowiska”, Przegląd Papierniczy (6+7), 1996, str.303+304.
35. **Dzienis L., Królikowski A. J.:** „Wodociągi i kanalizacje wiejskie”, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, 1991
36. **Dziubek M. A.:** „Oczyszczanie wody i ścieków w środowisku alkalicznym”, Ochrona Środowiska, PZiTS, Wrocław 84
37. **Ficek M.:** „Chemiczne strącanie – sposobem na poprawę jakości wód powierzchniowych”, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Nr 9, 1996
38. **Filocha M., Nawalany M.:** „Model hydrodynamiki Zbiornika Zegrzyńskiego”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1998
39. **Forester Ch., F., Wase A. J.:** „Environmental biotechnology”, Chichester, Ellis Horwood, 1987

40. **Gajkowska-Stefańska L., Guberski S., Gutowski W., Mamak Z., Szperliński Z.:** „Laboratoryjne badania wody, ścieków i osadów ściekowych”, cz. II, PW, 1990
41. **Gańczarczyk J.:** „Oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego”, Arkady, Warszawa, 1969
42. **Gawroński R.:** „Procesy oczyszczania cieczy”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1999
43. **Gembala K., Oleszczyk A.:** „Wysoko obciążone ścieki przemysłowe źródłem biogazu”, Przemysł Chemiczny 67/12, 1988
44. **Granops M., Tomaszek J.:** „Oczyszczanie wody i ścieków”, Rzeszów, 1978
45. **Grocholski K., Sozański M., Jeż-Walkowiak J.:** „Chemizm i kryteria stosowania siarczanu glinowego w uzdatnianiu wody”, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Nr 11, 1996
46. **Guter R.:** „Matematyczne opracowania wyników doświadczeń”, PWN, Warszawa, 1967
47. **Hartmann L.:** „Biologiczne oczyszczanie ścieków”, Warszawa, 1996
48. **Heidrich Z., Tabernacki J., Sikorski M.:** „Wiejskie oczyszczalnie ścieków”, Warszawa, Arkady, 1984
49. **Heineck F., Stoff H., Kohlschutter A.:** „Ścieki przemysłowe”, Arkady, Warszawa 1975
50. **Herkelmann:** „Łączne oczyszczanie ścieków celulozowych i komunalnych”, Ekologia i Technika, nr 4, 1993
51. International Standard ISO 6107-2, Water quality – Vocabulary – Part 2
52. **James A., Andrews J.:** „Modelowanie matematyczne w oczyszczaniu ścieków i ochronie wód”, Warszawa, Arkady, 1986
53. **Jankowska M.:** „Utylizacja ścieków zawierających kleje mocznikowo-formaldehydowe”, Ekologia i Technika nr 2, Bydgoszcz 1995
54. **Justatowa J., Wiktorowski S.:** „Technologia wody i ścieków”, PWN, Warszawa 1980
55. **Kikiewicz Z.:** „Urządzenia do obróbki i oczyszczania mas włóknistych”, Bydgoszcz, Wydawnictwo Akademii Rolniczo-Technicznej, 1980
56. **Knapik K.:** „Zastosowanie techniki komputerowej w obliczaniu systemów zaopatrzenia w wodę i usuwania ścieków”, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 1998
57. **Kochanek K., Czyżkowski B., Nawalany M.:** „Zastosowanie modelu matematycznego dopływu zanieczyszczeń z rzeki do studni ujęcia infiltracyjnego – przypadek ujęcia w gminie Gorzyce”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1998
58. **Korneluk H., Świdarska-Bróż M.:** „Skuteczność koagulantów żelazowych i glinowych w usuwaniu fosforanów”, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Nr 8, 1996
59. **Kowal A. L.:** „Odnowa Wody”, Politechnika Wrocławska, 1990
60. **Kozakiewicz A.:** „Chemia”, PWRiL, Warszawa, 1977
61. **Koziorowski B.:** „Oczyszczanie ścieków przemysłowych”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1980
