

JACEK PIEKARSKI\*, TOMASZ DĄBROWSKI\*

## Numeryczna metoda oceny sorpcji zanieczyszczeń ze ścieków

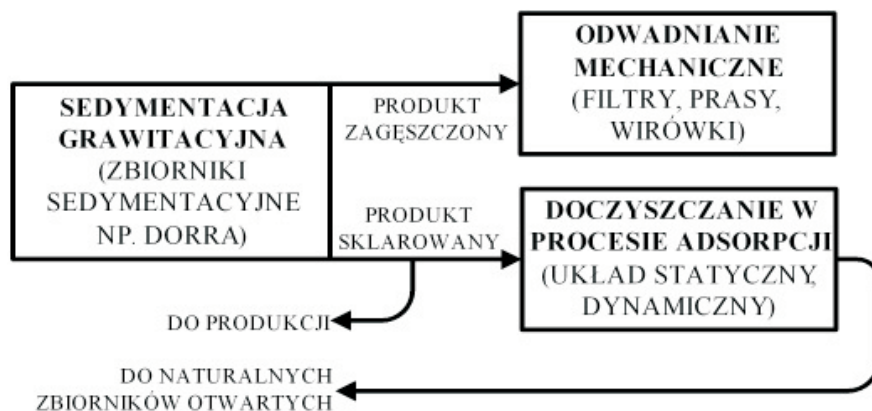
### Wprowadzenie

Pojęcie komputerowego wspomaganie w Inżynierii Środowiska dotyczy programów pozwalających na szybkie i dokładne wykonanie np. projektu. Funkcjonuje tu wiele specjalistycznych programów o skonkretyzowanych zastosowaniach, np.: program JONIT – projektowanie układów jonitowych (Anielak 2000; Piekarski 2004), POMPA – projektowanie ssąco-tłoczących układów pompowych (Piekarski 2004), ATMO – analiza rozprzestrzeniania zanieczyszczeń w atmosferze (Piekarski 2004), OSAD – projektowanie rowów cyrkulacyjnych (Malej, Piekarski 2005), FILTRA – analiza procesu filtracji grawitacyjnej (Piekarski 2005) czy też SORP-LAB – analiza wyników laboratoryjnych procesu sorpcji oraz określanie np. wysokości złoża sorpcyjnego (Kowal 1996; Mathews, Pota 1999; Piekarski 2005). Pomimo różnego zastosowania czy przeznaczenia, aplikacje te łączy jedna cecha, a mianowicie funkcjonalność. Wariantowe rozwiązywanie danego zagadnienia wymaga wielokrotnego powtórzenia tych samych obliczeń dla różnych parametrów wejściowych. Tymczasem wykorzystanie programów komputerowych w zakresie np. projektowania układów jonitowych czy też sorpcyjnych pozwoli wykonać te same obliczenia przy znacznie mniejszym nakładzie pracy.

W obiegach wodno-mułowych zakładów przeróbki mechanicznej węgla i rud, w odmulnikach promieniowych typu Dorra następuje równoczesny proces zagęszczania (wylew) i klarowania (przelew) (rys. 1). Następnie przelewy powinny być sklarowane w tzw. stawach osadowych. Takie oczyszczenie nie jest jednak wystarczające w niektórych gałęziach przemysłu chemicznego, spożywczego czy też w przetwórstwie drewna, jak również

---

\* Dr inż., Katedra Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów, Politechnika Koszalińska, Koszalin;  
e-mail: jacek@wbiis.tu.koszalin.pl



Rys. 1. Ogólny schemat blokowy oczyszczania ścieków

Fig. 1. General block diagram of wastewater treatment

nie spełnia wymagań stawianym ściekom odprowadzanym do odbiorników naturalnych. W takich sytuacjach stosuje się proces adsorpcji w układach dynamicznych, w celu doczyszczenia przelewu między innymi z substancji rozpuszczonych. Temu zagadnieniu poświęcona jest niniejsza publikacja.

W artykule przedstawiono obliczenia wykonane za pomocą autorskiego programu komputerowego ANALIZA-LAB. Aplikacja umożliwia między innymi odczyt danych w trybie rzeczywistym z podłączonego do komputera urządzenia zewnętrznego (np. konduktometru), i na ich podstawie wykonanie analizy wpływu zależności parametrów zmiennych niezależnych na wartość parametrów zmiennych wynikowych, np. wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego, chemicznego zapotrzebowania na tlen, biochemicznego zapotrzebowania na tlen czy też zawiesiny ogólnej i substancji rozpuszczonych lub innych.

W badaniach, ze względu na dużą wartość wskaźnika przewodności (tab. 1), wykorzystano ścieki pochodzące z przetwórstwa spożywczego, poddane wcześniej oczyszczaniu według technologii wdrożonej przez Zespół prof. T. Piecucha (rys. 2) (Piecuch i in. 2000).

Zgodnie z tą technologią surowe ścieki poprodukcyjne w ilości około 24 m<sup>3</sup>/h zostają wprowadzone przez mechaniczną kratę pionową do zbiornika uśredniająco-retencyjnego o roboczej objętości 60 m<sup>3</sup> (węzeł I). Następnie ścieki transportuje się układem pompowym do flotownika pneumatycznego o pojemności 6 m<sup>3</sup> (węzeł II) (rys. 1). W komorze dopływowej flotownika ścieki napowietrzane są za pomocą sprężonego powietrza. Przed flotownikiem znajduje się komora mieszania, do której dozowane są odczynniki flotacyjne, tj. siarczan żelaza (II) w ilości 150 g/m<sup>3</sup> oraz wodorotlenek wapnia jako regulator odczynu (korekta do pH 8–8,5). Czas trwania flotacji to 15 minut. Części stałe osadzające się w komorze osadowej są odprowadzane do zbiornika osadów. Tłuszcz i części lżejsze od cieczy flotują i przelewają się do zbiornika tłuszczu, natomiast zawieszinowe ścieki poflotacyjne transportowane są dalej przewodem do procesu koagulacji, a następnie sedymentacji grawitacyjnej w sześciu osadnikach typu Dorra (węzeł III). Objętość czterech z nich wynosi

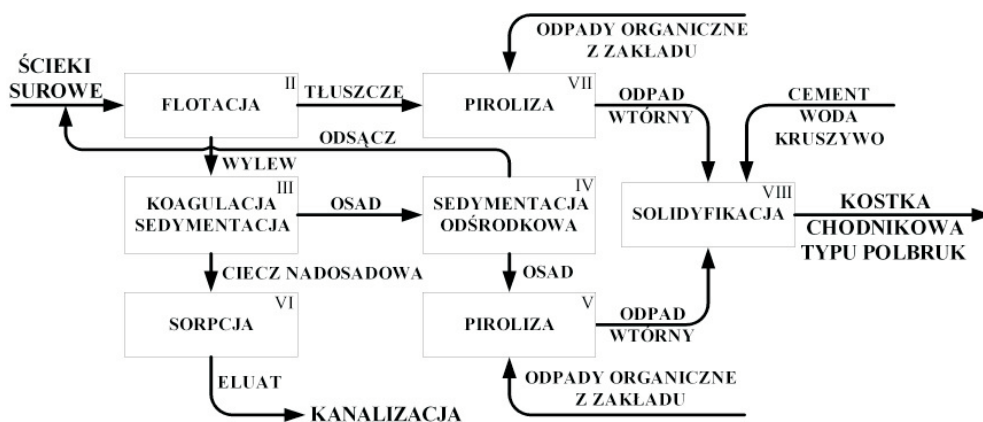
TABELA 1

Wyniki badań oczyszczania ścieków w procesie sorpcji w układzie dynamicznym  
(wysokość złoża  $H = 1,5$  m i uziarnienie węgla aktywnego  $\varphi = 0,6-2,0$  mm)

