

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

**Wydział
Inżynierii Sanitarnej i Wodnej**



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Jolanty Podedwornej

**pt. „Wpływ procesu przemywania
na możliwość wtórnego wykorzystania
poneutralizacyjnych osadów
wodorotlenków metali”**

WARSZAWA

1988

628.477:043

P O L I T E C H N I K A W A R S Z A W S K A

WYDZIAŁ INŻYNIERII SANITARNEJ I WODNEJ

R O Z P R A W A D O K T O R S K A

mgr inż. Jolanty Podedwornej

WPŁYW PROCESU PRZEMYWANIA NA MOŻLIWOŚĆ WTÓRNEGO WYKORZYSTANIA
PONEUTRALIZACYJNYCH OSADÓW WODOROTLENKÓW METALI

Promotor:

doc.dr hab.inż.A.Zajączkowska - Ziętek

Warszawa 1988

S P I S T R E Ś C I

strona:

1. Cel i zakres pracy	5
2. Analiza piśmiennictwa dotyczącego osadów z zawarto- ścią związków metali	
2.1. Składowanie i unieszkodliwianie	6
2.2. Odzysk związków metali a możliwość ich wtórnego wykorzystania	8
2.3. Wytrącanie osadów wodorotlenków metali ze ścieków	10
2.4. Sedymentacja wodorotlenków metali	14
2.5. Starzenie osadów wodorotlenków metali	16
3. Charakterystyka osadów będących podmiotem badań pracy /Fe/OH/ ₃ , Co/OH/ ₂ , Cr/OH/ ₃ /	19
3.1. Źródło powstawania badanych osadów	19
3.2. Badania własne nad wpływem odczynu wytrącania i czasu starzenia się osadu na własności filtracyjne osadów Fe/OH/ ₃ , Co/OH/ ₂ i Cr/OH/ ₃	21
3.2.1. Metodyka technologiczna	21
3.2.2. Metodyka analityczna	22
3.2.3. Wyniki badań	24
3.2.4. Analiza wyników badań	24
3.2.5. Wnioski	29
4. Charakterystyka teoretyczna procesu przemysłu	30

5. Metodyka prowadzenia badań własnych nad procesem przemywania	40
5.1. Metodyka prowadzenia procesu periodycznego	41
5.2. Metodyka prowadzenia procesu ciągłego przeciwprądowego	42
5.3. Określenie parametrów osadów badanych w procesie przemywania	47
6. Badania nad wpływem warunków przemywania na proces sedymentacji przemytych osadów	
6.1. Metodyka prowadzenia badań	47
6.2. Wyniki badań	48
6.3. Analiza wyników badań	49
6.4. Wnioski	54
7. Badania nad wpływem warunków przemywania na zmiany parametrów filtracyjnych przemytych osadów	54
7.1. Metodyka analityczna	55
7.2. Wyniki badań	56
7.3. Analiza wyników badań	58
7.4. Wnioski	64
8. Badania nad wpływem warunków przemywania na zmiany przewodnictwa elektrolitycznego przemytych osadów	66
8.1. Metodyka analityczna	66
8.2. Wyniki badań	66
8.3. Analiza wyników badań	68
8.4. Wnioski	68

9. Badania nad wpływem procesu przemycania na stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przemitych osadów	
9.1. Wyprowadzenie teoretycznych zależności stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej od metody przemycania	
9.1.1. Przemycanie periodyczne	69
9.1.2. Przemycanie ciągłe	71
9.2. Metodyka analityczna	74
9.3. Wyniki badań	75
9.4. Statystyczna analiza wyników badań	77
9.5. Analiza porównawcza zużycia wody w przemycaniu periodycznym i ciągłym	80
9.6. Teoretyczna analiza zmian stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przemitych osadów przy założeniu stosowania zmodyfikowanej metody przemycania	
9.6.1. Przemycanie periodyczne	84
9.6.2. Przemycanie ciągłe	95
10. Analiza możliwości zastosowania przemitych osadów w przemyśle ceramicznym	99
11. Podsumowanie i wnioski	103
Bibliografia	109

1. PRZEDMIOT, CEL I ZAKRES PRACY

Przedmiotem pracy są badania nad wpływem procesu przemywania na możliwość wtórnego wykorzystania poneutralizacyjnych osadów wodorotlenków metali.

Celem pracy była kompleksowa ocena metody przemywania w zastosowaniu do osadów przemysłowych z zawartością metali na bazie laboratoryjnych badań procesu w układzie periodycznym i ciągłym przeciwprądowym.

Zakresem pracy objęto następujące zagadnienia:

1. wpływ odczynu wytrącania i czasu starzenia osadów na ich własności filtracyjne
2. wpływ warunków prowadzenia procesu /metoda, stosunek i stopień przemywania/ oraz czasu starzenia osadu na przebieg sedymentacji, zmianę parametrów filtracyjnych osadów oraz zmianę przewodnictwa elektrolitycznego i stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej
3. określenie funkcji przebiegu krzywych sedymentacji przemitych osadów wodorotlenków metali
4. określenie teoretycznych zależności stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadów przemitych wg. metody Gentera i metodą zmodyfikowaną
5. statystyczna analiza wyników badań nad zmianą stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej
6. analiza porównawcza zużycia wody w przemywaniu periodycznym i ciągłym przy założeniu takiego samego efektu procesu
7. możliwość wtórnego wykorzystania badanych osadów jako surowców do syntezy barwników w przemyśle ceramicznym.

2. ANALIZA PIŚMIENNICTWA DOTYCZĄCEGO OSADÓW Z ZAWARTOŚCIĄ ZWIĄZKÓW METALI

2.1. Składowanie i unieszkodliwianie

W Polsce działa ponad tysiąc galwanizerni przemysłowych, kilkanaście dużych garbarni i innych zakładów, w których powstają ścieki z zawartością rozpuszczonych związków metali, często w dużych stężeniach. Technologia oczyszczania tego rodzaju ścieków, o ile jest w ogóle stosowana, sprowadza się do wytrącania związków metali najczęściej w formie wodorotlenków i odwodnienia mechanicznego. Tak otrzymana mieszanina różnych związków metali, zanieczyszczona różnymi substancjami mineralnymi /siarczany, chlorki, tlenek wapnia, ług sodowy, zanieczyszczenia mechaniczne/ nie nadaje się praktycznie do jakiegokolwiek wykorzystania gospodarczego. Piśmiennictwo z połowy lat 70-tych podaje [1] , że tylko w samych galwanizerniach powstało ponad 8000 ton suchej masy osadów związków metali /chromu, miedzi, żelaza, niklu, kadmu, cynku, srebra i innych/ o uwodnieniu 75 - 98 %, co stanowiło około 400000 ton osadów uwodnionych.

Nawet najsprawniejsze metody odwadniania osadów nie rozwiązują całkowicie problemu ich składowania, nie likwidują niebezpieczeństwa ponownego rozpuszczania znajdujących się w nich metali, zwłaszcza pod wpływem innych składowanych odpadów [2] . Stosowane do tej pory wywożenie osadów na wysypiska miejskie, czy wykorzystywanie do tego celu starych wyrobisk kopalnianych są coraz bardziej ograniczone i stanowią tylko częściowe rozwiązanie tego problemu. Nabiera więc coraz większego znaczenia sprawa zabezpieczenia środowiska przed szkodliwym wpływem osadów poneutralizacyjnych.

Jedną z proponowanych metod unieszkodliwiania osadów jest prażenie ich w temperaturze $1100 - 1200^{\circ}\text{C}$ w celu przeprowadzenia metali zawartych w osadach w postać całkowicie nierozpuszczalną i niewymywalną wodą [2, 3, 4]. Jedną z najistotniejszych przy tym sprawą jest przeciwdziałanie utlenianiu $\text{Cr}/\text{OH}/_3$, który w temperaturze powyżej 200°C , w obecności metali alkalicznych łatwo przechodzi w postać rozpuszczalną w wodzie.

Inne rozwiązanie polega na chemicznym wiązaniu i utwardzaniu osadów z różnymi materiałami na przykład z: cementami, popiołami lotnymi, krzemianami lub produktami organicznymi, jak np. asfalt, smoły, związki epoksydowe i inne materiały wiążące [5, 6].

Harigaya i Tadashi [7] opracowali metodę polegającą na łączeniu wytrąconych osadów z węglem kamiennym i krzemianami, a następnie spalaniu w piecach elektrycznych w temperaturze powyżej 800°C , uzyskując w tym procesie porowate bloki odporne na wymywanie z nich wodą związków metali.

Ostatnio, zwłaszcza w Stanach Zjednoczonych istnieją tendencje do składowania osadów częściowo odwodnionych, bez specjalnego zabezpieczenia, na wydzielonych składowiskach terenowych wyposażonych jedynie w prostą kontrolę wycieku [6, 8]. Zagadnienie to wiąże się z koncepcją tzw. centralnych rejonowych stacji unieszkodliwiania i przerobu odpadów przemysłowych [4].

Nietrudno zauważyć, że w składowanych osadach bezpowrotnie są tracone potencjalne surowce wtórne. Istnieją jednak takie technologie produkcji przemysłowej, które umożliwiają rozdzielanie strumieni ścieków zawierających jeden tylko związek metalu lub taką ich mieszaninę, z której łatwo i tanio udaje

się wydzielić związki poszczególnych metali. Wykonane w tym zakresie liczne prace technologiczne, także w Polsce, świadczą o istniejących możliwościach odzysku związków cennych metali z osadów i ich dalszego wykorzystania.

2.2. Odzysk związków metali ze ścieków a możliwość ich wtórnego wykorzystania

W technice oczyszczania ścieków, zwłaszcza pogalwanicznych, stosuje się m.in. następujące metody unieszkodliwiania ścieków z odzyskiem związków metali i metali:

- wytrącanie osadów metalicznych /metoda FKJA - reakcja z HCHO , metoda boranowa i inne np.: wypieranie glinem, cynkiem ze związków kompleksowych/ [9, 10]
 - wytrącanie w postaci wodorotlenków, węglanów bądź siarczków za pomocą NaOH , Na_2CO_3 , Ca(OH)_2 , Na_2S , FeS [4, 6, 8]
 - procesy elektrochemicznego odkładania metali [4, 6, 11, 12]
- Powyższe procesy są często wspomagane przez procesy koncentracji bądź selektywizacji poszczególnych związków metali metodami odwróconej osmozy [4, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20] , wymiany jonowej [6, 15, 21, 22] , elektrodializy [4, 15, 16] elektrolizy [4, 13, 15] , odparowania [13, 15] , ekstrakcji selektywnej /np. EDTA/ [6, 15, 23] .