62. **Koziorowski B.:** „Oczyszczanie ścieków przemysłowych”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1983
63. **Królikowski A. J., Bartkowska I., Oredowska M.:** „Gospodarka wodno-ściekowa w zakładach przemysłowych”, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, 1991

64. **Królikowski A. J.:** „Gospodarka wodno-ściekowa na obszarach niezurbanizowanych”, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, 1994
65. **Królikowski A. J.:** „Oczyszczanie ścieków szpitalnych i sanatoryjnych”, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, 1989
66. **Królikowski A. J.:** „Pozyskiwanie i uzdatnianie wody”, NOT, Łódź, 1993
67. **Królikowski A. J.:** „Problemy zaopatrzenia w wodę”, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, 1990
68. **Krzysztofik B.:** „Unieszkodliwianie i utylizacja odpadów komunalnych, przemysłowych i rolniczych”, IX Sympozjum naukowe, 27+28 wrzesień 1989, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, 1990
69. **Kurbiel J.:** „Urządzenia do adsorpcji na ziarnistym węglu aktywnym w technologii oczyszczania ścieków i odnowy wody”, Materiały na Sympozjum: „Węgiel aktywny – problemy badawcze i wdrożeniowe w gospodarce wodnej”, Zakopane, 1980
70. **Łazariew N.W.:** „Szkodliwe substancje w przemyśle – związki organiczne”, PWT, Warszawa, 1954
71. **Leszczyński S.:** „Filtracja w przemyśle chemicznym”, PWT, Warszawa, 1958
72. **Lier V.:** „Mass transfer to activated carbon in aqueous solutions”, Drukkerij Elinkwijk BVUtrecht, 1989.
73. **Leszczyński S.:** „Piroliza odpadów celulozowych”, IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa na temat: „Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska”, Koszalin-Ustronie Morskie 28+30 maj 1999
74. **Maciaszek S.:** „Mocznik”, WNT, Warszawa 1967
75. **Malej J., Hołubowicz D.:** „Badania technologiczne nad oczyszczaniem ścieków z zakładu płyt pilśniowych Alpex w Karlinie”, Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Nr 11, 1996
76. **Malej J.:** „Usuwanie zawiesin ziarnistych i trudno opadających ze ścieków przemysłu drzewnego”, III Ogólnopolska Konferencja Naukowa nt.: „Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska”, Koszalin, 1997
77. **Malej J.:** „Zastosowanie minerałów ilastych w procesie oczyszczania ścieków”, Międzynarodowa Konferencja nt. „Współczesne problemy gospodarki wodno-ściekowej”, Kołobrzeg 1995
78. **Malej J.:** „Zastosowanie osadu czynnego w procesie oczyszczania ścieków z przemysłu drzewnego”, Międzynarodowa Konferencja Naukowo - Techniczna nt.: „Współczesne problemy gospodarki wodno - ściekowej”, Koszalin – Kołobrzeg, Maj 1997
79. **Maloney T. M.:** „Modern Particleboard and Dry process Fiberboard Manufacturing”, Miller Freeman Publications, 1977
80. **Maruyama T., Hannah S., Cohen J.M.:** „Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes”, J. Wat. Poll. Contr. Fed., Nr 47, 1975
81. Materiały uzyskane od firmy Raisio Flootek
82. **Mąkinia J.:** „Przykłady zastosowania nowoczesnych metod usuwania nadmiaru azotu i fosforu ze ścieków”, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Nr 12, 1993
83. **Meinck F., Staff H., Kohlschutter H.:** „Ścieki przemysłowe”, Warszawa, Arkady, 1975
84. **Merker O., Bohme P., Kehr E.:** „Uwagi o obniżeniu emisji formaldehydu z płyt wiórowych”, Przemysł Drzewny nr 5, 1987