TABLE 1

Results of dynamic sorption process of wastewater on a bed of active carbon:  
bed height  $H = 1.5$  m; carbon granulation  $\varphi = 0.6-2.0$  mm

Nr	Wskaźnik, symbol, jednostka	Czas trwania procesu t [min]									
		0,00	0,08	5,08	60	120	240	480	720	1000	
1	Odczyn, pH [-]	7,40	7,41	7,39	7,37	7,39	7,41	7,37	7,41	7,38	
2	Temperatura, T [°C]	18,1	18,1	19,1	19,7	20,1	21,6	19,8	20,0	20,2	
3	Przewodność, S [mS/cm]	41,12	0,689	13,97	25,03	29,17	31,68	36,22	38,61	40,10	
4	Ogólny węgiel organiczny, OWO [mg/dm <sup>3</sup> ]	1 710	820	1 076	1 350	1 425	1 500	1 575	1 605	1 650	
5	Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, BZT5 [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	2 100	860	1 186	1 532	1 650	1 715	1 830	1 890	1 950	
6	Chemiczne zapotrzebowanie na tlen, ChZT [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	4 180	1 920	2 519	3 120	3 410	3 520	3 680	3 850	3 943	
7	Zawiesina ogólna, Z [mg/dm <sup>3</sup> ]	728	386	418	442	464	510	580	636	690	
8	Substancje rozpuszczone, S <sub>R</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]	14 739	7 054	7 377	7 656	7 945	8 710	10 160	12 164	13 364	



Rys. 2. Schemat blokowy technologii podczyszczania ścieków (Dąbrowski 2004)

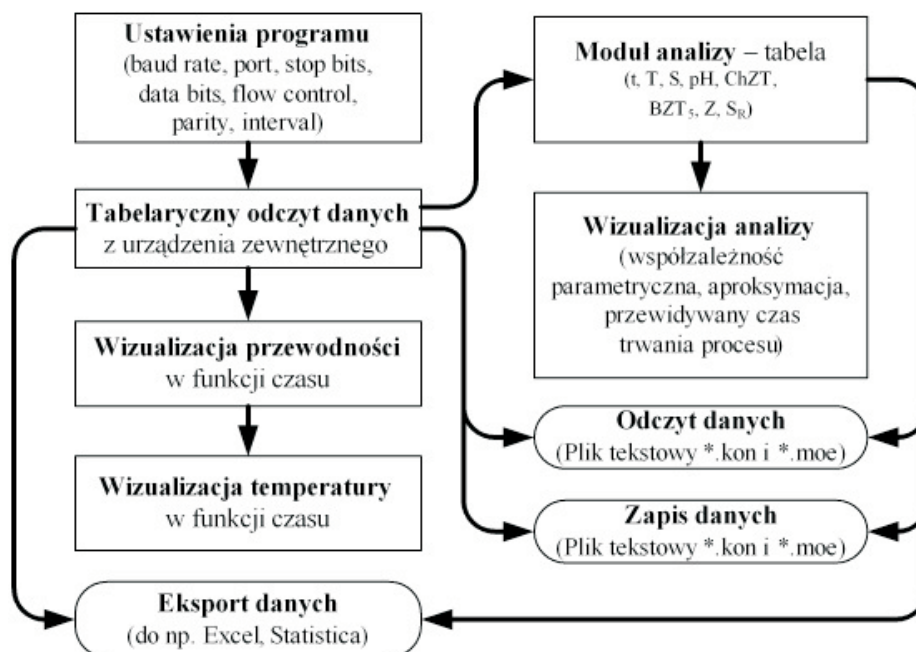
Fig. 2. Block diagram of wastewater treatment technology (Dąbrowski 2004)

po 12 m<sup>3</sup> każdy, a dwóch pozostałych po 10 m<sup>3</sup>. Jako odczynnik koagulujący dawkowy jest wodorotlenek wapnia w ilości 250–500 g/m<sup>3</sup>. Czas sedimentacji grawitacyjnej wynosi 1–2 godzin. Ciecz nadosadowa odprowadzana jest do zbiornika przelewu, a następnie kierowana jest do sieci kanalizacyjnej. Pierwotnie podczyszczone ścieki ze zbiornika przelewu kierowane były do procesu sorpcji (węzeł VI). Węzeł ten składał się z czterech kolumn o średnicy 1 m i wysokości 0,7 m każda, wypełnionych ziarnistym węglem aktywnym. Jednak ze względu na trudności techniczne i eksploatacyjne układ sorpcyjny jest w chwili obecnej niewykorzystywany. Natomiast wylew z węzła III odprowadzany jest do zbiornika osadu, z którego za pomocą pompy szlamowej podawany jest na wirówkę sedimentacyjną (węzeł IV). Odwodniony osad z wirówki utylizowany jest w procesie pirolizy w utylizatorze typu WPS 350 (węzeł V) (rys. 1). Odsącz z wirówki zwracany jest do zbiornika ścieków surowych.

## 1. Metoda badań

Do badań wykorzystano podczyszczone ścieki z węzła III ze zbiornika przelewu. Ścieki pobrano w ilości  $V = 60$  L i poddano w laboratorium procesowi sorpcji w złożu węgla aktywnego ziarnistego o wysokości 1,5 m. Wypełnienie złoża stanowił ziarnisty węgiel aktywny o granulacji  $0,6 \div 2,0$  mm produkcji ECO-Carbon z Raciborza. Prędkość przepływu medium przez złożo wynosiła 5 m/h. W celu stwierdzenia możliwości pomiaru i określenia korelacji pomiędzy wybranymi parametrami zmiennymi wynikowymi wykonano autorski programu ANALIZA-LAB (rys. 3). Badanie zależności, np.:  $S = f(t)$ ,  $ChZT = f(t)$ ,  $BZT_5 = f(t)$ ,  $OWO = f(t)$ ,  $Z = f(t)$ ,  $S_R = f(t)$  czy też  $ChZT = f(S)$ ,  $BZT_5 = f(S)$ ,  $OWO = f(S)$ ,  $Z = f(S)$  lub  $S_R = f(S)$  realizowano za pomocą aproksymacji.