Na przeszkodzie natychmiastowemu odzyskowi związków metali i metali uzyskiwanych z roztworów metodą wytrącania stoją właściwości fizyko-chemiczne uzyskanych tą metodą osadów. Są to głównie: duże stężenia w wodzie zawartej w osadach związków rozpuszczonych /mogą tu występować zwłaszcza siarczany chlorki, azotany, wodorotlenki, węglany, związki organiczne

takie jak HCHO czy alkohole/ oraz wysokie uwodnienie osadów /powyżej 96 %/ [24] . Z tych względów nawet monometaliczne osady, aby mogły stanowić wyjściowy surowiec wtórny o znacznej wartości użytkowej wymagają usunięcia tych zanieczyszczeń rozpuszczonych, które mogą dyskwalifikować jego wykorzystanie. Ponadto duże uwodnienie osadów stanowi barierę transportową i technologiczną w dalszym ich wykorzystaniu. Celowym się wydało sprawdzenie możliwości zastosowania procesów przemysłu, zagęszczania i odwadniania mechanicznego, względnie suszenia w celu uzyskania związków metali lub metali o pożądanym cechach użytkowych.

Odzyskane metodami przemysłu, zagęszczania i odwadniania osady mogą stanowić surowiec do wielu technologii [25, zał. Nr 2]

I tak np.:

- osady metaliczne np.: Ag , Cu uzyskane ze stężonych kąpielii galwanicznych stanowią produkt do dalszego przerobu hutniczego
- osady $\text{Ni}/\text{OH}/_2$ lub NiCO_3 stanowią pigmenty wykorzystywane w przemyśle ceramicznym, bądź mogą być zastosowane jako produkty wyjściowe do tworzenia soli niklu
- osady $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ są pigmentami używanymi w budownictwie i przemyśle ceramicznym
- osad $\text{Co}/\text{OH}/_2$ jest wykorzystywany do produkcji farb /błękit Thénarda, smalta/ i lakierów w przemyśle szklarskim i ceramicznym
- osady $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ są surowcami do syntezy pigmentów nieorganicznych /zieleni i żółcień chromowe/ stosowanych do wyrobu trwałych farb artystycznych i drukarskich, lakierów, polew ceramicznych do barwienia szkła, lakierów olejowych, nitrocelulozowych oraz emalii, jak również są wykorzystywane do

wyrobów ogniotrwałych,

- osady $Zn(OH)_2$, ZnO stanowią pigment do produkcji farb, a także są stosowane w ceramice
- osady $Al(OH)_3$ są między innymi produktem wyjściowym dla przemysłu ceramicznego i farmaceutycznego, a także do produkcji farb ogniotrwałych.

Każdy z wyżej wymienionych osadów, zależnie od celu wykorzystania, musi spełniać inne wymagania pod względem składu chemicznego zanieczyszczeń. Większość osadów nie może zawierać związków wapnia, limitowana na niskim poziomie jest zawartość sodu i potasu, chlorków i siarczanów, związków organicznych /tłuszcze białka/. Dyskwalifikują osady domieszki innych metali, zmieniające barwę lub właściwości osadów ważne dla obróbki termicznej w ceramice. Wynika stąd, że w wielu przypadkach uzyskanie ze ścieków przemysłowych osadu stanowiącego dużą wartość użytkową jest trudne. Wymaga to bowiem zagwarantowania niezbędnych warunków technologicznych w procesie produkcyjnym, gdzie dane ścieki powstają oraz optymalnych warunków w procesie wytrącania i przeróbki tych osadów.

2.3. Wytrącanie osadów metali ze ścieków

Wytrącanie metali, na ogół w postaci trudnorozpuszczalnych wodorotlenków, zachodzi podczas neutralizacji ścieków. Na efekt procesu wpływa szereg czynników jak: odczyn roztworu, iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku, skład i stężenie ścieków, rodzaj reagentu użytego do neutralizacji, czas reakcji, obecność różnych anionów, sposób dodawania reagentu, sposób i szybkość mieszania itp. Powyżej określonych wartości pH uzyskane formy

wodorotlenków są nierozpuszczalne, jednak obserwuje się różne struktury tych osadów - obok osadów krystalicznych występują także osady koloidalne. Thomas i Thies [26] wykazali, że np. wodorotlenek chromu $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{s}/$ może tworzyć stabilną zawiesinę koloidalną, podobną strukturę uzyskują także świeżowytrącone osady wodorotlenku żelazowego [27]. W procesie tworzenia się osadów koloidalnych cząsteczki trudnorozpuszczalnych substancji łączą się w aglomeraty. Utworzone cząstki wykazują jednoimienne ładunki elektryczne, które odpychając się wzajemnie tworzą zol. Pod wpływem odpowiedniego elektrolitu ładunki cząstek koloidalnych zostają zobojętnione i następuje koagulacja zolu w żel, czyli wytrącanie się osadu koloidalnego odpowiedniego do odsączania, odwirowania i przemycia. Jeśli osad koloidalny przemywać wodą, a nie roztworem elektrolitu może nastąpić proces peptyzacji - przechodzenia żelu w zol. Odsączony żel peptyzując przechodzi częściowo przez sączek jako zol do przesączu.

Ostatecznie strącanie metalu według Thomas'a i Thies'a [26] zachodzi przez koagulację /neutralizację ładunków/ i jest zależne zarówno od anionów jak i kationów innych metali zawartych w roztworze. Neutralizacja może zajść przez adsorpcję przeciwjonów lub przez takie dopasowanie odczynu wyrażonego przez pH, aby potencjał elektrokinetyczny był równy 0. Przy wartościach pH, przy których zeta potencjał jest mniejszy od 0 koloidy będą naładowane dodatnio $[\text{Me}(\text{OH})_x^+]$, dla wartości pH, przy których zeta - potencjał jest większy od 0 koloidy będą naładowane ujemnie $[\text{Me}(\text{OH})_x^-]$. Także Stumm i Morgan [27] zajmując się w swoich badaniach chemią żelaza i glinu stwierdzili, że wodorotlenki tych metali tworzą różne struktury: obojętne

nierozpuszczalne formy Me/OH/^0_y / i różne formy z ładunkiem Me/OH/^+_x i Me/OH/^-_z /. Obserwowali także pośrednie postacie polimeryczne.

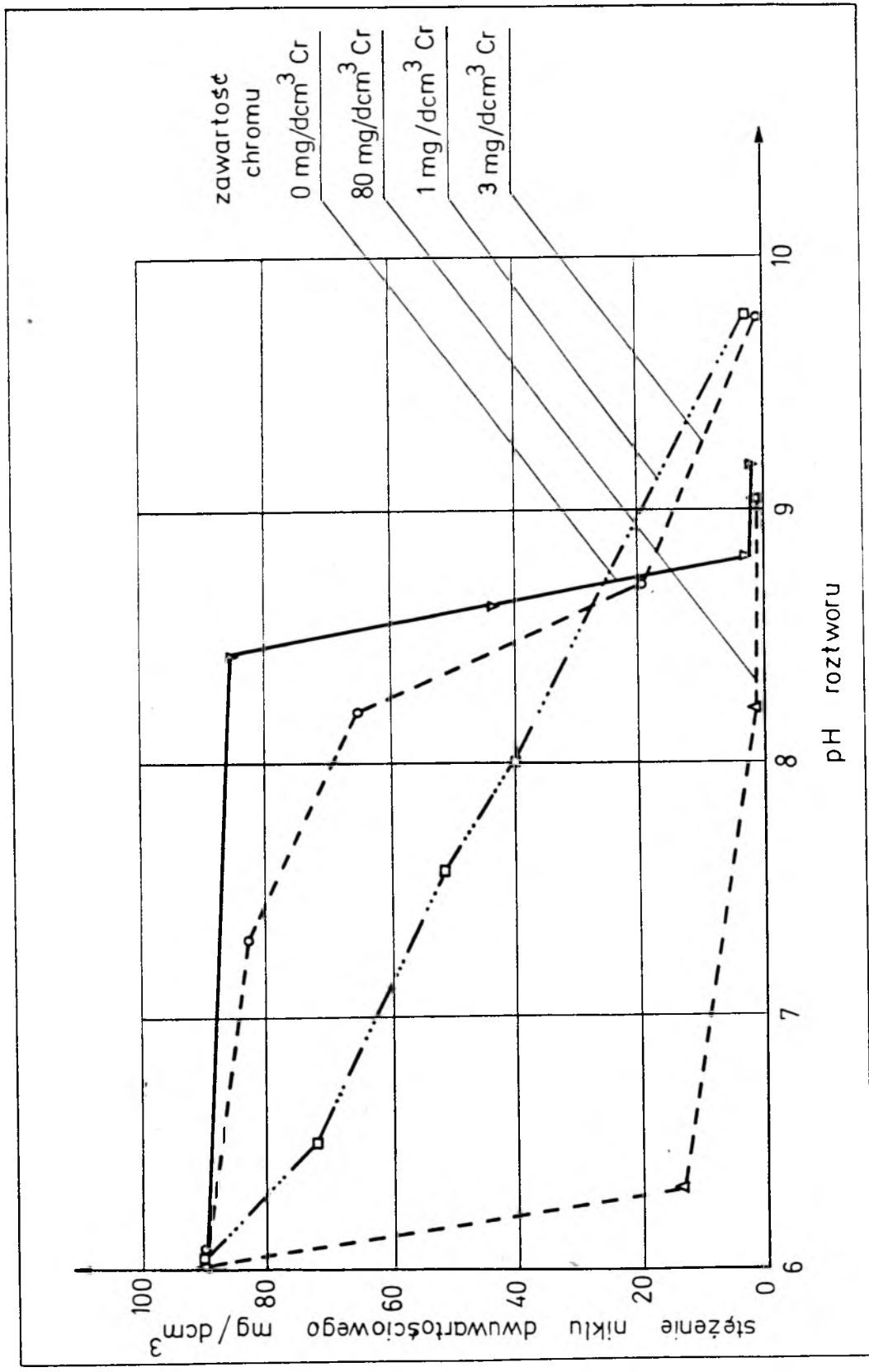
W przypadku, kiedy w roztworze znajduje się mieszanina kationów np. dwóch metali, pH, przy którym oba metale będą się wytrącać będzie znajdować się pomiędzy wartościami pH wytrącania charakterystycznymi dla każdego z nich osobno [26] . Przykładowo Rys. 2.1. [26] przedstawia wpływ różnej zawartości chromu na efekt wytrącania niklu. Wraz ze wzrostem zawartości chromu w roztworze spada wartość pH, przy którym następuje wytrącanie niklu. Redukcja koncentracji niklu w cieczy nadosadowej sugeruje, że nikiel jako Ni/OH/_2 jest strącany wraz z wodorotlenkiem chromu.