85. **Mielcarzewicz E.:** „Gospodarka wodno-ściekowa w zakładach przemysłowych”, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, 1986

86. **Nalimow W., Czernowa N.:** „Statystyczne metody planowania doświadczeń ekstremalnych”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1967
87. **Nawalany M., Łoch J., Sinicyn G.:** „Modelowanie matematyczne w ocenach oddziaływania na środowisko wód podziemnych – przykład systemu niestacjonarnego”, Problemy Ocen Środowiskowych, Warszawa, 1998
88. **Nawalany M.:** „Kompleksowy model ekosystemu wodnego zbiornika Ze-grzyńskiego”, Rynia, 1998
89. **Nicewicz D.:** „Badania wody obiegowej z produkcji płyt pilśniowych i możliwość wykorzystania wyodrębnionych substancji koloidalnych”, Wydawnictwo SGGW, Warszawa, 1997
90. **Obarska-Pempkowiak H.:** „Technologia wody”, Politechnika Gdańska, 1997
91. **Obarska-Pempkowiak H.:** „Zasady pracy małych hydrobotanicznych oczyszczalni ścieków”, Materiały informacyjne, 1994
92. **Oktaba W.:** „Elementy statystyki matematycznej i metodyka doświadczalnictwa”, PWN, Warszawa, 1966
93. **Oniśko W., Pawlicki J.:** „Nowa metoda wykorzystania substancji organicznych zawartych w ściekach z produkcji płyt pilśniowych”, Przemysł Drzewny, nr 6, 1988
94. **Osika S., Iwaniak J.:** „Ochrona wód powierzchniowych przed zanieczyszczeniem w przemyśle płyt pilśniowych”, Warszawa, 1973
95. **Osiński A., Antelius C.:** „Strącanie chemiczne – sposób na poprawę pracy oczyszczalni”, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Nr 11, 1994
96. **Palica M., Waluś J., Jaschik J., Buzek J.:** „Odwadnianie zawiesin gipsów poneutralizacyjnych otrzymanych w różnych stanach technologicznych procesu – filtracja ciśnieniowa”, Ochrona powietrza i problemy odpadów, Nr 3, 1998
97. **Palica M., Waluś J., Jaschik J., Buzek J.:** „Odwadnianie zawiesin gipsów poneutralizacyjnych otrzymanych w różnych stanach technologicznych procesu – filtracja odśrodkowa”, Ochrona powietrza i problemy odpadów, Nr 4, 1998
98. **Paprowicz J., Ptoszek B., Dudek A.:** „Ścieki miejskie i przemysłowe”, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, 1989
99. **Piecuch T., Anielak A. M.:** „Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i odśrodkowej zawiesiny poflotacyjnych odpadów cynku i ołowiu”, Zeszyty Naukowe Archiwum Ochrony Środowiska PAN nr 3/4, 1985
100. **Piecuch T., Anielak A. M.:** „Vergleich der Entwässerung bei Druck und Zentrifugalfiltration mit Statistischen Modellen”, Chemische Technik - Leipzig 1987
101. **Piecuch T., Dąbrowski J., Maciejewski J., Świdorska R.:** „Badania rozpoznawcze odwadniania osadów dennych jeziora Jamno w wirówce sedymentacyjnej”, Zeszyt Naukowy Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej nr 8, Koszalin, 1992
102. **Piecuch T., Dąbrowski T., Hryniewicz T., Żuchowicki W.:** „Polish-made pyrolytic convective waste utilizer of type WPS - part 1”, Structure, Principle of Operation and Evaluation, The International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, Widener University – Chester, PA U.S.A., November 1÷4, 1998.
103. **Piecuch T., Dąbrowski T., Hryniewicz T., Żuchowicki W.:** „Polish-Made Pyrolytic Convective Waste Utilizer of Type WPS - part 2”, Problems of Residue Management After Thermal Waste Utilization, The International Conferen-

- ce on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, Widener University – Chester, PA U.S.A., November 1÷4, 1998.