Wykorzystano aproksymację wielomianową w ogólnej postaci, np.:  $y(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_1 \cdot x^2 + \dots + a_n \cdot x^n$ , gdzie stopień wielomianu wynikał z jakości aproksymacji określonej



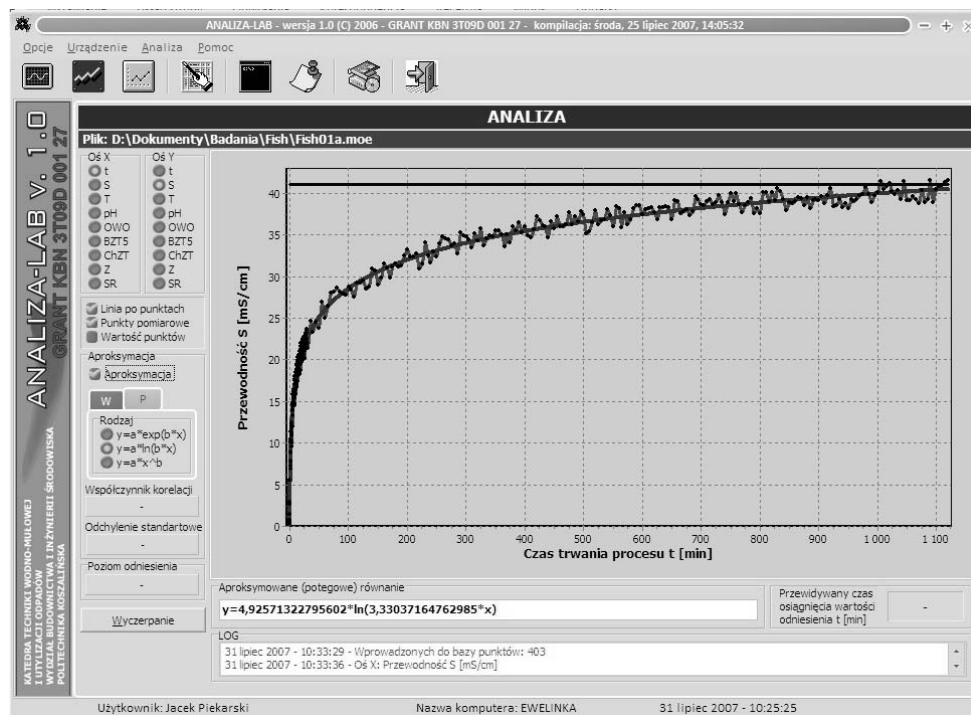
Rys. 3. Schemat blokowy programu ANALIZA-LAB

Fig. 3. Block diagram of ANALIZA-LAB applicatio

współczynnikiem korelacji oraz wartością średniego błędu resztkowego definiowanego jako przeciętne odchylenie wartości teoretycznych od empirycznych. Alternatywnie powyższe zależności aproksymowano funkcjami w ogólnym zapisie:  $y(x) = a \cdot \exp(b \cdot x)$ ,  $y(x) = a \cdot \ln(b \cdot x)$  lub  $y(x) = a \cdot x^b$ . Ponadto program na wykresie umieszcza poziomą linię odniesienia, której wartość wynika z badań ścieków surowych. Następnie aplikacja na podstawie wykonanej aproksymacji oraz wartości poziomego odniesienia oblicza czas, po jakim wartości poszczególnych wskaźników osiągną ten poziom (rys. 4). Wyniki pomiarów zrealizowanych za pomocą programu ANALIZA-LAB w trakcie badań procesu sorpcji dynamicznej ścieków na złożu węgla aktywnego ziarnistego przedstawiono w tabeli 1. Na podstawie tabeli 1, sporządzono w programie ANALIZA-LAB wykresy przedstawione na kolejnych rysunkach 5–15.

## 2. Wyniki badań

Poziom odniesienia odpowiadający wartości wskaźnika przewodności w zbiorniku medium kierowanego na kolumnę wypełnioną węglem aktywnym ziarnistym wynosił  $S_0 = 41,12$  mS/cm (pozioma linia na rysunku 5). Punkty będące wynikiem pomiarów połączono linią łamaną oraz aproksymowano funkcją, której współczynnik korelacji był bliski jedności oraz odchylenie standardowe jak najmniejsze.



Rys. 4. Widok okna programu ANALIZA-LAB

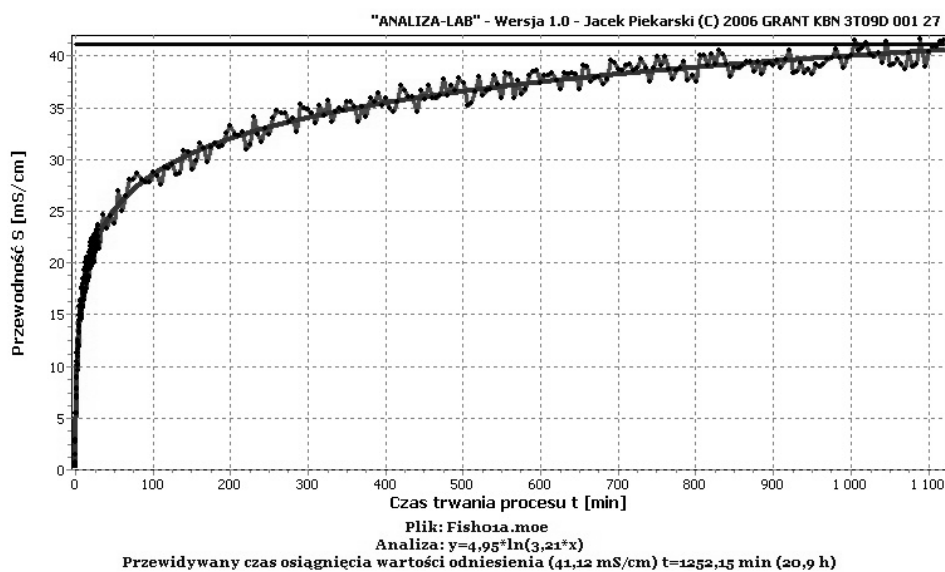
Fig. 4. Main window of ANALIZA-LAB application

Zmianę wartości przewodności eluatu  $S$  [mS/cm] w zależności od czasu trwania procesu  $t$  [min] określa aproksymowane równanie logarytmiczne:  $S_{1,5(0,6-2,0)} = 4,95 \cdot \ln(3,21 \cdot t)$ . Jak wynika z wykresu przedstawionego na rysunku 5, przewidywany, na podstawie aproksymacji, czas po jakim eluat osiągnął wartość poziomu odniesienia dla tego wskaźnika wynosi około 1252 min.

## 2.1. Ogólny węgiel organiczny

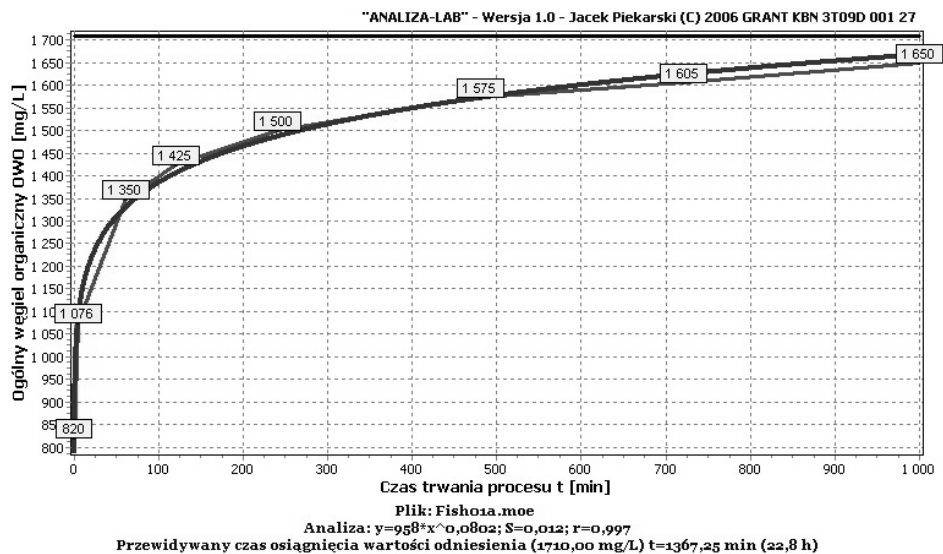
Na podstawie zmian wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/L] w zależności od zmiany czasu trwania procesu  $t$  [min] oraz przewodności  $S$  [mS/cm], przedstawionych w tabeli 1, wykonano w programie ANALIZA-LAB analizę oraz wykresy przedstawione na rysunkach 6 i 7.

Wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego w badanym przedziale zmian czasu trwania  $t$  [min] waha się w granicach od 820 do 1650 mg/L. Zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/L] w eluacie w zależności od czasu trwania procesu  $t$  [min] wystarczająco (współczynnik korelacji = 0,997; błąd resztkowy = 0,012) określa aproksymowane równanie wykładnicze:  $OWO_{1,5(0,6-2,0)} = 958 \cdot t^{0,08}$ . Jak wynika z wykresu przedstawionego na rysunku 6, przewidywany na podstawie aproksymacji czas po



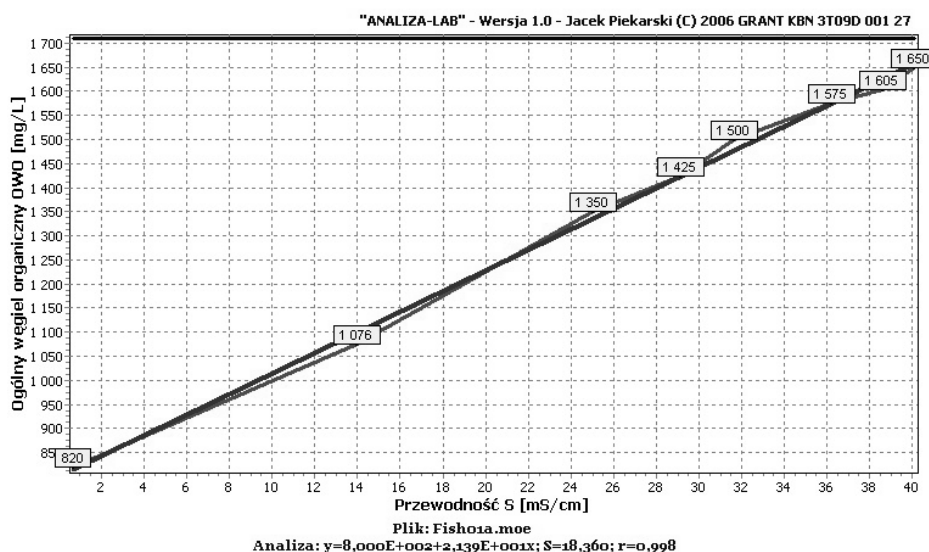
Rys. 5. Zmiana wartości wskaźnika przewodności S [mS/cm] w zależności od czasu trwania procesu sorpcji dynamicznej ścieków na złożu węgla aktywnego (wysokość złoża 1,5 m; uziarnienie węgla 0,6–2,0 mm)

Fig. 5. Changes of the value of conductivity S [mS/cm] measured over the time of sorption process t [min] of wastewater from fish processing on active carbon bed (bed height 1.5 m; carbon granulation 0.6–2.0 mm)



Rys. 6. Wyniki zmiany wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/L] w zależności od czasu trwania t [min] procesu sorpcji dynamicznej ścieków na złożu węgla aktywnego (wysokość złoża 1,5 m; uziarnienie węgla 0,6–2,0 mm)

Fig. 6. Changes in the value total organic carbon TOC [mg/L] measured over the time of sorption process t [min] of wastewater from fish processing on active carbon bed (bed height 1.5 m; carbon granulation 0.6–2.0 mm)



Rys. 7. Wyniki zmiany wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/L] w zależności od zmiany wartości wskaźnika przewodności S [mS/cm] w procesie sorpcyjnej ścieków na złożu węgla aktywnego (wysokość złoża 1,5 m; uziarnienie węgla 0,6–2,0 mm)

Fig. 7. Total organic carbon TOC [mg/L] measured against conductivity S [mS/cm] during sorption process of wastewater from fish processing on active carbon bed (bed height 1.5 m; carbon granulation 0.6–2.0 mm)

jakim eluat osiągnął wartość poziomu odniesienia ( $OWO_{PO} = 1710$  mg/L) dla tego wskaźnika wynosi około 1367 min.

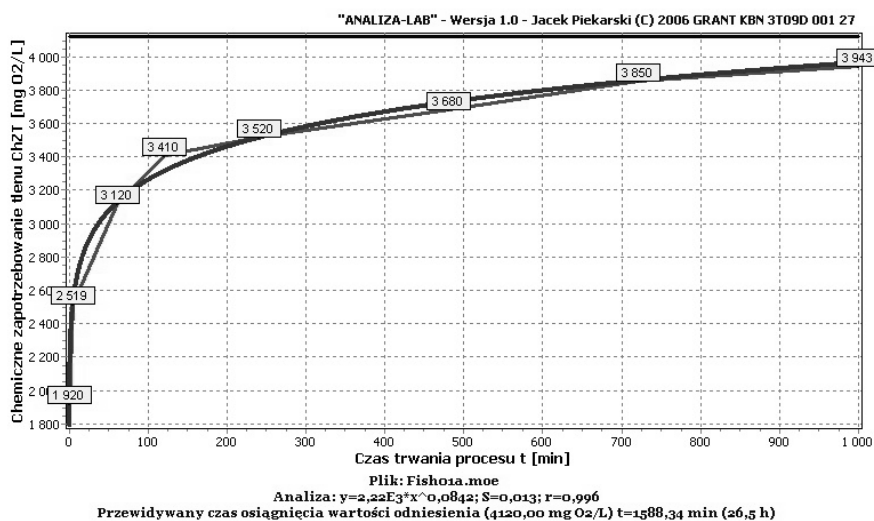
Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 7 można stwierdzić, że istnieje korelacja liniowa pomiędzy rozpatrywanymi wskaźnikami zmiennymi wynikowymi w badanym przedziale zmian. Zmianę wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/L] eluatu w zależności od zmiany wartości wskaźnika przewodności S [mS/cm] w procesie sorpcyjnym wystarczająco (współczynnik korelacji = 0,998; błąd resztkowy = 18,36) określa aproksymowane równanie liniowe:  $OWO_{K_{1,5(0,6-2,0)}} = 800 + 21,39 \cdot S$ .

## 2.2. Chemiczne zapotrzebowanie na tlen

Na podstawie zmiany wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania na tlen ChZT [mg O<sub>2</sub>/L] w zależności od zmiany czasu trwania procesu t [min] oraz przewodności S [mS/cm], przedstawionych w tabeli 1, wykonano w programie ANALIZA-LAB analizę oraz wykresy przedstawione na rysunkach 8 i 9.