Thomas i Thies [26] sugerują więc, że obecność kationowych zanieczyszczeń w kłaczkach wodorotlenków metali powoduje zmianę zakresu odczynu wytrącania.

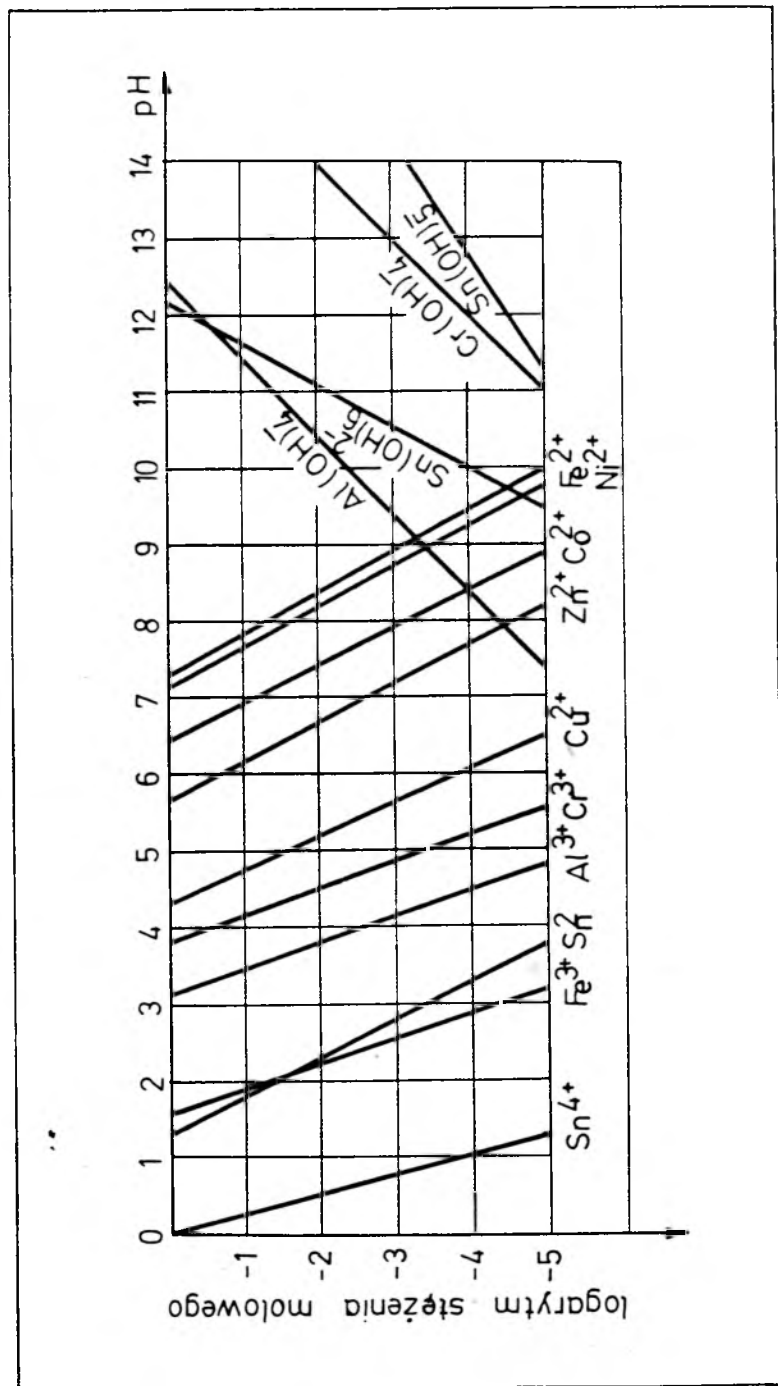
Dla roztworów mieszaniny metali oczekiwać należy, że wartość pH wytrącania zależęć będzie od względnego składu kationów. Przykładowo, jeśli głównymi składnikami ścieków będą nikiel i kadm występujące w obecności chromu efektywne usunięcie metali będzie wymagało zagwarantowania wyższego odczynu. W przypadku, gdyby w mieszaninie dominował chrom, odczyn, przy którym nastąpiłoby całkowite wytrącenie metali byłby dużo niższy.

Dlatego też w praktyce efekt wytrącania wodorotlenków metali, wyrażony pozostałą ilością metalu w ściekach oczyszczonych, najczęściej nie pokrywa się z wartościami wynikającymi z ich iloczynów rozpuszczalności, ani też nie odpowiada zakresom pH określonym dla roztworów czystych, zawierających pojedyncze

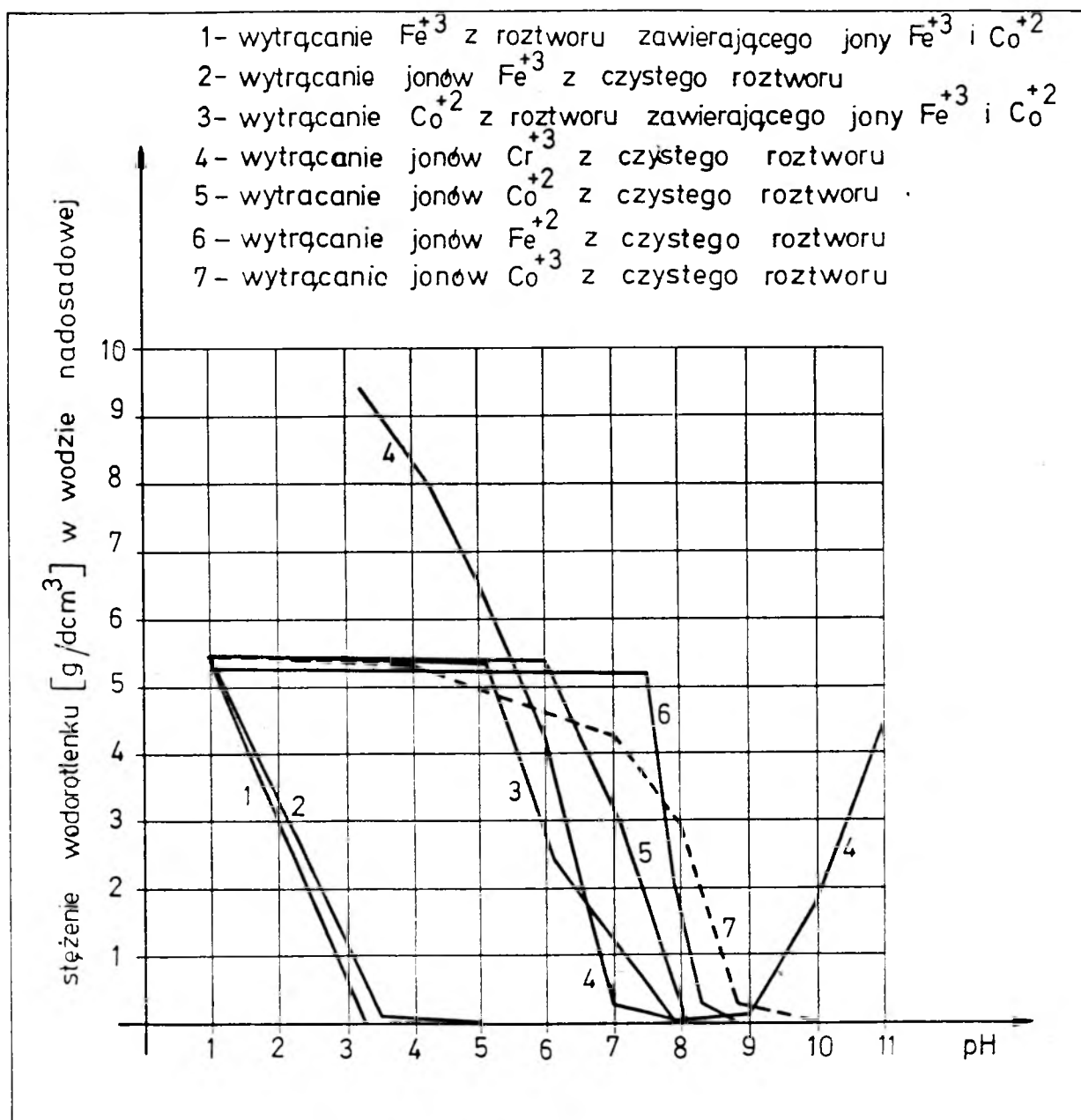
Rys. 2.1. Wpływ zawartości chromu na efekt wytrącania niklu
(oznaczenia w wodzie nadosadowej po 1 godz sedymentacji) [10]



Rys. 2.2. Logarytmiczny wykres strącania wodorotlenków metali
w zależności od pH [28]



Rys. 2.3. Orientacyjny przebieg wytrącania ze ścieków osadów: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wodorotlenkiem sodowym



metale. Na rys. 2.2. przedstawiono logarytmiczny wykres strącania czystych chemicznie wodorotlenków metali w zależności od pH [28]. Dla porównania na rys. 2.3. przedstawiono krzywe wytrącania wodorotlenków $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ i $\text{Co}/\text{OH}/_2$ roztworem wodorotlenku sodowego w warunkach zbliżonych do tych, w jakich przeprowadza się proces neutralizacji ścieków [3, 29]. Zakresy odczynu określone pomiarem pH najkorzystniejsze z punktu widzenia strącania ilościowego wynoszą odpowiednio dla $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ między 3,5 a 5,0, dla $\text{Co}/\text{OH}/_2$ między 8,0 a 9,0, dla $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ w granicach 7,5 a 9,0.