104. **Piecuch T., Dąbrowski T., Hryniewicz T., Żuchowicki W.:** „Utilization and Neutralization Studies of Secondary Wastes from the Polish-Made Pyrolytic Convective WPS-Type Utilizer”, The International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, Widener University – Chester, PA U.S.A., November 1÷4, 1998.
 105. **Piecuch T., Piekarski J.:** „Badania procesu odwirowania zawiesiny poprodukcyjnej zakładu przetwórstwa drewna POLSPAN-KRONOSPAN”, IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa na temat: „Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska”, Koszalin-Ustronie Morskie 28÷30 maj 1999
 106. **Piecuch T., Piekarski J.:** „Badania procesu sedymentacji rotacyjnej zawiesiny ścieków przemysłowych zakładu POLSPAN-KRONOSPAN przy zastosowaniu flokulanta typu Floccel FC 190”, X Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna z cyklu „Problemy gospodarki wodno-ściekowej w regionach rolniczo-przemysłowych”, 6÷8 czerwca 1999 Augustów.
 107. **Piecuch T., Piekarski J.:** „Contamination Research into leachate - filtered from fine fractions and timber fibres the industrial waste of the Timber Products Company as a source of secondary contamination of ground waters”, IV Międzynarodowe Sympozjum nt. „Gospodarka Odpadami i Osadami ściekowymi w Rolnictwie Leśnictwie i Przemysle Drzewnym”; Organizator NOT Rada Wojewódzka Federacji Stowarzyszeń Naukowo Technicznych, 75-204 Koszalin ul. Jana z Kolna 38, miejsce sympozjum Kołobrzeg 27/29 maj 1996
 108. **Piecuch T., Piekarski J.:** „Fine fraction and timber fibre industrial waste heap as a sorption - filter bed and source contamination of ground waters”, IV Międzynarodowe Sympozjum nt. „Zintegrowane Systemy Ochrony Środowiska”; Organizator OPW - EKOCHM 71-661 Szczecin 33, skr. poczt. 54; Miejsce sympozjum: Międzyzdroje 7/10 maj 1996
 109. **Piecuch T., Piekarski J.:** „Metodyka określania zanieczyszczeń w odciekach ze składowisk wiórów i pyłów drzewnych”, Ogólnopolskie Sympozjum na temat: „Metody badań powietrza, wody i gleby wokół składowisk odpadów”, Instytut Fizyki Jądrowej, AGH Kraków oraz Komisja Analizy Odpadów Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Kraków, 23.10.1996
 110. **Piecuch T., Piekarski J.:** „Research and Development of a Postmanufacturing Waste Water Treatment System for Fish Processing Company ‘SUPER FISH’ in Ustronie Morskie”, International Conference on: “Upgrading of Water and Waste Water System”.
 111. **Piecuch T.:** „Analiza studialna procesu rozdziału w wirówce sedymentacyjnej”, Monografia, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 1992
 112. **Piecuch T.:** „Analiza teoretyczna przepływu medium przez modelowe wirówki sitowe”, Monografia, Polskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk o Ziemi – Oddział Częstochowski, 1984
 113. **Piecuch T.:** „Ciśnieniowa filtracja koncentratów miedzi”, Rudy i metale nieżelazne, nr 10, 1978
 114. **Piecuch T.:** „Ciśnieniowa filtracja poflotacyjnych odpadów miedzi”, Rudy i metale nieżelazne, nr 12, 1978
 115. **Piecuch T.:** „Technika hydroszlamowa”, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin, Wydanie I – 1994 oraz wydanie II - 1999
 116. **Piecuch T.:** „Utylizacja odpadów przemysłowych”, Podręcznik, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 1996

117. **Pikoń J.:** „Aparatura chemiczna”, Warszawa, PWN, 1978
118. **Poniatowski S.:** „Płyty pilśniowe w budownictwie”, WPLiS, Warszawa, 1958