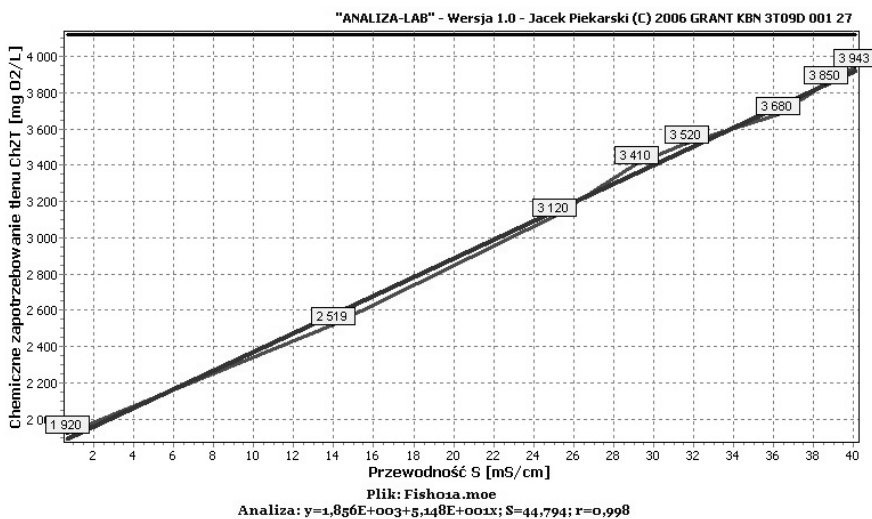
Wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania na tlen w badanym przedziale zmian czasu trwania t [min] waha się w granicach od 1920 do 3943 mg O<sub>2</sub>/L. Zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania na tlen ChZT [mg O<sub>2</sub>/L] w eluacie w zależności od czasu trwania procesu t [min] określa aproksymowane równanie wykładnicze:  $ChZT_{1,5(0,6-2,0)} = 2220 \cdot t^{0,084}$  (współczynnik korelacji = 0,996; błąd resztkowy = 0,013).





Rys. 8. Wyniki zmiany wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania na tlen ChZT [mg O<sub>2</sub>/L] w zależności od czasu trwania t [min] procesu sorpcji dynamicznej ścieków na złożu węgla aktywnego (wysokość złoża 1,5 m; uziarnienie węgla 0,6–2,0 mm)

Fig. 8. Changes in the value of chemical oxygen demand COD [mg O<sub>2</sub>/L] measured over the time of sorption process t [min] of wastewater from fish processing on active carbon bed (bed height 1.5 m; carbon granulation 0.6–2.0 mm)



Rys. 9. Wyniki zmiany wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania na tlen ChZT [mg O<sub>2</sub>/L] w zależności od zmiany wartości wskaźnika przewodności S [mS/cm] w procesie sorpcji dynamicznej ścieków na złożu węgla aktywnego (wysokość złoża 1,5 m; uziarnienie węgla 0,6–2,0 mm)

Fig. 9. Chemical oxygen demand COD [mg O<sub>2</sub>/L] measured against conductivity S [mS/cm] during sorption process of wastewater from fish processing on active carbon bed (bed height 1.5 m; carbon granulation 0.6–2.0 mm)

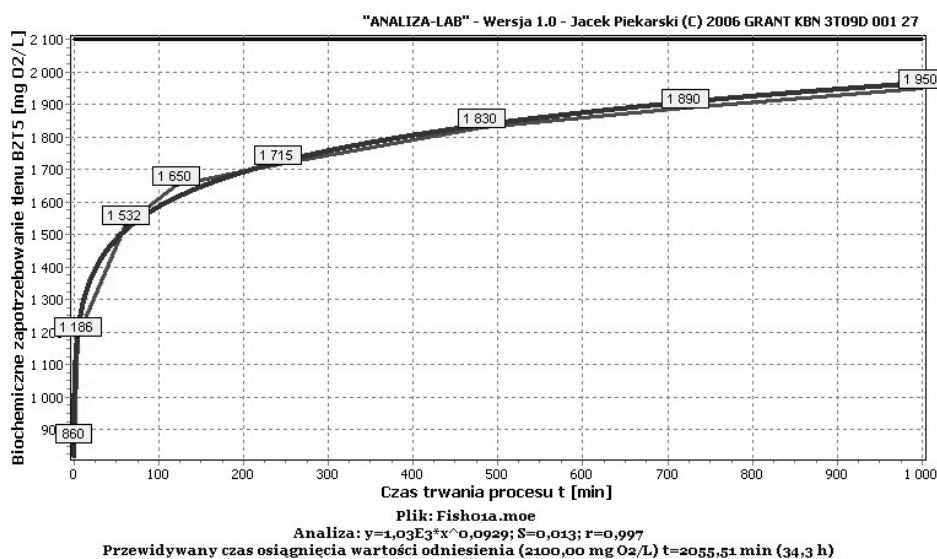
Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 9, przewidywany czas po jakim eluat osiągnął wartość poziomu odniesienia ( $\text{ChZT}_{\text{PO}} = 4180 \text{ mg/L}$ ) dla tego wskaźnika wynosi około 1588 min.

Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 9 można zauważyć, iż istnieje wyraźna korelacja liniowa pomiędzy rozpatrywanymi wskaźnikami zmiennymi wynikowymi. Zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania na tlen  $\text{ChZT}$  [ $\text{mg O}_2/\text{L}$ ] eluatu w zależności od zmiany wartości wskaźnika przewodności  $S$  [ $\text{mS/cm}$ ] w procesie sorpcji wystarczająco (współczynnik korelacji = 0,998; błąd resztkowy = 44,794) określa aproksymowane równanie liniowe:  $\text{ChZT}_{\text{K}1,5(0,6-2,0)} = 1856 + 51,48 \cdot S$ .

### 2.3. Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen

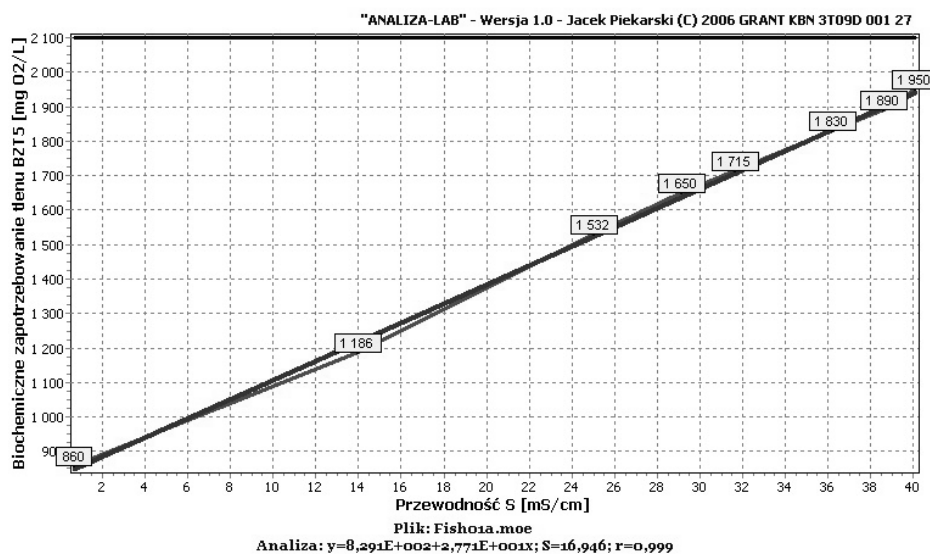
Na podstawie zmiany wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania na tlen  $\text{BZT}_5$  [ $\text{mg O}_2/\text{L}$ ] w zależności od zmiany czasu trwania procesu  $t$  [min] oraz wartości przewodności  $S$  [ $\text{mS/cm}$ ], przedstawionych w tabeli 1, wykonano w programie ANALIZA-LAB analizę oraz wykresy przedstawione na rysunkach 10 i 11.

Wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania na tlen w badanym przedziale zmian czasu trwania  $t$  [min] waha się w granicach od 860 do 1950  $\text{mg O}_2/\text{L}$ . Zmianę wartości



Rys. 10. Wyniki zmiany wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania na tlen  $\text{BZT}_5$  [ $\text{mg O}_2/\text{L}$ ] w zależności od czasu trwania  $t$  [min] procesu sorpcji dynamicznej ścieków na złożu węgla aktywnego (wysokość złoża 1,5 m; uziarnienie węgla 0,6–2,0 mm)

Fig. 10. Changes in the value of biochemical oxygen demand BOD [ $\text{mg O}_2/\text{L}$ ] measured over the time of sorption process  $t$  [min] of wastewater from fish processing on active carbon bed (bed height 1.5 m; carbon granulation 0.6–2.0 mm)



Rys. 11. Wyniki zmiany wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania na tlen BZT<sub>5</sub> [mg O<sub>2</sub>/L] w zależności od zmiany wartości wskaźnika przewodności S [mS/cm] w procesie sorpcji dynamicznej ścieków na złożu węgla aktywnego (wysokość złoża 1,5 m; uziarnienie węgla 0,6–2,0 mm)

Fig. 11. Biochemical oxygen demand BOD [mg O<sub>2</sub>/L] measured against conductivity S [mS/cm] during sorption process of wastewater from fish processing on active carbon bed (bed height 1.5 m; carbon granulation 0.6–2.0 mm)

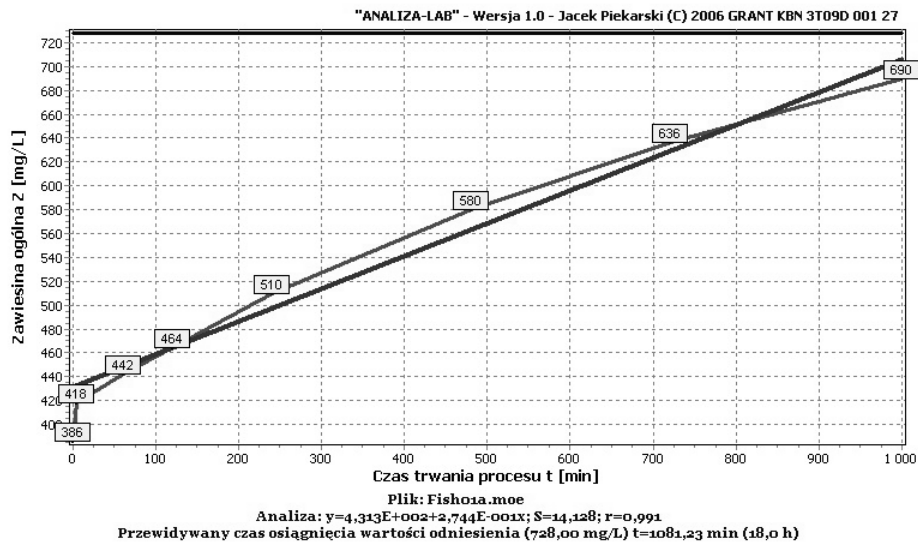
wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT<sub>5</sub> [mg O<sub>2</sub>/L] w eluacie w zależności od czasu trwania procesu t [min] określa aproksymowane równanie wykładnicze:

$BZT5_{1,5(0,6-2,0)} = 1030 \cdot t^{0,093}$  (współczynnik korelacji = 0,997; błąd resztkowy = 0,013). Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 10, przewidywany czas po jakim eluat osiągnął wartość poziomu odniesienia ( $BZT5_{PO} = 2100$  mg/L) dla tego wskaźnika wynosi około 2056 min.

Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 11 można stwierdzić wyraźną korelację liniową pomiędzy rozpatrywanymi wskaźnikami zmiennymi wynikowymi. Zmianę wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania na tlen BZT<sub>5</sub> [mg O<sub>2</sub>/L] eluatu w zależności od zmiany wartości wskaźnika przewodności S [mS/cm] w procesie sorpcji wystarczająco (współczynnik korelacji = 0,999; błąd resztkowy = 16,946) określa aproksymowane równanie liniowe:  $BZT5_{K1,5(0,6-2,0)} = 829,1 + 27,71 \cdot S$ .

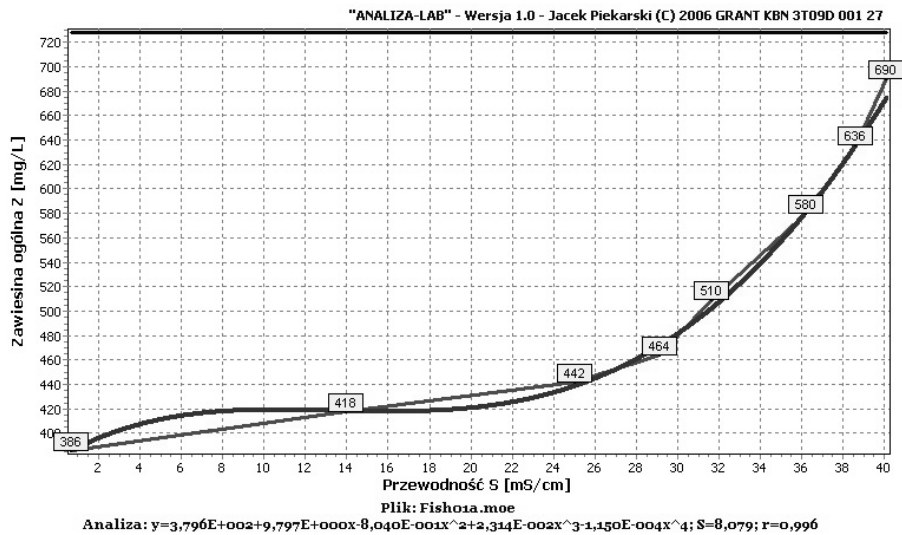
#### 2.4. Zawiesina ogólna

Na podstawie zmiany wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/L] w zależności od zmiany czasu trwania procesu t [min] oraz wartości przewodności S [mS/cm], przedstawionych w tabeli 1, wykonano w programie ANALIZA-LAB analizę oraz wykresy przedstawione na rysunkach 12 i 13.



Rys. 12. Wyniki zmiany wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/L] w zależności od czasu trwania t [min] procesu sorpcji dynamicznej ścieków na złożu węgla aktywnego (wysokość złoża 1,5 m; uziarnienie węgla 0,6–2,0 mm)

Fig. 12. Changes in the value of total suspension Ts [mg/L] measured over the time of sorption process t [min] of wastewater from fish processing on active carbon bed (bed height 1.5 m; carbon granulation 0.6–2.0 mm)



Rys. 13. Wyniki zmiany wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/L] w zależności od zmiany wartości wskaźnika przewodności S [cm/S] w procesie sorpcji dynamicznej ścieków na złożu węgla aktywnego (wysokość złoża 1,5 m; uziarnienie węgla 0,6–2,0 mm)

Fig. 13. Total suspension Ts [mg/L] measured against conductivity S [mS/cm] during sorption process of wastewater from fish processing on active carbon bed (bed height 1.5 m; carbon granulation 0.6–2.0 mm)

Wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej w badanym przedziale zmian czasu trwania  $t$  [min] waha się w granicach od 386 do 690 mg/L. Zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej  $Z$  [mg/L] w eluacie w zależności od czasu trwania procesu  $t$  [min] najlepiej określa równanie wielomianowe:  $Z_{1,5(0,6-2,0)} = 431,3 + 0,274 \cdot t$  (współczynnik korelacji = 0,991; błąd reszkowy = 14,128). Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 12, przewidywany czas po jakim eluat osiągnął wartość poziomu odniesienia ( $Z_{PO} = 728$  mg/L) dla tego wskaźnika wynosi około 1081,23 min.

Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 13 można zauważyć wyraźną korelację liniową pomiędzy rozpatrywanymi wskaźnikami zmiennymi wynikowymi. Zmianę wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej  $Z$  [mg/L] eluatu w zależności od zmiany wartości wskaźnika przewodności  $S$  [mS/cm] w procesie sorpcji wystarczająco (współczynnik korelacji = 0,996; błąd reszkowy = 8,079) określa aproksymowane równanie wielomianowe:  $Z_{K1,5(0,6-2,0)} = 379,6 + 9,797 \cdot S - 0,804 \cdot S^2 + 2,314E-002 \cdot S^3 - 1,150E-004 \cdot S^4$ .

## 2.5. Substancje rozpuszczone

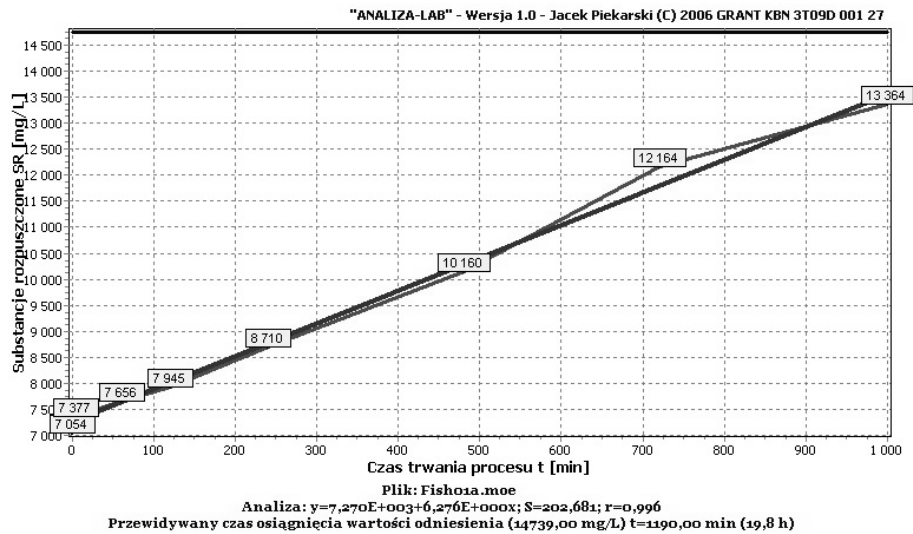
Na podstawie zmiany wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych  $S_R$  [mg/L] w zależności od zmiany czasu trwania procesu  $t$  [min] oraz wartości przewodności  $S$  [mS/cm], przedstawionych w tabeli 1, wykonano w programie ANALIZA-LAB analizę oraz wykresy przedstawione na rysunkach 14 i 15.

Wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych w badanym przedziale zmian czasu trwania  $t$  [min] waha się w granicach od 7054 do 13 364 mg/L. Zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych  $S_R$  [mg/L] w eluacie w zależności od czasu trwania procesu  $t$  [min] najlepiej określa równanie wielomianowe:  $SR_{1,5(0,6-2,0)} = 7270 + 6,276 \cdot t$  (współczynnik korelacji = 0,996; błąd reszkowy = 203). Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 14, przewidywany czas po jakim eluat osiągnął wartość poziomu odniesienia ( $SR_{PO} = 14 739$  mg/L) dla tego wskaźnika wynosi około 1190 min.

Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 15 można zauważyć wyraźną korelację liniową pomiędzy rozpatrywanymi wskaźnikami zmiennymi wynikowymi. Zmianę wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych  $S_R$  [mg/L] eluatu w zależności od zmiany wartości wskaźnika przewodności  $S$  [mS/cm] w procesie sorpcji wystarczająco (współczynnik korelacji = 0,993; błąd reszkowy = 218) określa aproksymowane równanie wielomianowe:  $SR_{K1,5(0,6-2,0)} = 7166 - 180,6 \cdot S + 28,92 \cdot S^2 - 1,37 \cdot S^3 + 2,143E-002 \cdot S^4$ .

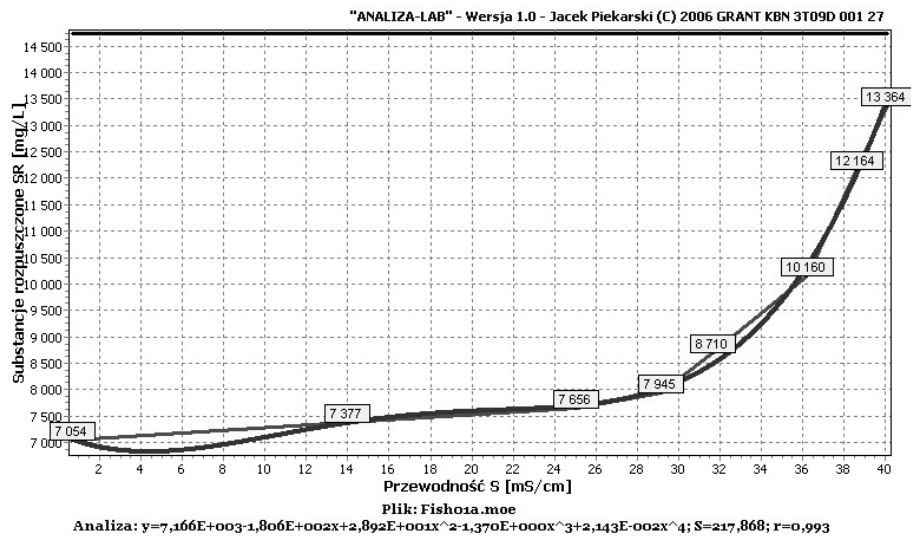
## Wnioski

Węgiel aktywny w czystej postaci jest adsorbentem niepolarnym, i jako taki nie wychwytuje z wody związków polarnych – jonów nieorganicznych: kationów metali (żelazo, miedź, chrom, inne metale ciężkie, wapń, magnez itd.) ani anionów (azotanów, fosforanów ani węglanów). Ponadto węgiel aktywny w czystej postaci nie wpływa na twardość ani na



Rys. 14. Wyniki zmiany wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych SR [mg/L] w zależności od czasu trwania t [min] procesu sorpcji dynamicznej ścieków na złożu węgla aktywnego (wysokość złoża 1,5 m; uziarnienie węgla 0,6–2,0 mm)

Fig. 14. Changes in the value of dissolved substances Ds [mg/L] measured over the time of sorption process t [min] of wastewater from fish processing on active carbon bed (bed height 1.5 m; carbon granulation 0.6–2.0 mm)



Rys. 15. Wyniki zmiany wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych SR [mg/L] w zależności od zmiany wartości wskaźnika przewodności S [mS/cm] w procesie sorpcji dynamicznej ścieków na złożu węgla aktywnego (wysokość złoża 1,5 m; uziarnienie węgla 0,6–2,0 mm)

