

Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne

*Barbara Juraszka, Tadeusz Piecuch
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Woda występująca w przyrodzie ma ogromne znaczenie i wszechstronne zastosowanie; jest czynnikiem życia, składnikiem organizmu człowieka, świata zwierzęcego i roślinnego, jest cennym surowcem służącym do otrzymywania produktów przemysłowych, a także czynnikiem odprowadzającym wszelkiego rodzaju odpady i zanieczyszczenia w postaci ścieków przemysłowych i komunalnych [2÷6]. Wody przemysłowe stanowią znaczący udział w ogólnym poborze wody na potrzeby gospodarki narodowej. Dane statystyczne wykazują, że w Polsce pobór wody na cele produkcyjne (w tym na chłodnicze) w 2002 r. wynosił 7555 hm³, co stanowił 70% ogólnego poboru wody [6]. Pod względem zasobów wodnych Polska należy do jednych z uboższych państw w Europie. Większość rzek i zbiorników wodnych w naszym kraju posiada wody pozaklasowe, których eksploatacja do celów wodociągowych wymaga zastosowania kosztownych procesów technologicznych [10].

Coraz dynamiczniej rozwijający się przemysł wodochłonny, wzrastający standard życia ludzi, a więc postęp cywilizacyjny, zmniejszające się zasoby, a co za tym idzie coraz wyższe ceny za wodę skłaniają wielu przedsiębiorców do zastosowania najprostszego i najbardziej ekonomicznego systemu zaopatrywania w wodę [9, 11], czyli „systemu zamkniętego”. Działanie tego systemu polega na powtórnym wykorzystaniu raz już zużytej wody. Można zaobserwować, że coraz więcej zakładów przemysłowych działa właśnie w takich obiegach i tylko do raz pobranej wody dostarcza się niewielkie ilości uzupełniające. Takie rozwiązania są bardzo korzystne dla całego ekosystemu, gdyż nie naruszają zasobów wody i nie zanieczyszczają ich odpadami produkcyjnymi [2÷5, 10].

2. Propozycja układu technologicznego podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne

Począwszy od roku 2001 Katedra Techniki Wodno Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej nawiązała współpracę z Przedsiębiorstwem DREWEXiM zajmującym się produkcją okien i drzwi oraz innych elementów drewnianych zlokalizowanym w miejscowości Nowe Bielice koło Koszalina.

Gospodarka ściekowa ograniczała się do wprowadzania ścieków do kanalizacji zbiorczej. Ten fakt spowodował konsekwencje w postaci zniszczenia kultury bakteryjnej lokalnej oczyszczalni ścieków w Niedalinie.

Pod groźbą wypowiedzenia umowy o odbiorze i utylizacji ścieków zakład produkcyjny w Nowych Bielicach podjął kroki zmierzające ku polepszeniu wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków do kanalizacji.

Powyższe determinowało rozpoczęcie prace w ramach tej dysertacji badań nad możliwością podczyszczania tych ścieków w procesach mechanicznych i fizykochemicznych, które to procesy zestawione w układ technologiczny powinny dać konkretny, realny i wymierny w przypadku wdrożenia efekt dla szeroko rozumianej ochrony środowiska.

Ścieki będące przedmiotem badań powstają na drodze płukania instalacji klejowych a przede wszystkim wałków nanoszących kleje na elementy klejone

Na podstawie wielu badań rozpoznawczych zaproponowano układ technologiczny podczyszczania ścieków przedstawiony na rys. 1.

W pierwszym etapie badań ścieki surowe podaje się do procesu koagulacji (I węzeł technologiczny – rysunek 1). Proces koagulacji prowadzono z zastosowaniem trzech różnych koagulantów tj.:

- 18 hydrat siarczanu(VI) glinu(III), $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$,
- wodorotlenku wapnia $Ca(OH)_2$,
- 6 hydrat chlorku żelaza(III), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

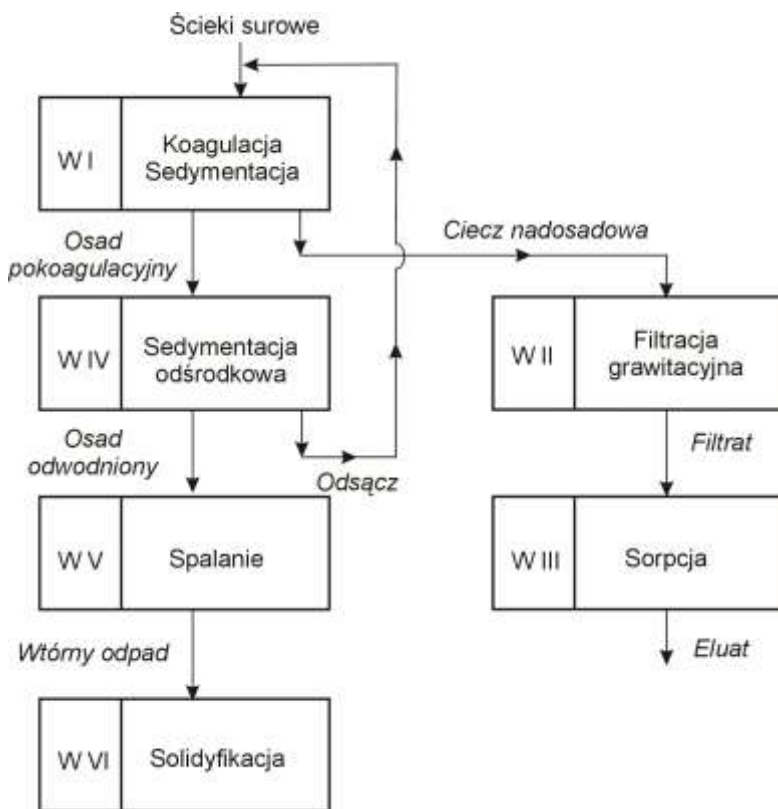
Ciecz nadosadowa po procesach koagulacji, a następnie sedymentacji grawitacyjnej, podawana jest do kolejnego węzła technologicznego tj. do procesu filtracji grawitacyjnej (II węzeł technologiczny – rysunek 1). Filtrat otrzymany po procesie filtracji grawitacyjnej doczyszczają się w procesie sorpcji – (III węzeł technologiczny – rysunek 1). Otrzymany eluat po procesie sorpcji można zwracać do produkcji lub odprowadzać do sieci kanalizacyjnej.

Osady powstałe po procesach koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej, zostają podane do procesu sedymentacji odśrodkowej (IV węzeł technologiczny – rysunek 1). Odwodnione osady ze względu na właściwości klejące nie mogą być zagospodarowane (np. w celach rolniczych), kieruje się do procesu spalania

(V węzeł – rysunek 1). Po spalaniu otrzymuje się popioły, które można utylizować poprzez ich solidyfikację (VI węzeł technologiczny – rysunek 1).