119. **Praca zbiorowa: Zaręba P. i inni:** „Ocena oddziaływania na środowisko dla oczyszczalni wód opadowych – Alpex Karlino S.A.”, Przedsiębiorstwo Produkcyjno Handlowe „Dembex”, Koszalin 1997
120. **Praca zbiorowa: Sikorski S. i inni:** „Technologia płyt pilśniowych”, Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa, 1965
121. **Praca zbiorowa: Lechoński M. i inni:** „Technologia płyt wiórowych”, Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa, 1965
122. **Praca zbiorowa: Wakuła J. i inni:** Materiały otrzymane od Dyrektora Technicznego mgr J. Wakuły – Polspan-Kronospan S.A., Szczecinek 1995
123. **Praca zbiorowa: Płoszek, Tomiczek i inni:** „Problemy oczyszczania wód ściekowych z produkcji płyt pilśniowych i wiórowych”, Zjednoczenie Przemysłu Płyt, Sklejek i Zapatek, Warszawa, 1974
124. **Proskuriakow W.A., Szmidt L.I.:** „Oczyszczanie ścieków z przemysłu chemicznego”, Chemia, Leningrad 1977
125. **Puszew M.S.:** „Produkcja płyt pilśniowych”, WPLiS, Warszawa, 1955
126. **Roeske-Słomka I.:** „Podstawy statystyki”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, 1995
127. **Roffael E.:** „Uwalnianie formaldehydu z płyt wiórowych i innych materiałów”, DRW-VERLAG, Stuttgart, 1982
128. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 05.11.91 w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i do ziemi. Dz. U. nr 116, poz. 503
129. **Rueffer H., Rosenwinkel K.:** „Oczyszczanie ścieków przemysłowych”, Bydgoszcz, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, 1998
130. **Rusten B., Mattson E., Broch-Due A., Westrum T.:** „Treatment of pulp and paper industry wastewaters in novel moving bed biofilm reactors”, IOWQ's Conference in Budapest, Hungary, July 1994
131. **Rusten B., Odegaard H., Lundar A.:** „Treatment of dairy wastewater in a novel moving bed biofilm reactor. Water”, Science Technology, 26, nr 3÷4, str. 703÷711
132. **Rutkowski J.:** „Gospodarka wodno-ściekowa w przemyśle celulozowym”, Łódź, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 1992
133. **Sanak-Rydlewska S.:** „Technologia oczyszczania ścieków przemysłowych”, Kraków, AGH, 1991
134. **Sawiniak W., Sikora J.:** „Badania nad oczyszczaniem ścieków z produkcji formaldehydu i ftalanów”, Przemysł Chemiczny 57/10, 1978
135. **Schiercholtz P.M., Stevens J.D., Cleasby J.L.:** „Optimum Calcium Removal in Lime Softening”, J. Am. Wat. Wks. Ass., Nr 68, 1976
136. **Siedlecka E.M., Downar D., Modlińska B.:** „Badania efektywności oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych w reaktorach z ruchomym złożem biologicznym, IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa nt.: „Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Ochrony Środowiska”, Koszalin - Ustronie Morskie, Maj 1999
137. **Siemaszko A., Porejko S.:** „Kleje naturalne i syntetyczne”, PWT, Warszawa, 1961
138. **Springer A.:** „Industrial Environmental control: Pulp and paper industry”, Tappi Press, Tappi Atlanta, Georgia 1993

139. **Stanisz A.**: „Przystępny kurs statystyki”, StatSoft Sp. z o. o., Kraków, 1998
140. **Szklarczyk M., Rutkowski J., Kośmider J.**: „Substancje odorotwórcze w środowisku”, Warszawa, 1995
141. **Świdarska-Bróż M.**: „Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym”, Politechnika Wroclawska, Wrocław, 1993
142. **Świdarska-Bróż M.**: „Przydatność koagulacji w usuwaniu mikrozanieczyszczeń i ich prekursorów”, Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Zapotrzebowanie w wodę miast i wsi”, Poznań, 1996