Fig. 15. Dissolved substances Ds [mg/L] measured against conductivity S [mS/cm] during sorption process of wastewater from fish processing on active carbon bed (bed height 1.5 m; carbon granulation 0.6–2.0 mm)

odczyn. Jednak w warunkach praktycznych (przemysłowych) jest inaczej. Węgiel aktywny jest pochodzenia roślinnego, dlatego zawiera w swojej budowie nie tylko węgiel, ale przede wszystkim substancje mineralne, które nie zostały usunięte w procesie produkcji podczas spalania. Ponadto taki węgiel aktywny zawiera domieszki w postaci tzw. heteroatomów, związanych chemicznie ze szkieletem węglowym. Skład tych domieszek można określić znając skład roślin wykorzystanych do produkcji. Są to głównie atomy tlenu, wodoru, siarki, azotu i innych. Największe znaczenie ma tlen z powodu jego stosunkowo dużej zawartości w surowcu drzewnym oraz z powodu sposobu wiązania z powierzchnią węgla. Natomiast atomy wodoru są pozostałością po niepełnej karbonizacji i są rozłożone w całej objętości węgla aktywnego. Heteroatomy związane w głębi struktury krystalicznej węgla aktywnego są praktycznie nieaktywne ze względu na ich znikomą dostępność, a także sposób wiązania z atomami węgla. Natomiast heteroatomy zgrupowane na powierzchni węgla aktywnego tworzą różnego rodzaju aktywne grupy funkcyjne. Powierzchniowe grupy tlenowe nadają polarną naturę węglom, umożliwiającą między innymi, jak pisał prof. Dębowski oraz dr Lach z Politechniki Częstochowskiej, wymianę kationów miedzi lub chromu (Lach, Dębowski 2008; Lach i in. 2008). Ponadto właściwości technicznego węgla aktywnego są modyfikowane w procesie aktywacji odczynnikami chemicznymi. Również niedostatecznie oczyszczony węgiel aktywny może oddawać fosforany i powodować podwyższenie odczynu wskutek tworzenia się wodorotlenków (np. potasu).

Ścieki zawierają szereg substancji, między innymi barwniki naturalne, substancje nieorganiczne i inne. Barwniki naturalne posiadające szkielet organiczny oraz dodatni ładunek elektryczny łatwo adsorbują się na węglu aktywnym. Istnieje szereg nawozów zawierających żelazo w postaci wersenianu. W budowie tego związku znajduje się szkielet węglowy. Dlatego w procesie sorpcji ulega on również zatrzymaniu na węglu aktywnym, łącznie z żelazem (czy też manganem, miedzią itd.). W nadawie do procesu sorpcji znajdują się również rozpuszczone substancje. Chlor gazowy (także rozpuszczony w wodzie) jest niepolarny i w związku z tym jest zatrzymywany przez węgiel aktywny. Jon chlorkowy natomiast ma ładunek elektryczny i nie ulega adsorpcji w klasycznym ujęciu zjawiska, na czystym węglu aktywnym. Jednak jon chlorkowy o ładunku ujemnym przyciągany i wychwytywany jest z roztworu oddziaływaniem elektrostatycznym. Wynikowy efekt jest taki, jakby jon chlorkowy adsorbował się na węglu aktywnym. Tym samym pomiar wartości przewodności właściwej w nadawie i eluacie pozwala zaobserwować pewną różnicę. Ponadto różne związki organiczne obecne w ściekach mogą wejść w reakcje z jonami metali i spowodować wychwycenie ich kationów na węglu aktywnym, nie w klasycznym ujęciu zjawiska sorpcji, lecz na podobnej zasadzie jak w przypadku anionów. To zjawisko wykorzystuje aplikacja ANALIZA-LAB, która analizuje i dobiera, opisując w wyniku aproksymacji równaniem matematycznym wpływ zmiany wartości wskaźnika przewodności czy też czasu trwania procesu na zmianę wartości wskaźników zanieczyszczeń, takich jak: ogólny węgiel organiczny, biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, chemiczne zapotrzebowanie na tlen, zawiesina ogólna czy substancje rozpuszczone. Przeprowadzone badania i na ich podstawie numeryczne analizy korelacji wykazały słuszność przyjętego założenia,

że numeryczna aplikacja ANALIZA-LAB może być wykorzystana do monitoringu zmian wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków w zależności od zmiany np. wskaźnika przewodności czy czasu trwania procesu. Aplikacja łącznie z źródłem jest darmowa i znajduje się na stronie internetowej autora.

#### LITERATURA

- Anielak A.M., 2000 – Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. PWN, Warszawa.
- Dąbrowski T., 2004 – Rozprawa doktorska. Oczyszczanie ścieków z zakładu przetwórstwa ryb. Promotor: prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska.
- Kowal A., 1996 – Odnowa wody – podstawy teoretyczne procesów. Podręcznik Politechniki Wrocławskiej.
- Lach J., Dębowski Z., 2008 – Sorpcja fenolu w obecności kationów miedzi na przemysłowych węglach aktywnych. Monografia, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
- Lach J., Biniak S., Walczak M., 2008 – Wpływ warunków modyfikacji węgla ROW 08 na efekty sorpcji wybranych kationów metali ciężkich. Monografia, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
- Piecuch T. i in., 2000 – Opracowanie projektu podczyszczania ścieków wg koncepcji NR BZ – 501.01/39.99 z grudnia 1999 r. oraz koordynacja dostaw urządzeń i uruchomienia instalacji układu oczyszczania ścieków. BZ-501.01/09.2000.
- Malej J., Piekarski J., 2005 – Wykorzystanie techniki komputerowej do projektowania i eksploatacji wysoko-sprawnych oczyszczalni ścieków. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej.
- Mathews A.P., Pota A.A., 1999 – Adsorption dynamics in a stratified convergent tapered bed, Chemical Engineering Science, 55 (200).
- Piekarski J., 2004 – Wybrane przykłady obliczeń komputerowych zastosowanych w inżynierii środowiska, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej.
- Piekarski J., 2005 – Komputerowe obliczanie czasu pracy złoża sorpcyjnego. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, seria Inżynieria Środowiska.
- Piekarski J., 2005 – Analiza geometryczna modelu procesu filtracji grawitacyjnej na różnych złożach przy zjawisku kolmatacji osadu. Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, vol. 11.

#### NUMERYCZNA METODA OCENY SORPCJI ZANIECZYSZCZEŃ ZE ŚCIEKÓW

##### Słowa kluczowe

Węgiel aktywny, sorpcja, modelowanie komputerowe

##### Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych procesu sorpcji i analizę danych wykonaną za pomocą autorskiego programu komputerowego ANALIZA-LAB. Aplikacja umożliwia między innymi odczyt danych w trybie rzeczywistym z podłączonego do komputera urządzenia zewnętrznego (np. konduktometru) i na ich podstawie wykonanie analizy wpływu zależności parametrów zmiennych niezależnych na wartość parametrów zmiennych wynikowych, np. wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego, chemicznego zapotrzebowania na tlen, biochemicznego zapotrzebowania na tlen czy też zawiesiny ogólnej i substancji rozpuszczonych lub innych. ANALIZA-LAB można wykorzystać do analizy wyników badań, określania korelacji pomiędzy wskaźnikami i opisywania tych korelacji równaniami matematycznym. Wyniki przedstawione w pracy potwierdzają, że ANALIZA-LAB jest pomocnym i użytecznym narzędziem do odczytu danych i ich analizy.



## NUMERICAL METHOD FOR ASSESSMENT OF SORPTION PROCESS OF CONTAMINANTS FROM WASTEWATER

## Key words

Active carbon, sorption, computer modelling

## Abstract

This paper presents results of a laboratory study on the sorption process of wastewater and analysis of data from the study using a recently developed computer application: ANALIZA-LAB. ANALIZA-LAB allows data to be read in real-time from an external device connected to a computer, such as a conductometer. This application can then analyse the influence of variable independent parameters on the value of output parameters such as the value of total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total suspension, or dissolved substances. ANALIZA-LAB can be used to analyse examination results, determine correlation between parameters and describe that correlation using mathematical equations. The results presented in this paper confirm the usefulness of the ANALIZA-LAB application as a helpful and universal tool for data collection and analysis.