Na efekt wytrącania metali ze ścieków wpływa w dużym stopniu początkowe ich stężenie. Reszkowe stężenie metali w roztworze po neutralizacji na ogół zwiększa się ze wzrostem ich stężenia początkowego. Podobnie działa wzrost zasolenia ścieków, np. zwiększające się stężenie chlorków [4]. Na ogół przy neutralizacji roztworu o większym stężeniu wymagane jest przy wytrącaniu większe pH.

Wodorotlenki metali wytrącane podczas neutralizacji ścieków usuwane są następnie najczęściej na drodze sedymentacji. Całkowity stopień usunięcia metali ze ścieków zależy więc zarówno od stopnia ich wytrącenia z roztworu, jak i przebiegu sedymentacji wytrąconego osadu. Zaś na szybkość i efekt sedymentacji osadu wpływają warunki, w których prowadzi się wytrącanie, np. sposób dodawania środka neutralizującego, szybkość i sposób mieszania.

Warunkami sprzyjającymi powstawaniu osadów dobrze opadających jest między innymi mały nadmiar czynnika wytrącającego i powolne jego dodawanie, duże rozcieńczenie roztworu, odpowiednie mieszanie i podwyższona temperatura [2]. Odgrywają tu rolę również

procesy wtórne zachodzące w zatrzymanym osadzie, które mogą doprowadzać np. do wzrostu lub obniżenia rozpuszczalności wytrąconych wodorotlenków. Stwierdzono spadek rozpuszczalności wytrąconych wodorotlenków metali wraz ze wzrostem czasu starzenia się osadów. Jest to zjawisko szczególnie zauważalne w środowisku $\text{pH} \sim 7$ [4] .

Wzrost odczynu ścieków polepsza na ogół szybkość opadania zawartych w nich wodorotlenków. W praktyce w celu dobrego oczyszczenia ścieków sedymentacja osadu powinna trwać co najmniej 4 godziny. Niektóre wodorotlenki bowiem opadają bardzo wolno. Szczególnie źle sedymentują zawiesiny $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

W tablicy 2.1. podano teoretyczne /stechiometryczne/ zużycie różnych reagentów stosowanych do neutralizacji ścieków przy wytrącaniu metali najczęściej występujących w ściekach pogalwanicznych. Ilości zużywane praktycznie są o około 10 - 20 % większe. Należy jednak podkreślić, że spośród pokazanych tu związków neutralizujących ścieki, jedynie NaOH może być zastosowany, jeśli wytrącone metale mają być w przyszłości wykorzystane jako surowiec wtórny /punkt 2.2./.

2.4. Sedymentacja wodorotlenków metali

Sedymentacja wodorotlenków metali zachodzi z różną prędkością w zależności od ich charakteru. Dokładne określenie czasu sedymentacji jest możliwe przy założeniu znajomości praw rządzących jej przebiegiem. Zależności te są ciągle badane. Opracowano krzywe określające zmianę objętości wody nadosadowej w czasie t sedymentacji określone funkcją [30] :

$$V_t = V_s (1 - e^{-kt}) \quad (2.1.)$$

gdzie:

V_t - objętość wody nadosadowej po czasie t sedymentacji osadu, dm^3

V_s - objętość wody nadosadowej po zakończonej sedymentacji, dm^3

k - szybkość reakcji, d^{-1}

t - czas sedymentacji, d

Za pomocą równania 2.1. można obliczyć po jakim czasie wodorotlenek metalu sedymentuje osiągając określoną objętość wody nadosadowej, zakładając znajomość stałej czasowej uzyskanej poprzez badania. Przykładowo, jeśli założyć, że $V_t = 0,9 V_s$ teoretyczny czas po jakim spełniona będzie ta zależność wynosi:

$$t = - \frac{1}{k} \ln \left(\frac{V_s - V_t}{V_s} \right) = - \frac{1}{k} \ln \left(\frac{0,1 V_s}{V_s} \right) = - \frac{1}{k} \ln 0,1$$

Doświadczalna weryfikacja procesu sedymentacji wodorotlenków metali wykazuje jednak, że krzywe wykreślone na podstawie wyników badań mają nieco inny przebieg i mogą być określone funkcją zwaną równaniem Volterry [30], która w następującej postaci logarytmicznej daje prostą:

$$y' = \frac{1}{1 + e^{-a \cdot (t-T)}} \quad (2.2.)$$

gdzie:

$$y' = \ln \frac{y}{1-y} \text{ przy założeniu, że } y = \frac{V_t}{V_s}$$

V_t - objętość wody nadosadowej po czasie t

V_s - objętość wody nadosadowej po zakończonej sedymentacji

T - czas, po którym $V_t = 0,5 V_s$

a - współczynnik kierunkowy prostej

Według Volterry objętość wody nadosadowej $V_t = 0,9 V_s$ będzie osiągnięta po czasie $t = \frac{1}{a} \ln \frac{0,9}{1 - 0,9} + T$ /wg. zależności

2.2./.

2.5. Starzenie osadów wodorotlenków metali

Wytrącaniu osadów towarzyszą zjawiska wtórne, które mogą mieć istotny wpływ na wykorzystanie tego procesu do wydzielania osadów ze ścieków. Do zjawisk takich między innymi należy starzenie osadu.

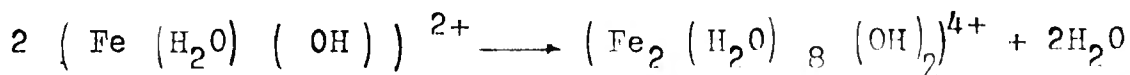
Proces starzenia osadu polega na przechodzeniu osadu drobnokrystalicznego w osad o większych kryształach podczas dłuższego pozostawania osadu w styczności z roztworem macierzystym. Proces przebiega szybciej, gdy roztwór z zawiesiny jest podgrzewany. Mechanizm starzenia osadu można wytłumaczyć w następujący sposób [28] : Szybkość rozpuszczania się kryształów jest większa na krawędziach i narożach niż na ściankach, stąd kryształy mniejsze, mające stosunek naroży i krawędzi do ścian większy niż kryształy większe, wykazują większą rozpuszczalność niż kryształy duże. Jeżeli zatem w tym samym roztworze macierzystym istnieją obok siebie kryształy mniejsze i większe to wskutek tej różnicy rozpuszczalności kryształy mniejsze ulegają z czasem rozpuszczeniu, a ich kosztem wzrastają kryształy większe. Większa część kryształów większych wynika z mniejszego prawdopodobieństwa przypadkowego wbudowania obcego jonu w narastający kryształ w toku powolnego narastania dużych kryształów w procesie rekrystalizacji - starzenia, niż w toku szybkiego tworzenia się dużej liczby małych kryształów w środo-

wisku o dużym stopniu przesylenia. W celu starzenia osady wodorotlenków metali pozostawia się w naczyniu, w którym zostały strącone, przez kilka dni do kilku tygodni.

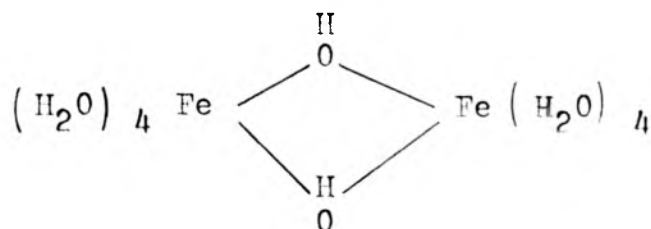
Kilku autorów [31, 32] wykazało, że starzenie może wpływać na własności osadów chemicznych. Według Calkins'a [31] w osadach chemicznych procentowa zawartość części stałych w wodzie wzrasta powyżej kilku tygodni. Calkins wykazał również, że koncentracja suchej masy w placku filtracyjnym i opór właściwy filtracji wzrastają wraz z czasem dojrzewania osadu. Szereg wartości oporu właściwego filtracji dla badanych przez niego czystych osadów chemicznych wzrosło nawet 2,5-krotnie w stosunku do osadów świeżowytrąconych.

Według Luttrell'a [33] istnieje związek pomiędzy ściśłością osadów chemicznych, a czasem ich dojrzewania. Wykazał, że świeże chemiczne osady ściekowe są bardziej hydrofilowe niż osady starsze.

Stumm i Morgan [32] opisali proces polimeryzacji kompleksowych wodorotlenków żelaza w teakcie ich starzenia. Opisuje to zjawisko reakcja:

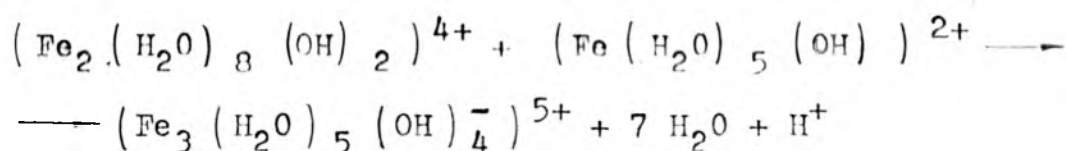


W roztworach żelaza Fe^{III} , o koncentracji wyższej niż 10^{-4} M obserwuje się stabilność jonów dimerycznych. Dwa jony metalu są prawdopodobnie łączone dwoma mostkami wodorotlenowymi:



Dojrzałe roztwory wg. Strumma i Morgana mogą podlegać dalszym reakcjom hydrolitycznym osiągając wyższe związki wodorotlenowe,

które następnie mogą formować więcej mostków wodorotlenowych. Np.



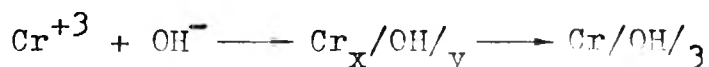
Kiedy poprzez koordynację z grupą wodorotlenową zmniejsza się ładunek żelaza trójwartościowego, zmniejsza się odpychanie pomiędzy tymi jonami i wzrasta tendencja do polimeryzacji.

Powstają koloidalne polimery wodorotlenowe i ostatecznie formują się nierozpuszczalne uwodnione tlenki żelaza.

Ci sami autorzy wykazali [27], że reakcje starzenia przebiegają szybciej w roztworach o większej koncentracji wodorotlenków, a także przy podwyższonych temperaturach.

Według Feitknecht'a i Schindlera [34] osady świeże, wytrącone przy niższych wartościach pH mają tendencję do tworzenia wodorotlenków monomerycznych, w przeciwieństwie do osadów starych, które tworzą struktury polimeryczne.