Obieg wodno-mułowy może pracować w układzie zamkniętym, co oznacza, że odsącz po procesie sedymentacji odśrodkowej można zawrócić do I węzła technologicznego, czyli do procesu koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej bez negatywnego skutku dla jakości tych procesów.

Informuje się czytelnika, że główny cel tej pracy to badania technologiczne oczyszczania ścieków, natomiast proces spalania oraz solidyfikacji jest tylko próbą utylizacji odwodnionych osadów pokoagulacyjnych. W aspekcie aplikacyjnego ujęcia całości problemu oczyszczania tych ścieków uwaga ta rzutuje na szersze podejście do zagadnienia i nakazuje skupić się w badaniach na parametrach powszechnie uznanych jako najistotniejsze.



Rys. 1. Schemat układu technologicznego podczyszczania ścieków poprodukcyjnych z Zakładu DREWEXiM

Fig. 1. Diagram of the technological installation for pre-treatment of wastewater from the DREWEXiM company

3. Aproksymacja metodą punktu centralnego

Badanie związków pomiędzy wieloma zmiennymi niezależnymi a zmienną zależną dokonano stosując aproksymacyjną metodę punktu centralnego. Metodę tą opracował i zastosował w swej pracy habilitacyjnej prof. Piecuch w roku 1975. Następnie prof. A.M. Anielak rozwinęła ją do aproksymacji wobec prostej, którą zastosowała w swej pracy doktorskiej – potem opublikowaną we fragmentach razem z promotorem [1, 7, 8].

Ogólny problem obliczeniowy, jaki należy rozwiązać, polega na doborze funkcji a potem dopasowaniu krzywej do zbioru punktów. Zależności funkcyjne pomiędzy rozpatrywanymi zmiennymi określane są wstępnie poprzez aproksymację metodą najmniejszych kwadratów, polegającą na takim dopasowaniu równania, że suma kwadratów odległości punktów na wykresie rozrzutu od krzywej aproksymacyjnej w górę i w dół zmierza do zera.

Otrzymana funkcja przedstawiona na pierwszym stopniu aproksymacji ma postać:

wykładniczą

$$Y_I = a_0 + \exp(a_1 + a_2x)$$

logarytmiczną

$$Y_I = a_0 + a_1 \cdot \log(a_2 + x)$$

lub prostej

$$Y_I = a_0 + a_1x$$

gdzie:

Y_I – wielkość wyjściowa zależna na pierwszym stopniu aproksymacji,
 a_0, a_1, a_2, a_3, a_n – współczynniki funkcji aproksymacyjnej
 x – wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik.

Zakładając współrzędne centralnego punktu aproksymacji wyznacza się stałą na pierwszym stopniu aproksymacji dla tego punktu

$$C_I = Y_I(x)$$

gdzie:

C_I – wartość stałej aproksymacji na pierwszym stopniu aproksymacji,

Na drugim stopniu aproksymacji, równanie wyznacza się identycznie jak poprzednio i funkcja przyjmuje postać:

wykładniczą:

$$Y_{II} = a_0 + \exp(a_1 + a_2x)$$

logarytmiczną

$$Y_{II} = a_0 + a_1 \cdot \log(a_2 + x)$$

lub prostą

$$Y_{II} = a_0 + a_1x$$

gdzie:

Y_{II} – wielkość wyjściowa zależna na drugim stopniu aproksymacji,
 a_0, a_1, a_2, a_3, a_n – współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model funkcji wykładniczej lub wielomianu n-tego stopnia, bądź też funkcji prostej,
 x – wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik.

Zakładając współrzędne centralnego punktu aproksymacji wyznacza się stałą na drugim stopniu aproksymacji dla tego punktu

$$C_{II} = Y_{II}(x)$$

gdzie:

C_{II} – wartość stałej aproksymacji na drugim stopniu aproksymacji,

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

$$y = y_I + y_{II} - c_I$$

gdzie:

Y_I – równanie na pierwszym stopniu aproksymacji,

Y_{II} – równanie na drugim stopniu aproksymacji,

c_I – wartość stałej aproksymacji na pierwszym stopniu aproksymacji.

Na trzecim stopniu aproksymacji, równanie będące funkcją wykładniczą, wielomianem n-tego stopnia lub wykresem prostej wyznacza się identycznie jak poprzednio:

wykładniczą:

$$Y_{III} = a_0 + \exp(a_1 + a_2x)$$

logarytmiczną

$$Y_{III} = a_0 + a_1 \cdot \log(a_2 + x)$$

lub prostą

$$Y_{III} = a_0 + a_1x$$

gdzie:

Y_{III} – wielkość wyjściowa zależna na trzecim stopniu aproksymacji,

a_0, a_1, a_2, a_3, a_n – współczynniki funkcji aproksymacyjnej

x – wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik.

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

$$Y = Y_I + Y_{II} + Y_{III} - (C_I + C_{II})$$

gdzie:

Y_I – równanie na pierwszym stopniu aproksymacji,

Y_{II} – równanie na drugim stopniu aproksymacji,

Y_{III} – równanie na trzecim stopniu aproksymacji,

C_I – wartość stałej aproksymacji na pierwszym stopniu aproksymacji.

C_{II} – wartość stałej aproksymacji na drugim stopniu aproksymacji.

Wszystkie analizowane parametry wejściowe niezależne są ograniczone przedziałami zmian (od ÷ do), w których poszczególne zmienne niezależne x_1, x_2, x_3 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 [1, 7÷9].

Należy tu zaznaczyć, że w zastosowanej metodzie aproksymacji wobec centralnego punktu, przyjęto założenie, że badane parametry zmienne niezależne x_i nie posiadają między sobą interakcji bądź też ewentualne interakcje ich między sobą są mało istotne w stosunku do efektu zmian na wynik procesu pojedynczego czynnika x_i – iż nie popełniając dużego błędu można te ewentualne interakcje pominąć [1, 9].

W celu weryfikacji tego założenia po ustaleniu końcowych równań matematycznych analityczno-empirycznych wykonano dodatkowo kilka losowych doświadczeń przy dowolnie wybranych wartościach poszczególnych zmiennych x_i 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

4. Wyniki badań

W tej części przedstawiono przykładowe dane i uzyskane na ich podstawie równania w poszczególnych węzłach technologii podczyszczania ścieków z Zakładu DREWEXiM (rysunek 1).

4.1. Koagulacja i sedymentacja grawitacyjna

Jako parametry zmienne niezależne w procesie koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej przyjęto:

x_1 – dawka odczynnika – **D** w przedziale od 0 do 1,5 [g/dm³],

x_2 – czas sedymentacji - **t** w przedziale od 0 do 6 [h],

x_3 – wartość badanego wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu – **x_N** w przedziale od 13980 do 21670 [mg/dm³].