143. **Świdarska-Bróż M.**: „Usuwanie wybranych metali ciężkich w procesie sorpcji”, Materiały Konferencyjne „Wysokoefektywne metody oczyszczania ścieków i odnowa wody”, Kraków, 1985
144. **Świdarska-Bróż M.**: „Występowanie toksyczności i usuwanie metali ciężkich z wód naturalnych”, Prace naukowe Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wroclawskiej, nr 38, seria: Monografie nr 13, Wrocław 1978
145. **Wandelt P.**: „Technologia celulozy i papieru”, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Warszawa 1996
146. **Wierzbicki J., Spindor A.**: „Zaopatrzenie w wodę”, Warszawa, 1978
147. **Wierzbicki J.**: „Działanie wód i ścieków na glebę”, Wrocław, 1962
148. **Wierzbicki J.**: „Wykorzystanie ścieków w rolnictwie i leśnictwie”, Wrocław, 1963
149. **Wierzbicki J.**: „Zaopatrzenie w wodę i kanalizacja osiedli wiejskich”, Warszawa, 1969
150. **Wierzbicki T., Grygorczyk E., Miedzielowski J.**: „Woda pitna i przemysłowa”, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, 1988
151. **Wierzbicki T.**: „Analiza wody i ścieków”, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, 1997
152. **Wierzbicki T.**: „Ćwiczenia laboratoryjne z technologii wody i ścieków”, Wydawnictwo Uczelniane ART., 1996
153. **Wierzbicki T.**: „Fizyko-chemiczne oznaczanie niektórych zanieczyszczeń w wodzie i ściekach”, Bydgoszcz, 1996
154. **Wierzbicki T.**: „Problemy technologii wody i ścieków”, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, 1990
155. **Winnicki T., Kempa E., Głowiak B.**: „Podstawy ochrony środowiska”, Warszawa, 1984
156. **Winnicki T.**: „Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska”, Arkady, Warszawa, 1978
157. **Wirpsza Z., Brzeziński J.**: „Aminoplasty”, WNT, Warszawa 1970
158. **Wiśniewski W., Piotrowski J.**: „Elektrotermiczne metody utylizacji odpadów i oczyszczania ścieków”, III Ogólnopolska Konferencja Naukowa na temat: „Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska”, Koszalin-Ustronie Morskie, 1997
159. **Wolborska A., Pielicka-Bujnowicz K.**: „Redukcja zanieczyszczeń organicznych z wody metodą adsorpcji na węglu aktywnym”, Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Koszalińska, nr 14, 1998
160. **Wolny L.**: „Badania nad niekonwencjonalną metodą przygotowania osadów do procesu ich odwadniania”, Praca doktorska, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, 1993
161. **Wysokoefektywne metody oczyszczania ścieków i odnowa wody**”, Politechnika Krakowska, 1989

162. **Zabawski W.**: „Sprawozdanie ze stanu gospodarki wodnej i ściekowej w fabrykach płyt pilśniowych w roku 1973”, Laboratorium Branżowe Gospodarki Wodnej Przemysł, 1974
163. **Zerbe J., Siepak J.**: „Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) w ściekach”
164. **Zieliński J.**: „Ścieki przemysłu celulozowo-papierniczego”, Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej 7, Arkady, Warszawa 1977
165. **Żabowski J., Fijałkowski E., Królikowski A.**: Kryteria procesu stabilizacji tlenowej osadów ściekowych”, Warszawa, 1975
166. **Żeglin K., Petlicka-Raj E.**: „Ocena przydatności węgla Carbopol Z-4 i ARZ do procesów odnowy wody ze ścieków w oparciu o wskaźniki standardowe i badania izoterm”, Materiały na Sympozjum: „Węgiel aktywny – problemy badawcze i wdrożeniowe w gospodarce wodnej”, Zakopane, 1980
167. **Żużikow W. A.**: „Filtracja. Teoria i praktyka rozdzielania zawiesin”, WNT, Warszawa, 1985