Dla osadu chromowego proces dojrzewania może być zilustrowany poprzez następującą zależność:



Pośredni produkt tej reakcji $\text{Cr}_x/\text{OH}/_y$ może zawierać zarówno jednocząsteczkowe kompleksy CrOH^{+2} , $\text{Cr}/\text{OH}/_2^{+}$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_4^{-}$ jak kompleksy wielocząsteczkowe $\text{Cr}_6\text{OH}_{12}^{+6}$ i $\text{Cr}_{12}\text{OH}_{30}^{+6}$ [34].

Przy wysokich wartościach pH wytrącania, kiedy roztwór przesycony jest jonami wodorotlenowymi zmniejsza się krystalizacja. Stwierdzono także, że świeże osady są amorficzne lub krystaliczne z nieuporządkowaną siecią krystaliczną, podczas gdy osady dojrziałe mają znacznie bardziej uporządkowane kryształy.

Dojrzewanie okazuje się więc być procesem formowania polimerów wodorotlenków metali, co w efekcie prowadzi do uporządkowania

cząstek w kryształy.

3. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH OSADÓW

Badania przeprowadzono na osadach poprodukcyjnych wodorotlenków żelaza, kobaltu i chromu: $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$, $\text{Cr}/\text{OH}/_3$. Wybór osadów nie był przypadkowy. Badania na $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ i $\text{Co}/\text{OH}/_2$ były wynikiem świadomego doboru ścieków, zawierających w swoim składzie równocześnie jony dwóch różnych metali. Chciano tym samym sprawdzić, czy możliwe jest odzyskanie wartościowych surowców wtórnych, unikając zjawiska współstrącania /obu metali zawartych w roztworze/ wobec znacznych różnic zakresu odczynu ich wytrącania. Założono przy tym, że badania na wodorotlenku żelazowym, w aspekcie wtórnego wykorzystania, mogą mieć znaczenie jedynie teoretyczne /niska cena rynkowa czystej substancji/, niemniej zjawiska w nim zachodzące w procesie przemysławania mogą być reprezentatywne dla większej ilości wodorotlenków metali. Wybór osadu chromowego wynikał z uwzględnienia ogromnego zapotrzebowania w kraju na tego rodzaju surowiec /podobnie jak $\text{Co}/\text{OH}/_2$ / sprowadzany dotąd dla potrzeb wielu technologii przemysłu krajowego głównie z zagranicy. Nie był obojętny także fakt, że przy tak szerokim zastosowaniu wymienionych związków znaczne ich ilości stanowiące potencjalny substrat surowców wtórnych są bezpowrotnie tracone wraz ze ściekami poprodukcyjnymi.

3.1. Źródło powstawania badanych osadów

Wodorotlenki $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ i $\text{Co}/\text{OH}/_2$ wytrącano 50 % ługiem sodowym ze stężonych roztworów poprodukcyjnych zawierających w swoim skła-

dzie znaczne stężenie chlorku żelazowego $/4 \text{ g FeCl}_2/\text{dm}^3/$ i chlorku kobaltowego $/3 \text{ g CoCl}_2/\text{dm}^3/$ w obecności stężonego roztworu kwasu solnego $/\text{do kilku procent wagowych HCl}/\text{dm}^3/$. Stężenie jonów wodorowych w ściekach wynosiło $\text{pH} = 1,0$.

Ścieki te powstawały w procesie rozpuszczania bryłek żelaza i kobaltu metalicznego w stężonym kwasie solnym w celu uwolnienia kryształów diamentu. Istotą technologii unieszkodliwiania tego rodzaju ścieków i odzysku związków metali była możliwość selektywnego wydzielenia osadów wodorotlenków tych metali wobec znacznej różnicy zakresu odczynu wytrącania.

Wodorotlenek $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ wytrącany był w zakresie $\text{pH} = 2,5 - 5,0$ $/\text{po uprzednim utlenieniu Fe}^{+2}$ do Fe^{+3} za pomocą $\text{H}_2\text{O}_2/$, osad wodorotlenku kobaltu $\text{Co}/\text{OH}/_2$ wytrącano w zakresie $\text{pH} = 7,5 - 9,0$. Ponieważ przy wytrącaniu osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ można było się spodziewać występowania zjawiska współstrącania osadu $\text{Co}/\text{OH}/_2$, podczas którego wodorotlenek $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ mógłby zatrzymywać jony Co^{+2} , podczas całego procesu w sposób ciągły kontrolowano stężenie jonów Co^{+2} w roztworze. Spadek stężenia jonów Co^{+2} następował po osiągnięciu $\text{pH} = 5,0$ $/\text{rys. 2.3.}/$.

Wodorotlenek $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ wytrącano 50 % ługiem sodowym przy odczynie w granicach $\text{pH} = 7,0 - 9,0$ ze ścieków garbarskich stanowiących zużyte kąpiele chromowe i ścieki powstałe podczas płukania w procesach technologicznych. Ścieki o odczynie $\text{pH} = 3,75$ zawierały $9800 \text{ mg Cr}^{+3}/\text{dm}^3$, $17040 \text{ mg Cl}^{-}/\text{dm}^3$, $7080 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ i $68160 \text{ mg}/\text{dm}^3$ substancji rozpuszczonych.

3.2. Badania własne nad wpływem odczynu wytrącania i czasu starzenia na własności filtracyjne osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$

Na podstawie wyników badań innych autorów dotyczących wpływu warunków wytrącania i czasu starzenia na własności czystych chemicznie osadów /p. 2.3. i 2.4./ wysunięto hipotezę, że wartość odczynu wytrącania i czas dojrzewania mogą mieć wpływ na własności filtracyjne osadów wodorotlenków metali wytrącanych ze ścieków. Jako parametry charakteryzujące własności filtracyjne przyjęto: stężenie suchej masy w placku filtracyjnym, opór właściwy filtracji i współczynnik ściśliwości.

3.2.1. Metodyka technologiczna

Doświadczenie prowadzono dla wszystkich badanych w pracy wodorotlenków. Osady wytrącano ze ścieków przy odczynie wyrażonym następującymi wartościami pH:

- osad $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ dla pH = 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0
- osad $\text{Co}/\text{OH}/_2$ dla pH = 7,5; 8,0; 8,5; 8,75; 9,0
- osad $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ dla pH = 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0.

Jako źródło jonów wodorotlenowych zastosowano 50 % ług sodowy. Wytrącanie przeprowadzono w temperaturze pokojowej w zlewkach o pojemności 5 dm^3 , wykorzystując mieszadło łopatkowe o prędkości 80 obr./min. Ścieki doprowadzano do założonej wartości pH, a następnie zawiesinę pozostawiano na okres 6 godzin.

Po tym czasie wobec cofania się wartości odczynu dodawano jeszcze roztworu NaOH do powtórneho uzyskania założonej wartości. Moment ten uznawano za koniec wytrącania i osad poddawano procesowi sedymentacji przez okres 1 doby. Następnie dekantowano

wodę nadosadową. W zagęszczonym osadzie oznaczano parametry filtracyjne 1 dzień, 8 dni i 21 dni po wytrąceniu, wykonując po 5 pomiarów każdego parametru w każdej próbce osadu.

3.2.2. Metodyka analityczna

3.2.2.1. Metodyka wyznaczania koncentracji s.m. w placku filtracyjnym

Zastosowano metodykę wg. PN-75/C-04616/01.

3.2.2.2. Metodyka badania oporu właściwego filtracji

Badania oporu właściwego filtracji prowadzono z zastosowaniem lejka Buchnera o średnicy 9 cm, miękkiej bibuły filtracyjnej Filtrak produkcji NRD /No 388 Ø 9 nach TGL 9935/, pompy podciśnieniowej i cylindra o objętości 250 cm³.

Każdorazowo filtrowano próbkę osadu o objętości 200 cm³ przy założonym ciśnieniu $0,5 \times 10^5$ N/m² rejestrując czas filtracji po każdym 10 cm³ filtratu zebranego w cylindrze.

Opór właściwy filtracji obliczano wg. równania Carmana - Coackleya [35]:

$$r = \frac{2bPA^2}{\mu c}$$

gdzie: r - opór właściwy filtracji, m/kg

b - tg kąta nachylenia wykresu $\frac{t}{V} = f/V$, s/m⁶

t - czas, s

V - objętość filtratu, m³

P - podciśnienie, N/m²

A - powierzchnia filtru, m²

μ - lepkość filtratu, $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$; przyjęto $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$
 $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$

c - ilość osadu w jednostce objętości filtratu, kg/m^3

$$c = \frac{1000}{\frac{c_p}{100 - c_p} - \frac{c_k}{100 - c_k}}$$

gdzie: c_p - uwodnienie osadu surowego, %

c_k - uwodnienie osadu po filtracji, %

Wyniki notowane w pracy są średnią arytmetyczną z co najmniej 5 pomiarów wykonanych wg. powyższej metodyki.

3.2.2.3. Metodyka badania współczynnika ściśliwości [35, 36]

Współczynnik ściśliwości jest określony r -niem Eckenfeldera [35]:

$$r = r_0 P^S$$

gdzie: r - opór właściwy filtracji

r_0 - stała reprezentująca opór właściwy placka osadu nieściśliwego

S - współczynnik ściśliwości placka

Współczynnik ściśliwości określany był za pomocą testu oporu właściwego filtracji. Prowadzono kilka prób badania oporu właściwego filtracji takiej samej próbki osadu przy różnych wysokościach próżni / $P_1 = 0,3$; $P_2 = 0,5$; $0,6$; $0,8$: $\times 10^5 \text{ N}/\text{m}^2$ /. Sporządzano wykres oporu właściwego filtracji w funkcji ciśnienia w logarytmicznym układzie współrzędnych. Współczynnik kierunkowy prostej $\lg r = f/\lg \Delta P$ / wyznaczał współczynnik ściśliwości osadu. Wyniki notowane w pracy są średnią arytmetyczną z co najmniej 3 pomiarów wykonanych wg. powyższej metodyki.

3.2.3. Wyniki badań

Wyniki badań przedstawiają rysunki 3.1. - 3.6. i tablica 3.1., w której zestawiono średnie wyniki z 5 pomiarów wykonanych dla każdego parametru. Rysunki 3.1., 3.3. i 3.5. pokazują wpływ starzenia osadu i odczynu wytrącania na wartości stężenia suchej masy w placku filtracyjnym, oporu właściwego filtracji i współczynnika ściśliwości odpowiednio dla osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$.