Jako parametry wynikowe w procesie koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej przyjęto:

Y_1 – odczyn – pH [-],

Y_2 – chemiczne zapotrzebowanie tlenu – ChZT [mg O₂/dm³],

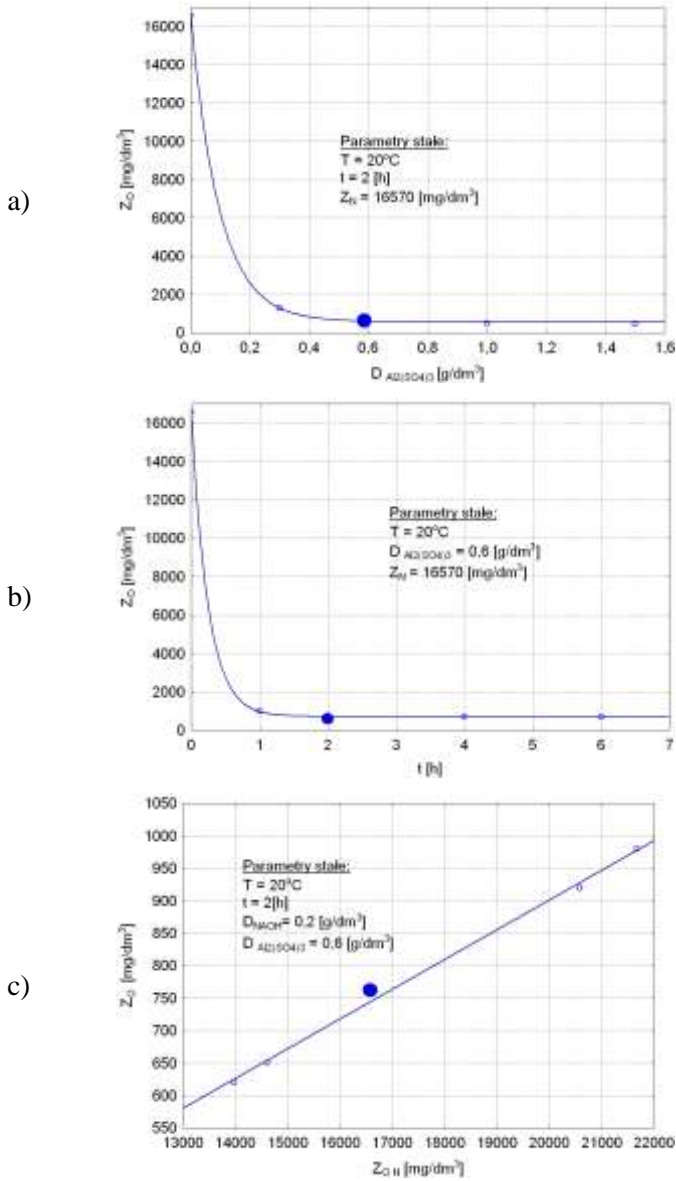
Y_3 – zawiesina ogólna – Z_O [mg/dm³],

Y_4 – ekstrakt eterowy – E_E [mg/dm³],

Y_5 – ogólny węgiel organiczny – OWO [mg C/dm³],

Y_6 – glin – Al [mg /dm³].

Na wykresach (rysunek 2) zestawiono wyniki badań wpływu dawki Al₂(SO₄)₃, czasu sedymentacji oraz stopnia zanieczyszczenia ścieków nadanych do procesu na wartość zawiesiny ogólnej w cieczy nadosadowej.



Rys. 2. Wpływ dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$ (a), czasu sedymentacji t (b), oraz wartości zawiesiny ogólnej Z_{ON} w ściekach nadanych do procesu (c) na wartość Z_O w cieczy nadosadowej

Fig. 2. Influence of $Al_2(SO_4)_3$ (a), sedimentation time t (b), end total suspension value in wastewater before process Z_{ON} (c) on the total suspension after process Z_O

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$Z_O(D) = 571 + \exp(9,7 - 10,3 \cdot D) \quad (1)$$

$$Z_O(D,t) = \exp(9,7 - 10,3 \cdot D) + \exp(99,7 - 4,1 \cdot t) + 681 \quad (2)$$

$$Z_O(D,t,Z_{ON}) = \exp(9,7 - 10,3 \cdot D) + \exp(99,7 - 4,1 \cdot t) + 0,05 \cdot Z_{ON} - 53 \quad (3)$$

gdzie:

Z_O – wielkość wyjściowa zależna – zawiesina ogólna [mg/dm^3],

D – wielkość wejściowa niezależna – dawka koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0 \div 1,5$ [g/dm^3],

t – wielkość wejściowa niezależna – czas sedymentacji 0, 2, 4, 6 [h].

Z_{ON} – zawiesina ogólna w ściekach nadawanych do procesu $13980 \div 20580$ [mg/dm^3].

4.2. Filtracja grawitacyjna

Jako parametry zmienne niezależne w procesie filtracji przyjęto:

x_1 – wysokość złoża filtracyjnego – H_f w przedziale od 0 do 1,5 [m],

x_2 – średnica przeciętna ziaren złoża d_{60} w przedziale od 1,38 do 2,91 mm,

x_3 – wartość badanego wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu – x_N w przedziale od 250 do 910 [mg/dm^3].

Jako parametry wynikowe w procesie filtracji oznaczono:

Y_1 – chemiczne zapotrzebowanie tlenu – ChZT [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],