Rysunki 3.2., 3.4. i 3.6. obrazują przebieg zmian średnich wartości parametrów filtracyjnych osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ dla wszystkich badanych dni.

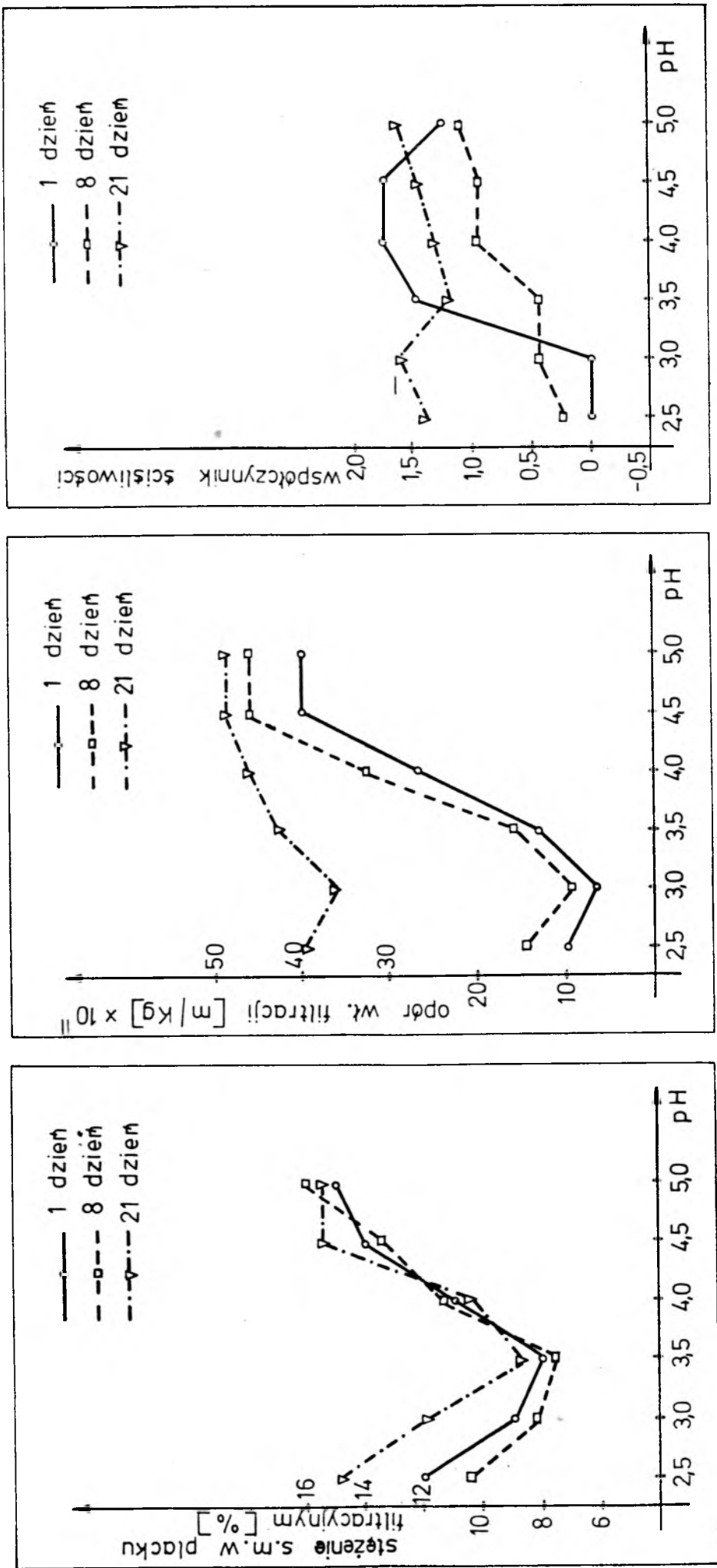
3.2.4. Analiza wyników badań

Uzyskane wyniki badań wskazują na różny przebieg zmian badanych parametrów dla poszczególnych osadów.

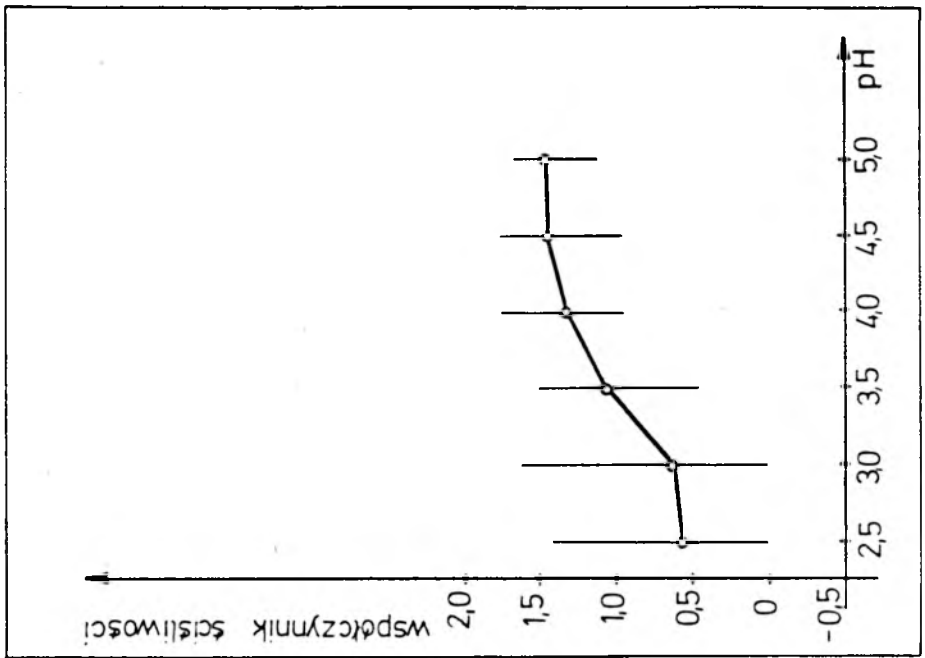
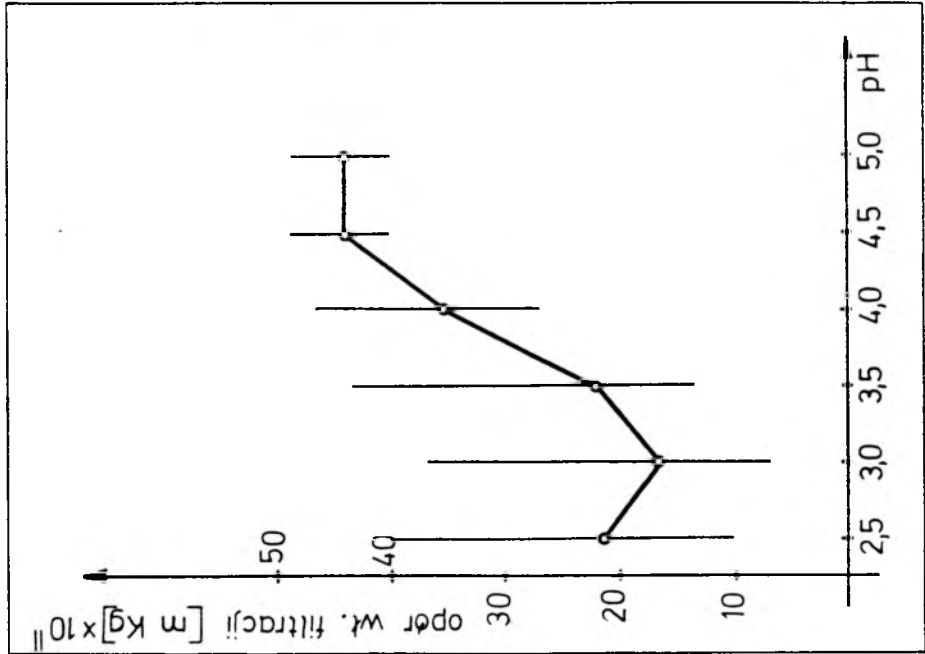
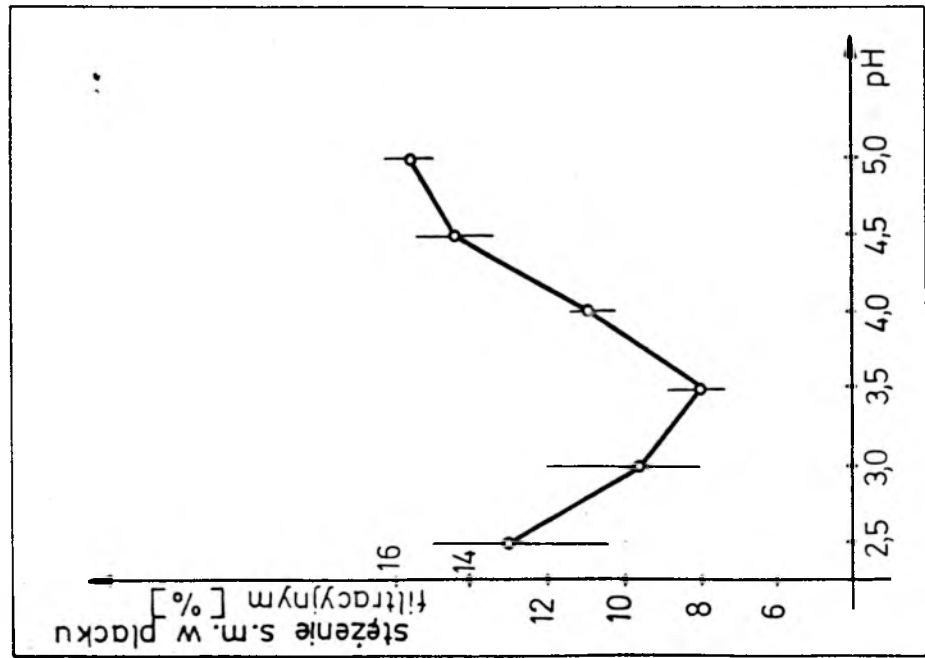
Dla osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ (rys. 3.1.) najniższe wartości stężenia s.m. w placku zaobserwowano dla wszystkich badanych dni przy $\text{pH} = 3,5$. W granicach $\text{pH} = 2,5 - 3,5$ wartość koncentracji s.m. spadała osiągając wartość minimalną dla $\text{pH} = 3,5$, a następnie rosła osiągając wartość maksymalną dla $\text{pH} = 4,5$ i $5,0$.

Dla oporu właściwego filtracji najniższą wartość notowano dla wszystkich badanych dni przy $\text{pH} = 3,0$. Powyżej tej wartości odczynu obserwowano tendencję zwykłą w osiąganych wartościach badanego parametru. Najwyższe wartości opór właściwy filtracji osiągał w przypadku osadu 21-dniowego, najniższe dla osadu - 1-dniowego, a zatem wzrost oporu właściwego następował wraz z czasem dojrzewania osadu. Dla $\text{pH} = 4,5$ i $5,0$ wartości oporu właściwego filtracji osadu 21-dniowego były identyczne.

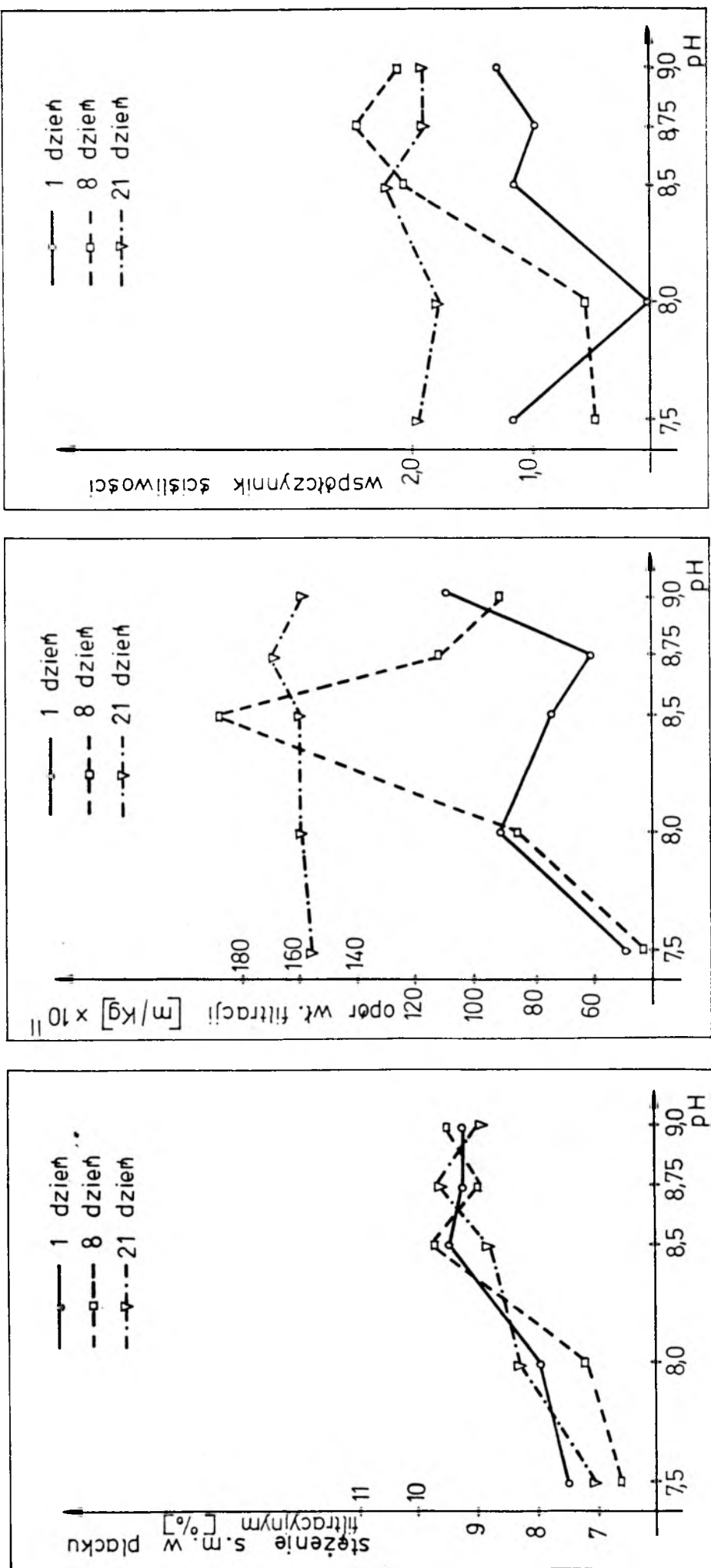
Rys. 3.1. Wpływ starzenia się osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na jego własności filtracyjne w funkcji pH wytrącania



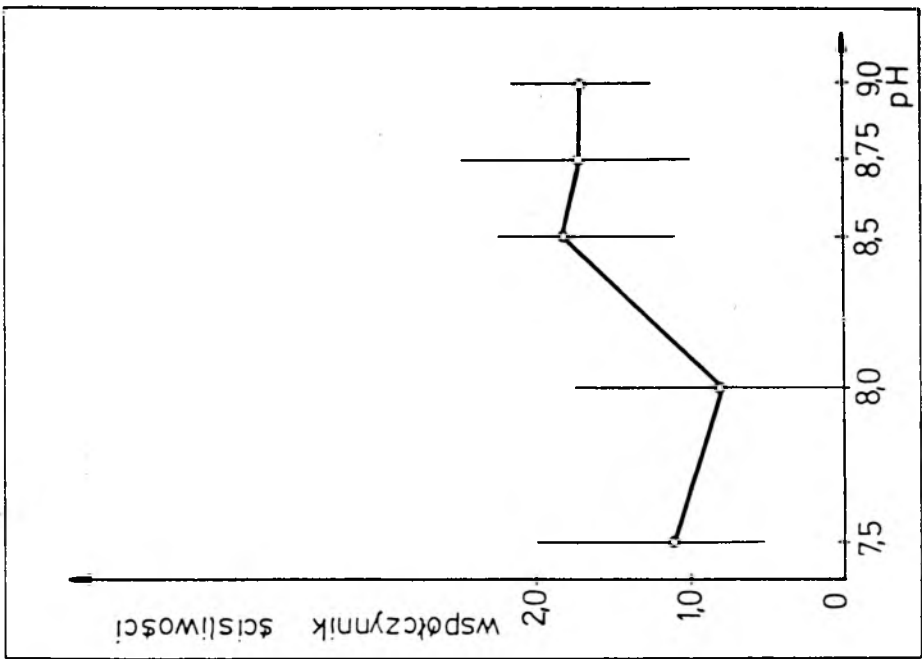
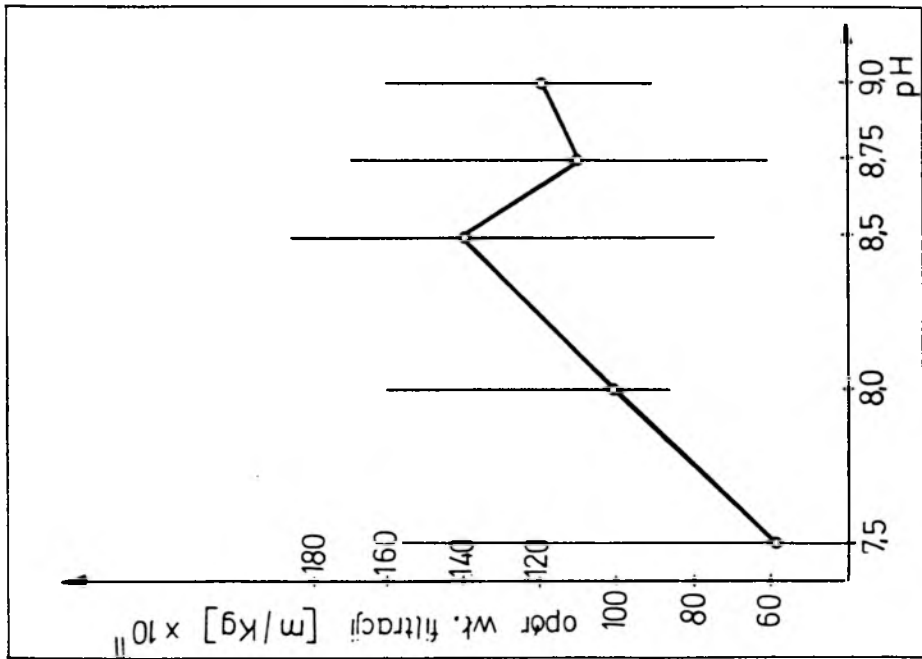
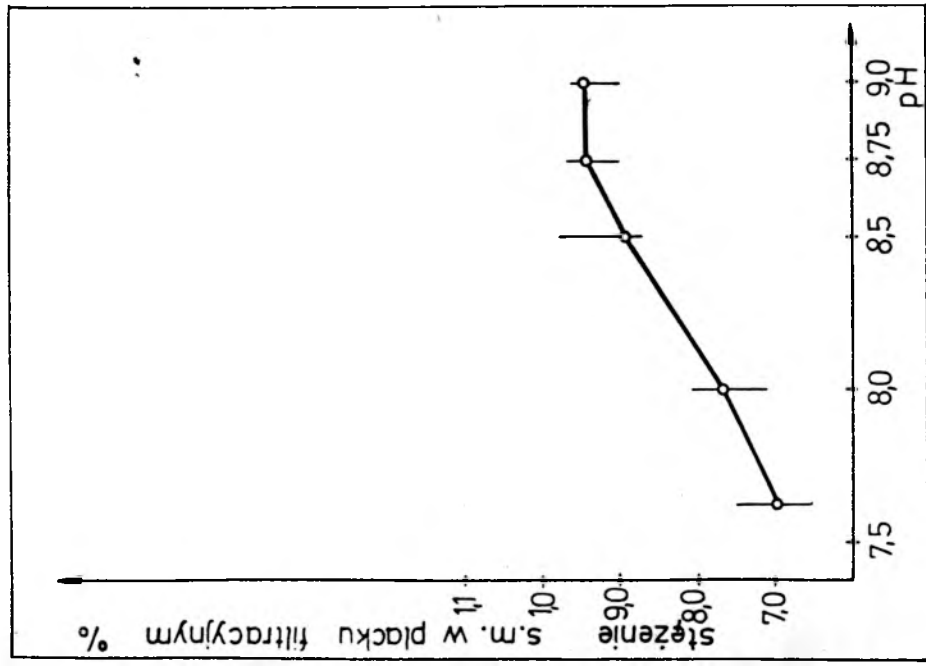
Rys. 3.2. Wpływ pH wytrącania osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na jego własności filtracyjne