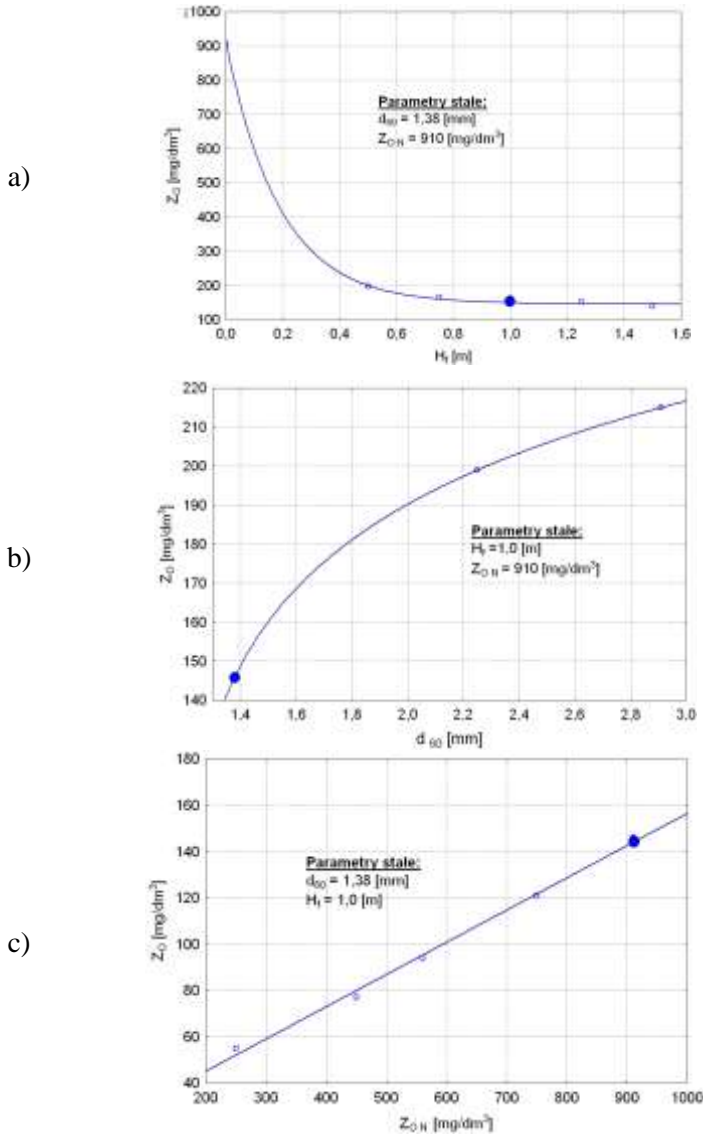
Y_2 – zawiesina ogólna – Z_O [mg/dm^3],

Y_3 – ekstrakt eterowy – E_E [mg/dm^3],

Y_4 – ogólny węgiel organiczny – OWO [$\text{mg C}/\text{dm}^3$],

Y_5 – glin – Al [mg/dm^3].

Na wykresach (rysunek 3) zestawiono wyniki badań wpływu wysokości złoża, średnicy przeciętnej ziaren złoża d_{60} oraz wartości zawiesiny ogólnej nadawanej do procesu na jakość filtratu



Rys. 3. Wpływ wysokości złoża H_f (a), średnicy ziaren złoża d_{60} (b), oraz wartości zawiesiny ogólnej nadawanej do procesu Z_{ON} (c), na wartość zawiesiny ogólnej w filtracie Z_0

Fig. 3. Influence of bed height H_f (a), grains diameter d_{60} (b), and total suspension value in wastewater before process Z_{ON} (c) on the total suspension after process in filtrate Z_0

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$Z_O (H_f) = 145,7 + \exp(6,6 - 5,3 \cdot H_f) \quad (4)$$

$$Z_O (H_f, d_{60}) = \exp(6,6 - 5,3 \cdot H_f) + 34 \cdot \log(d_{60} - 1,1) + 192 \quad (5)$$

$$Z_O (H_f, d_{60}, Z_{ON}) = \exp(6,6 - 5,3 \cdot H_f) + 34 \cdot \log(d_{60} - 1,1) + 0,1 \cdot Z_{ON} + 35 \quad (6)$$

gdzie:

Z_O – wielkość wyjściowa zależna – zawiesina ogólna [mg/dm^3],

H_f – wielkość wejściowa niezależna – wysokość złoża filtracyjnego [m],

d_{60} – wielkość wejściowa niezależna - średnica przeciętna ziaren złoża [mm],

Z_{ON} – zawiesina ogólna w ściekach nadawanych do procesu [mg/dm^3].

4.3. Sorpcja dynamiczna

Jako parametry zmienne niezależne w procesie sorpcji przyjęto:

x_1 – wysokość złoża węgla aktywnego – H_s w przedziale od 0 do 1,5 [m],

x_2 – średnicę przeciętną ziaren złoża d_{60} w przedziale od 1,63; do 5,45 mm,

x_3 – wartość badanego wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu – x_N w przedziale od 120 do 310 [mg/dm^3].

Jako parametry wynikowe w procesie sorpcji przyjęto:

Y_1 – chemiczne zapotrzebowanie tlenu - ChZT [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],

Y_2 – zawiesina ogólna – Z_O [mg/dm^3],

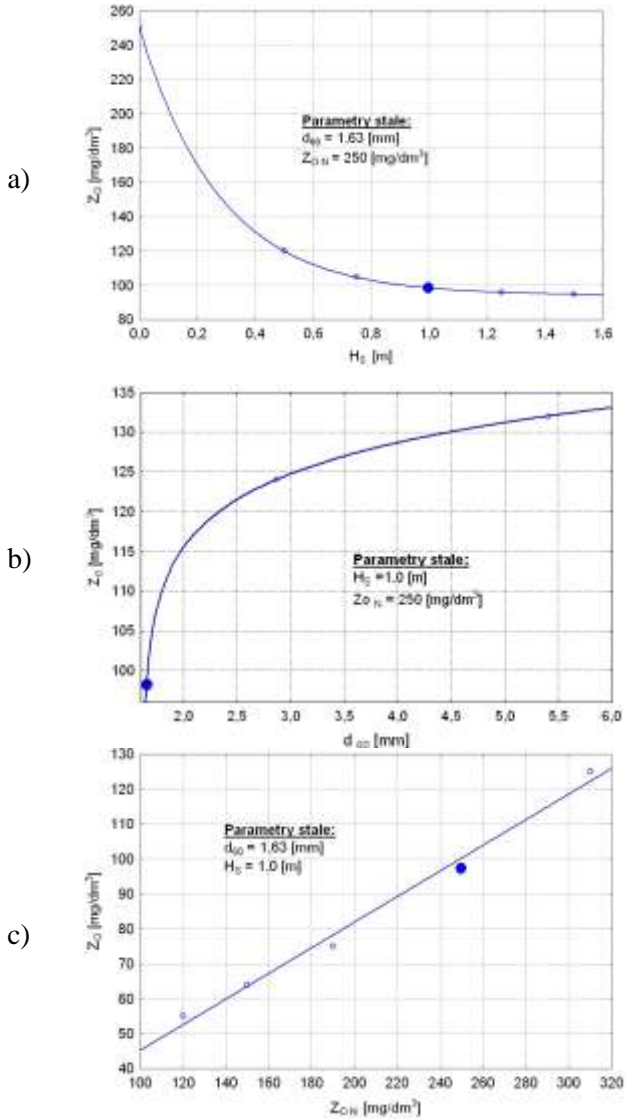
Y_3 – substancje rozpuszczone S_r [mg/dm^3]

Y_4 – ekstrakt eterowy – E_E [mg/dm^3],

Y_5 – ogólny węgiel organiczny – OWO [$\text{mg C}/\text{dm}^3$],

Y_6 – glin – Al [$\text{mg Al}/\text{dm}^3$].

Na wykresach (rysunek 4) zestawiono wyniki badań wpływu wysokości złoża węgla aktywnego, średnicy przeciętnej ziaren złoża d_{60} oraz wartości zawiesiny ogólnej nadawanej do procesu na jakość eluatu.



Rys. 4. Wpływ wysokości złoża H_s (a), wielkości średnicy ziaren d_{60} (b), oraz wartości zawiesiny ogólnej w ściekach nadawanych do procesu Z_{ON} (c) na wartość zawiesiny ogólnej Z_o w eluacie

Fig. 4. Influence of bed height H_s (a), carbon grains diameter d_{60} (b), and total suspension value in wastewater before process Z_{ON} (c) on the total suspension Z_o after process in eluate

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$Z_O(H_S) = 94 + \exp(5 - 3,6 \cdot H_S) \quad (7)$$

$$Z_O(H_S, d_{60}) = \exp(5 - 3,6 \cdot H_S) + 7,2 \cdot \log(d_{60} - 1,6) + 118 \quad (8)$$

$$Z_O(H_S, d_{60}, Z_{ON}) = \exp(5 - 3,6 \cdot H_S) + 7,2 \cdot \log(d_{60} - 1,6) + 0,4 \cdot Z_{ON} + 15 \quad (9)$$

gdzie:

- Z_O – wielkość wyjściowa zależna – zawiesina ogólna [mg/dm^3],
- H_f – wielkość wejściowa niezależna – wysokość złoża sorpcyjnego [m],
- d_{60} – wielkość wejściowa niezależna – średnica przeciętna ziaren złoża [mm],
- Z_{ON} – zawiesina ogólna w ściekach nadawanych do procesu [mg/dm^3],

4.4. Sedymentacja odśrodkowa

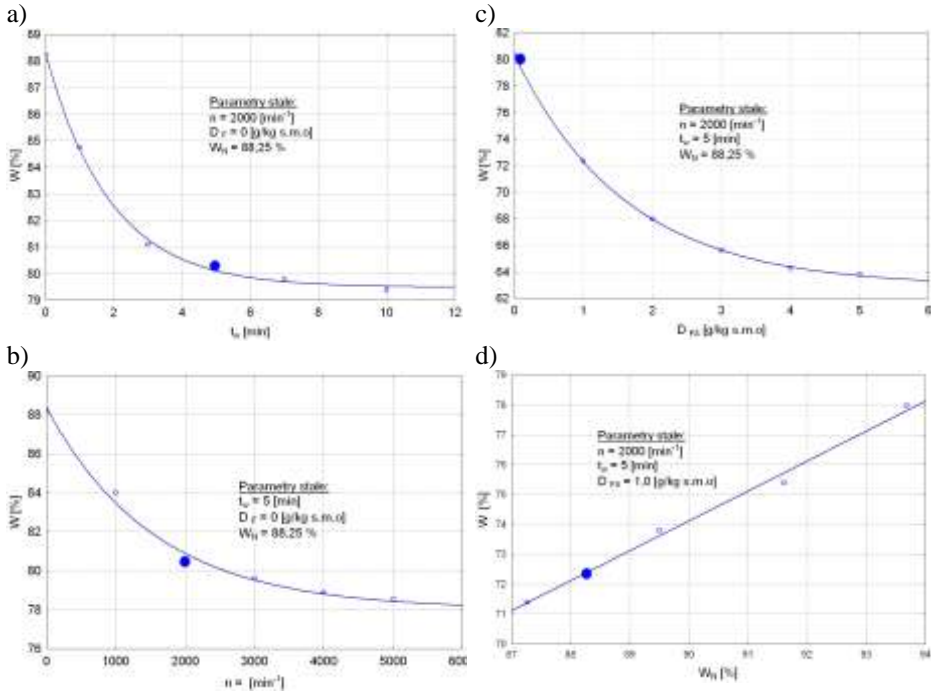
Jako parametry niezależne w procesie sedymentacji odśrodkowej przyjęto:

- x_1 – czas wirowania t_w w przedziale od 0 do 10 [min],
- x_2 – prędkość wirowania – n w przedziale od 0 do 5000 [min^{-1}],
- x_3 – dawka oraz rodzaj flokulanta D_{FA} w przedziale od 0 do 5 [$\text{g}/\text{kg s.m.o}$],
- x_4 – wartość wskaźnika w osadzie trafiającym do procesu x_N w przedziale od 87,27 do 93,68 [%].

Jako parametry wynikowe oznaczono:

- y_1 – uwodnienie osadu – W [%],
- y_2 – zagęszczenie odcieku β [g/dm^3]

Na wykresach (rysunek 5) zestawiono wyniki badań wpływu czasu wirowania, prędkości wirowania, dawki flokulanta średnio anionowego PRAESTOL 2440 oraz uwodnienia osadu wejściowego na uwodnienie osadu po procesie sedymentacji odśrodkowej.



Rys. 5. Wpływ czasu wirowania t_w (a), prędkości wirowania n (b), dawki flokulanta D_{FA} (c), uwodnienia osadu nadanego do procesu W_N (d) na uwodnienie osadu po procesie sedymentacji odśrodkowej W

Fig. 5. Influence of rotation time t_w (a), rotation speed n (b), flocculent dose D_{FA} (c), water content in sludge before process W_N (d) on moisture content in sludge after process W

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$W(t_w) = 79,5 + \exp(2,2 - 0,5 \cdot t_w) \quad (10)$$

$$W(t_w, n) = \exp(2,2 - 0,5 \cdot t_w) + \exp(2,3 - 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot n) + 77,4 \quad (11)$$

$$W(t_w, n, D_{FA}) = \exp(2,2 - 0,5 \cdot t_w) + \exp(2,3 - 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot n) + \exp(2,9 - 0,6 \cdot D_{FA}) + 59 \quad (12)$$

$$W(t_w, n, D_{FA}, W_N) = \exp(2,2 - 0,5 \cdot t_w) + \exp(2,3 - 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot n) + \exp(2,9 - 0,6 \cdot D_{FA}) + W_N - 37 \quad (13)$$

gdzie:

W – parametr wynikowy – uwodnienie osadu [%],

t_w – czas wirowania [min],

n – prędkość wirowania [obr/min],

D_{FA} – dawka flokulanta anionowego [g/kg s.m.o],

W_N – uwodnienie w osadzie wejściowym [%].

5. Kompleksowy zapis modelu matematycznego analityczno-empirycznego zaproponowanego układu podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne

Na podstawie wszystkich wyników badań laboratoryjnych uzyskano zestaw równań opisujących wpływ poszczególnych parametrów niezależnych zmiennych w badanych przedziałach zmian na wartości parametrów wynikowych przebadanych procesów jednostkowych proponowanego układu technologicznego.

5.1. Koagulacja i sedymentacja grawitacyjna z dodatkiem $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Odczyn pH

$$pH(D, t, pH_N) = \exp(1,0 - 0,8 \cdot D) + \exp(0,2 - 1,4 \cdot t) + 0,6 \cdot pH_N + 0,2$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(D, t, ChZT_N) = \exp(10,5 - 5,8 \cdot D) + \exp(10,10 - 3,3 \cdot t) + 0,1 \cdot ChZT_N + 2504$$

Zawiesina ogólna

$$Z_O(D, t, Z_{ON}) = \exp(9,7 - 10,3 \cdot D) + \exp(99,7 - 4,1 \cdot t) + 0,05 \cdot Z_{ON} - 53$$

Ekstrakt eterowy

$$E_E(D, t, E_{EN}) = \exp(4,2 - 0,9 \cdot D) + \exp(3,6 - 0,8 \cdot t) + 1,1 \cdot E_{EN} - 79$$

Ogólny węgiel organiczny

$$OWO(D, t, OWO_N) = \exp(9,6 - 5,2 \cdot D) + \exp(9,5 - 2,5 \cdot t) + 0,4 \cdot OWO_N - 3824$$

Glin

$$Al(D, t, Al_N) = \exp(7,0 - 3,3 \cdot D) + \exp(6,9 - 1,9 \cdot t) + 0,6 \cdot Al_N - 500$$

5.2. Koagulacja i sedymentacja grawitacyjna z dodatkiem $Ca(OH)_2$

Odczyn pH

$$pH(D, t, pH_N) = 1,8 \cdot \log(0,02 + D) + 0,5 \cdot \log t + 0,9 \cdot pH_N + 5,9$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(D, t, ChZT_N) = \exp(10,6 - 6,8 \cdot D) + \exp(10,6 - 3,2 \cdot t) + (0,2 \cdot ChZT_N) - 1188$$

Zawiesina ogólna

$$Z_O(D, t, Z_{ON}) = \exp(9,7 - 13,2 \cdot D) + \exp(9,7 - 5,9 \cdot t) + 0,04 \cdot Z_{ON} - 246$$

Ekstrakt eterowy

$$E_E(D, t, E_{EN}) = \exp(4,2 - 1,3 \cdot D) + \exp(3,8 - 1,0 \cdot t) + 1,0 \cdot E_{EN} - 69$$

Ogólny węgiel organiczny

$$OWO(D, t, OWO_N) = \exp(9,6 - 6,4 \cdot D) + \exp(9,6 - 3,6 \cdot t) + 0,3 \cdot OWO_N - 1369$$

Glin

$$Al(D, t, Al_N) = \exp(6,8 - 4,6 \cdot D) + \exp(6,7 - 2,5 \cdot t) + 0,6 \cdot Al_N - 329$$

5.3. Koagulacja i sedymentacja grawitacyjna z dodatkiem $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Odczyn pH

$$pH(D, t, pH_N) = \exp(1,3 - 1,3 \cdot D) + \exp(0,7 - 2,5 \cdot t) + 0,6 \cdot pH_N - 2$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(D, t, ChZT_N) = \exp(10,6 - 6,2 \cdot D) + \exp(10,5 - 3,3 \cdot t) + 0,2 \cdot ChZT_N + 345$$

Zawiesina ogólna

$$Z_O(D, t, Z_{ON}) = \exp(9,7 - 11,0 \cdot D) + \exp(9,7 - 4,0 \cdot t) + 0,5 \cdot Z_{ON} - 252$$

Ekstrakt eterowy

$$E_E(D, t, E_{EN}) = \exp(4,1 - 1,3 \cdot D) + \exp(3,6 - 1,0 \cdot t) + 1,0 \cdot E_{EN} - 63$$

Ogólny węgiel organiczny

$$OWO(D, t, OWO_N) = \exp(9,5 - 5,4 \cdot D) + \exp(9,5 - 2,9 \cdot t) + 0,4 \cdot OWO_N - 2980$$

Glin

$$Al(D, t, Al_N) = \exp(7,0 - 4,4 \cdot D) + \exp(6,9 - 3,1 \cdot t) + 0,6 \cdot Al_N - 578$$

5.4. Filtracja grawitacyjna

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(H_f, d_{60}, ChZT_N) = \exp(8,0 - 4,9 \cdot H_f) + 44,9 \cdot \log(d_{60} - 1,1) + 0,2 \cdot ChZT_N + 1867$$

Zawiesina ogólna

$$Z_O(H_f, d_{60}, Z_{ON}) = \exp(6,6 - 5,3 \cdot H_f) + 34 \cdot \log(d_{60} - 1,1) + 0,1 \cdot Z_{ON} + 35$$

Ekstrakt eterowy

$$E_E(H_f, d_{60}, E_{EN}) = \exp(3,2 - 0,5 \cdot H_f) + 3,5 \cdot \log(d_{60} - 0,2) + 0,9 \cdot E_{EN} - 21$$

Ogólny węgiel organiczny

$$OWO(H_f, d_{60}, OWO_N) = \exp(7,1 - 0,9 \cdot H_f) + 246 \cdot \log(d_{60} - 0,2) + 1,1 \cdot OWO_N - 1447$$

Glin

$$Al(H_f, d_{60}, Al_N) = \exp(4,6 - 0,9 \cdot H_f) + 27 \cdot \log(d_{60} - 0,8) + 1,0 \cdot Al_N - 102$$

5.5. Sorpcja dynamiczna

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(H_S, d_{60}, ChZT_N) = \exp(7,6 - 2,2 \cdot H_S) + 314 \cdot \log(d_{60} + 3,2) + 0,1 \cdot ChZT_N + 686$$

Zawiesina ogólna

$$Z_O(H_S, d_{60}, Z_{ON}) = \exp(5,0 - 3,6 \cdot H_S) + 7,2 \cdot \log(d_{60} - 1,1) + 0,4 \cdot Z_{ON} + 15$$

Substancje rozpuszczone

$$S_r(H_S, d_{60}, S_{rN}) = \exp(7,9 - 3,2 \cdot H_S) + 118 \cdot \log(d_{60} - 1,6) + 0,4 \cdot S_{rN} - 206$$

Ekstrakt eterowy

$$E_E(H_S, d_{60}, E_{EN}) = \exp(2,3 - 1,1 \cdot H_S) + 0,8 \cdot d_{60} + 0,9 \cdot E_{EN} - 12$$

Ogólny węgiel organiczny

$$OWO(H_S, d_{60}, OWO_N) = \exp(7,9 - 2,4 \cdot H_S) + 15,3 \cdot \log(d_{60} - 1,2) + 0,1 \cdot OWO_N - 193$$

Glin

$$Al(H_S, d_{60}, Al_N) = \exp(4,9 - 1,4 \cdot H_S) + 6,6 \cdot \log(d_{60} - 1,5) + 1,3 \cdot Al_N - 234$$

5.6. Sedymentacja odśrodkowa

5.6.1. Z dodatkiem flokulanta anionowego

Wilgotność osadu

$$W(t_w, n, D_{FA}, W_N) = \exp(2,2 - 0,5 \cdot t_w) + \exp(2,3 - 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot n) + \exp(2,9 - 0,6 \cdot D_{FA}) + 1,0 \cdot W_N - 37$$

Zagęszczenie odcieku

$$\beta(t_w, n, D_{FA}, \beta_N) = \exp(1,6 - 1,0 \cdot t_w) + \exp(1,9 - 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot n) + \exp(1,2 - 0,5 \cdot D_{FA}) + 0,9 \cdot \beta_N - 11$$

5.6.2. Z dodatkiem flokulanta kationowego

Wilgotność osadu

$$W(t_w, n, D_{FK}, W_N) = \exp(2,2 - 0,5 \cdot t_w) + \exp(2,3 - 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot n) + \exp(1,5 - 0,9 \cdot D_{FK}) + 0,9 \cdot W_N - 13$$

Zagęszczenie odcieku

$$\beta(t_w, n, D_{FK}, \beta_N) = \exp(1,6 - 1,0 \cdot t_w) + \exp(1,9 - 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot n) + \exp(0,07 - 1,2 \cdot D_{FK}) + 0,9 \cdot \beta_N - 8,0$$

6. Weryfikacja równań

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanych równań, dodatkowo wykonano badania dla dowolnie losowo wybranych wartości poszczególnych parametrów zmiennych niezależnych x_i 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.

W tabelach poniżej przedstawiono analizy statystyczne istotności różnic parametrów wynikowych uzyskanych na podstawie doświadczeń laboratoryjnych (wykonanych w przestrzeni aproksymacyjnej, poza punktem centralnym) i obliczeń wykonanych na podstawie równań analityczno-empirycznych po procesie koagulacji z zastosowaniem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i sedimentacji grawitacyjnej (tabela 1), po procesie filtracji grawitacyjnej (tabela 2), po procesie sorpcji (tabela 3) oraz po procesie sedimentacji odśrodkowej (tabela 4).

Różnice między wartościami uzyskanymi w czasie badań laboratoryjnych oraz na podstawie wzorów są niewielkie i wynoszą od kilku do kilkunastu procent.

Dokładność równań oceniono testem t-studenta. Dla $n - 1 = 6$ stopni swobody i przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ z tablic rozkładu t-studenta odczytano wartość graniczną t_α wynoszącą $t_{0,05} = 2,447$.

Porównując uzyskane wartości poszczególnych funkcji testowych t z wartością graniczną $t_{0,05}$ widać, że wszystkie te wartości są mniejsze od wartości granicznej.

Można więc stwierdzić, że przy 95% ufności wzory otrzymane po poszczególnych procesach są wystarczająco dokładne, a wyniki otrzymane na podstawie równań są zgodne (w przybliżeniu) z wynikami otrzymanymi w warunkach laboratoryjnych, dla badanych przedziałów zmian parametrów zmiennych niezależnych; wartości brzegowe poszczególnych parametrów można odczytać z umieszczonych w publikacji wykresów.

Tabela 1. Analiza statystyczna istotności różnic parametrów wynikowych uzyskanych na podstawie doświadczeń laboratoryjnych i obliczonych na podstawie równań analityczno-empirycznych w procesie koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej

Table 1. Statistical analysis of significance of differences between resulting parameters values got on the basis of experiments and calculated using analytical -empirical equations in coagulation and gravitational sedimentation process

Wskaźnik	Jednostka	Parametry niezależne			Równanie	Laboratorium	d	Średnia \bar{d}	Suma kwadratów $\sum d^2$	Wariancja s	Odchylenie standardowe s^2	Wartość testu t
		X _N	D _{Ca(OH)₂}	t [h]								
ChZT	mg O ₂ /dm ³	37200	0,35	1,5	9471	9480	9	68,8571	67568,00	70,08	4911,26	2,4067
		32500	0,45	1,5	6856	6910	54					
		28000	0,65	1,5	4699	4710	11					
		31200	0,85	1,5	4948	5120	172					
		42700	1,05	1,5	6971	7150	179					
		56380	1,15	1,5	9466	9470	4					
		45850	1,25	1,5	7527	7580	53					
Z ₀	mg/dm ³	10250	0,35	1,5	363	410	47	47,29	33031,00	49,83	2482,78	2,3245
		13980	0,45	1,5	394	480	86					
		15970	0,65	1,5	439	450	11					
		13900	0,85	1,5	348	360	12					
		9100	1,05	1,5	144	150	6					
		20580	1,15	1,5	632	650	18					
		21670	1,25	1,5	679	830	151					
OWO	mgC/dm ³	18200	0,35	1,5	5198	5230	32	80,43	92019,00	81,71	6676,82	2,4110
		20700	0,45	1,5	5138	5150	12					
		15390	0,65	1,5	3103	3310	207					
		16820	0,85	1,5	3324	3380	56					
		11300	1,05	1,5	1781	1820	39					
		14650	1,15	1,5	2681	2690	9					
		12680	1,25	1,5	2142	2350	208					

Tabela 2. Analiza statystyczna istotności różnic parametrów wynikowych uzyskanych na podstawie doświadczeń laboratoryjnych i obliczonych na podstawie równań analityczno-empirycznych w procesie filtracji grawitacyjnej

Table 2. Statistical analysis of significance of differences between resulting parameters values got on the basis of experiments and calculated using analytical-empirical equations in gravitational sedimentation process

Wskaźnik	Jednostka	Parametry niezależne			Równanie	Laboratorium	d	Średnia \bar{d}	Suma kwadratów $\sum d^2$	Wariancja s	Odchylenie standardowe s^2	Wartość testu t
		X _N	H _f	d ₆₀								
ChZT	mg O ₂ /dm ³	6070	0,60	2,25	3411	3630	219	78,14	91907,00	83,80	7023,27	2,2840
		4990	0,75	2,91	3094	3120	26					
		4800	0,85	2,25	3014	3210	196					
		5450	0,95	2,91	3155	3180	25					
		5720	1,10	2,25	3194	3210	16					
		4320	1,20	2,91	2877	2940	63					
		3200	1,30	2,25	2608	2610	2					
Z _o	mg/dm ³	910	0,60	2,25	195	210	15	18,57	5664,00	21,55	464,24	2,1113
		560	0,75	2,91	136	140	4					
		250	0,85	2,25	80	150	70					
		450	0,95	2,91	111	120	9					
		750	1,10	2,25	143	140	3					
		310	1,20	2,91	88	105	17					
		150	1,30	2,25	58	70	12					
OWO	mgC/dm ³	2590	0,60	2,25	2090	2130	40	55,14	43984,00	56,94	3242,69	2,3720
		2100	0,75	2,91	1508	1610	102					
		1950	0,85	2,25	1264	1280	16					
		2410	0,95	2,91	1733	1750	17					
		2490	1,10	2,25	1721	1730	9					
		2840	1,20	2,91	2083	2110	27					
		3780	1,30	2,25	3015	3190	175					

Tabela 3. Analiza statystyczna istotności różnic parametrów wynikowych uzyskanych na podstawie doświadczeń laboratoryjnych i obliczonych na podstawie równań analityczno-empirycznych w procesie sorpcji dynamicznej

Table 3. Statistical analysis of significance of differences between resulting parameters values got on the basis of experiments and calculated using analytical-empirical equations in dynamic sorption process

Wskaźnik	Jednostka	Parametry niezależne			Równanie	Laboratorium	d	Średnia \bar{d}	Suma kwadratów $\sum d^2$	Wariancja s	Odchylenie standardowe s^2	Wartość testu t
		X_N	H_s	d_{60}								
ChZT	mg O ₂ /dm ³	3200	0,60	2,88	1812	1830	18	53,71	42762,00	56,78	3223,63	2,3174
		4320	0,75	5,45	1846	1890	44					
		3460	0,85	2,88	1625	1630	5					
		3180	0,95	5,45	1583	1650	67					
		3680	1,10	2,88	1526	1710	184					
		4420	1,20	5,45	1626	1670	44					
		4810	1,30	2,88	1596	1610	14					
Z _o	mg/dm ³	250	0,60	2,88	125	130	5	26,14	11419,00	30,79	947,84	2,0800
		310	0,75	5,45	143	240	97					
		150	0,85	2,88	78	90	12					
		120	0,95	5,45	68	70	2					
		190	1,10	2,88	88	100	12					
		110	1,20	5,45	62	80	18					
		90	1,30	2,88	50	87	37					
Sr	mg/dm ³	3860	0,60	2,88	1733	1750	17	87,43	110356,00	90,12	8121,39	2,3764
		4320	0,75	5,45	1813	1830	17					
		4180	0,85	2,88	1632	1350	282					
		3350	0,95	5,45	1312	1260	52					
		2980	1,10	2,88	1060	1050	10					
		2180	1,20	5,45	779	890	111					
		1900	1,30	2,88	597	720	123					

Tabela 3. cd.

Table 3. cont.

Wskaźnik	Jednostka	Parametry niezależne			Równanie	Laboratorium	d	Średnia \bar{d}	Suma kwadratów $\sum d^2$	Wariancja s	Odchylenie standardowe s^2	Wartość testu t
		X_N	H_s	d_{60}								
E _E	mg/dm ³	27	0,60	2,88	22	20	2	3,43	168,00	3,50	12,24	2,4000
		70	0,75	5,45	65	66	1					
		46	0,85	2,88	39	40	1					
		71	0,95	5,45	65	65	0					
		49	1,10	2,88	41	52	11					
		61	1,20	5,45	55	59	4					
		55	1,30	2,88	47	52	5					
OWO	mg C/dm ³	2840	0,60	2,88	760	770	10	44,86	30722,00	48,75	2376,69	2,2538
		3780	0,75	5,45	688	530	158					
		3070	0,85	2,88	506	510	4					
		2490	0,95	5,45	371	320	51					
		3430	1,10	2,88	396	420	24					
		2610	1,20	5,45	266	310	44					
		2250	1,30	2,88	187	210	23					
AI	mg/dm ³	296	0,60	2,88	221	215	6	29,29	12065,00	29,43	865,92	2,4378
		365	0,75	5,45	304	310	6					
		336	0,85	2,88	256	270	14					
		279	0,95	5,45	178	110	68					
		340	1,10	2,88	249	330	81					
		210	1,20	5,45	75	99	24					
		180	1,30	2,88	29	35	6					

Tabela 4. Analiza statystyczna istotności różnic parametrów wynikowych uzyskanych na podstawie doświadczeń laboratoryjnych i obliczonych na podstawie równań analityczno-empirycznych w procesie sedymentacji odśrodkowej

Table 4. Statistical analysis of significance of differences between resulting parameters values got on the basis of experiments and calculated using analytical -empirical equations in centrifugal sedimentation process

Wskaźnik	Jednostka	Parametry niezależne				Równanie	Laboratorium	d	Średnia \bar{d}	Suma kwadratów $\sum d^2$	Wariancja s	Odchylenie standardowe s^2	Wartość testu t
		X_N	D_{FA}	n	t								
Uwodnienie osadów W	mg/dm ³	88,25	1	2500	3	64,74	64,95	0	0,23	0,81	0,25	0,06	2,2930
		89,5	1	3500	3	65,00	64,82	0					
		91,61	1	4500	3	66,59	66,50	0					
		87,27	1	2500	3	63,76	63,80	0					
		93,68	1	3500	3	69,19	68,40	1					
		86,80	1	4500	3	61,78	62,10	0					
		86,10	1	2500	7	61,00	61,00	0					
Zagęszczenie odcieku β	mg C/dm ³	8,51	1	2500	3	1,27	1,20	0	0,19	0,55	0,21	0,04	2,1963
		9,23	1	3500	3	1,17	1,20	0					
		10,15	1	4500	3	1,57	1,35	0					
		7,16	1	2500	3	0,04	0,06	0					
		11,39	1	3500	3	3,14	3,25	0					
		13,50	1	4500	3	4,63	4,82	0					
		12,10	1	2500	7	4,28	4,95	1					

Literatura

1. **Anielak A.M.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i rotacyjnej*. Praca doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch, Politechnika Śląska 1983.
2. **Królikowski A. J., Bartkowska I., Oredowska M.:** *Gospodarka wodno-ściekowa w zakładach przemysłowych*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej. Białystok 1991.
3. **Królikowski A. J.:** *Gospodarka wodno-ściekowa na obszarach niezurbanizowanych*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej. 1994.
4. **Królikowski A. J.:** *Pozyskiwanie i uzdatnianie wody*. NOT, Łódź 1993.
5. **Królikowski A. J.:** *Problemy zaopatrzenia w wodę*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej. Białystok 1990.
6. **Magrel L.:** *Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków, urządzenia, procesy, metody*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2000.
7. **Piecuch T., Anielak A.M.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i odśrodkowej zawiesiny poflotacyjnych odpadów cynku i ołowiu*. Archiwum Górnictwa Tom 29, Zeszyt 3, s. 405-432, 1984.
8. **Piecuch T., Anielak A.M.:** *Vergleich der Entwässerung bei Druck und Zentrifugalfiltration mit Statistischen Modellen*. Chemische Technik, Leipzig 1987.
9. **Piekarski J.:** *Opracowanie technologii oczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych*. Praca doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch, Politechnika Warszawska. Warszawa 2000.
10. **Żuchowicki W., Janusz P.:** *Współczesne spojrzenie na nowoczesne techniki oszczędzania wody*. Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo – Technicznej pt. współczesne problemy gospodarki wodno – ściekowej, s. 509-514, Kołobrzeg – Kołobrzeg 97.
11. **Dąbrowski T.:** *Oczyszczanie ścieków z zakładu przetwórstwa ryb*. Praca doktorska. Promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch. Politechnika Warszawska. Warszawa 2004.