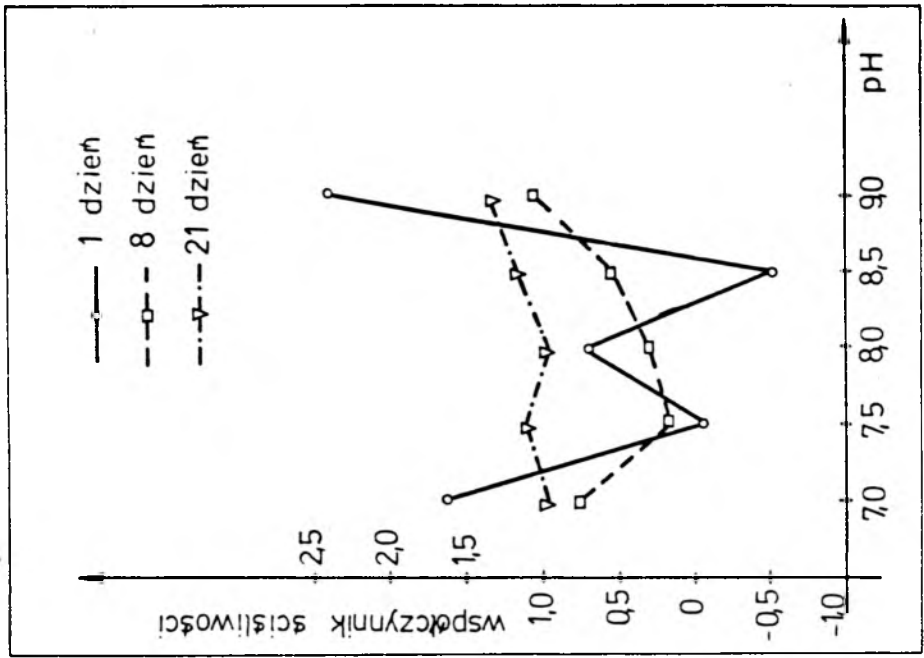
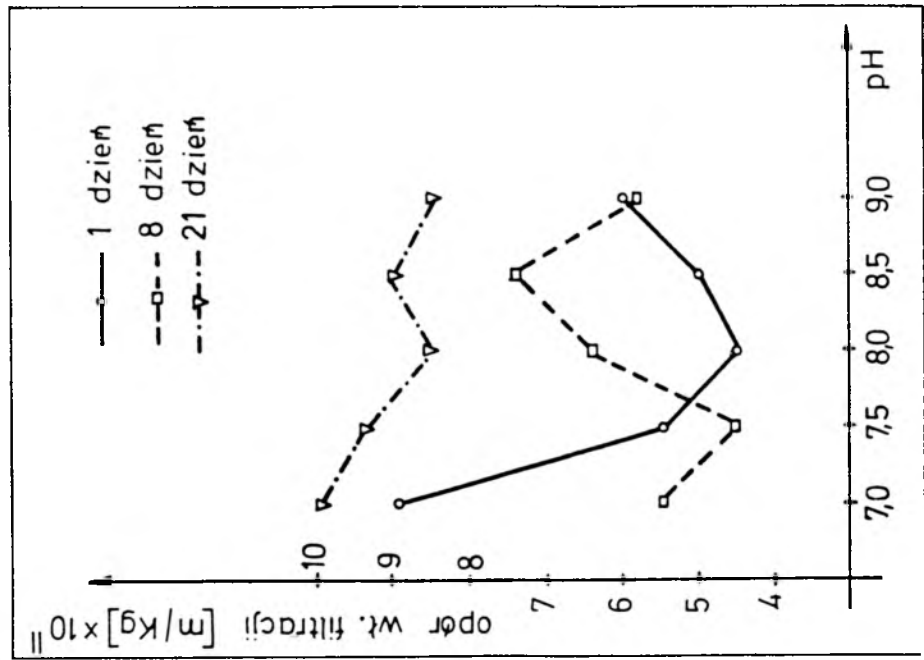
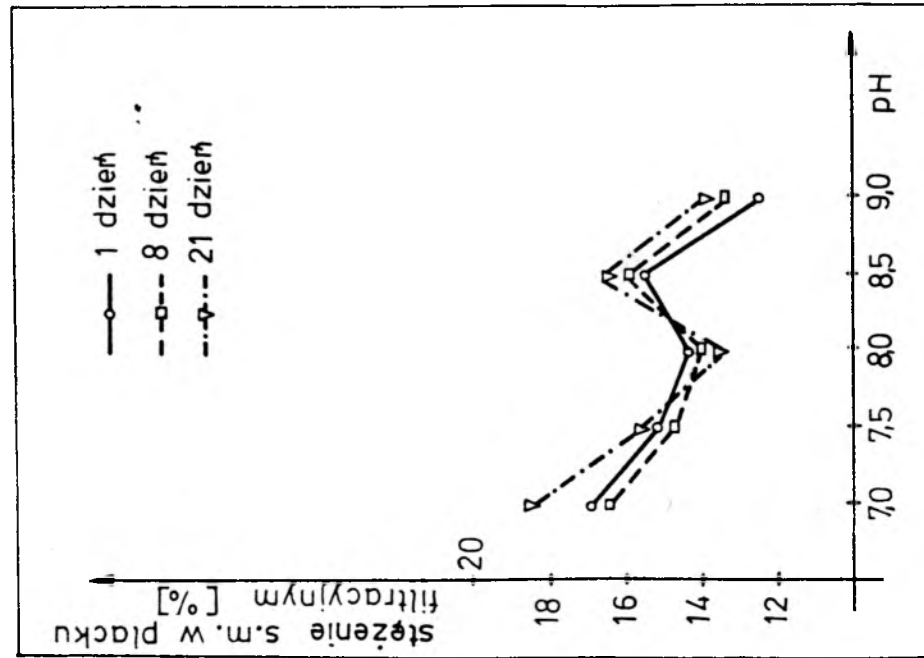
Rys. 3.3. Wpływ starzenia się osadu Co(OH)_2 na jego własności filtracyjne w funkcji pH wytrącania



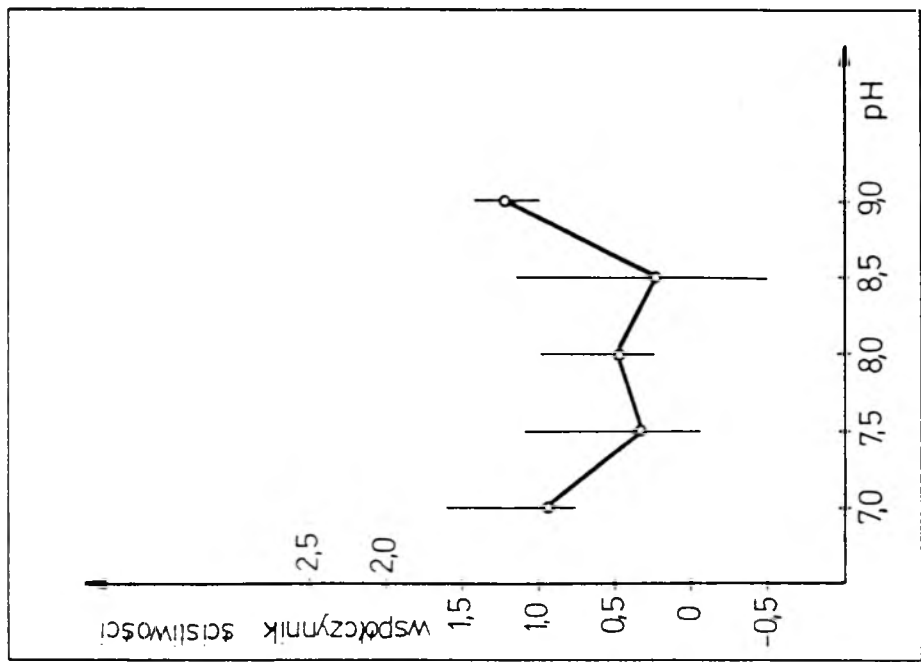
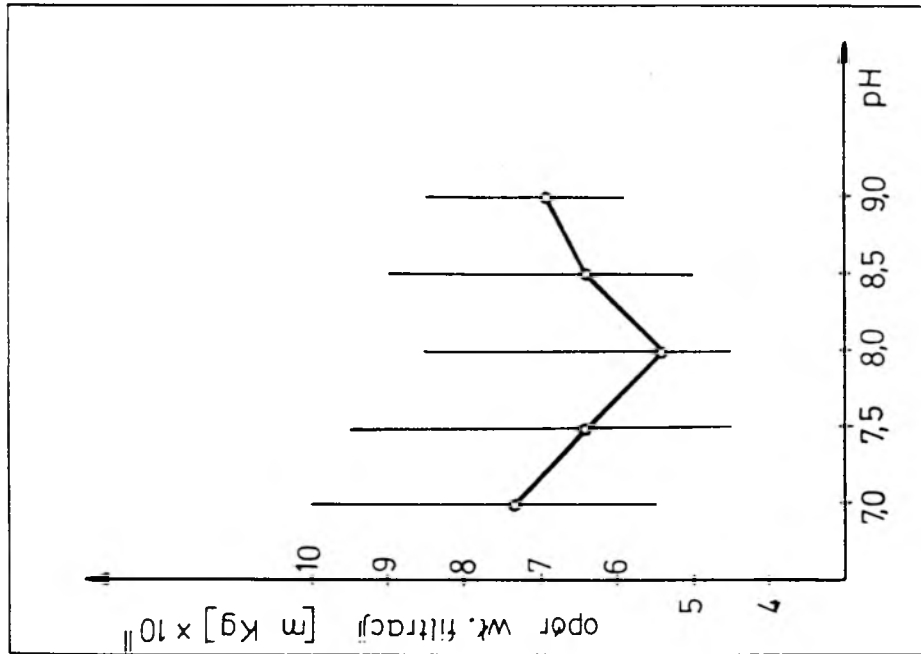
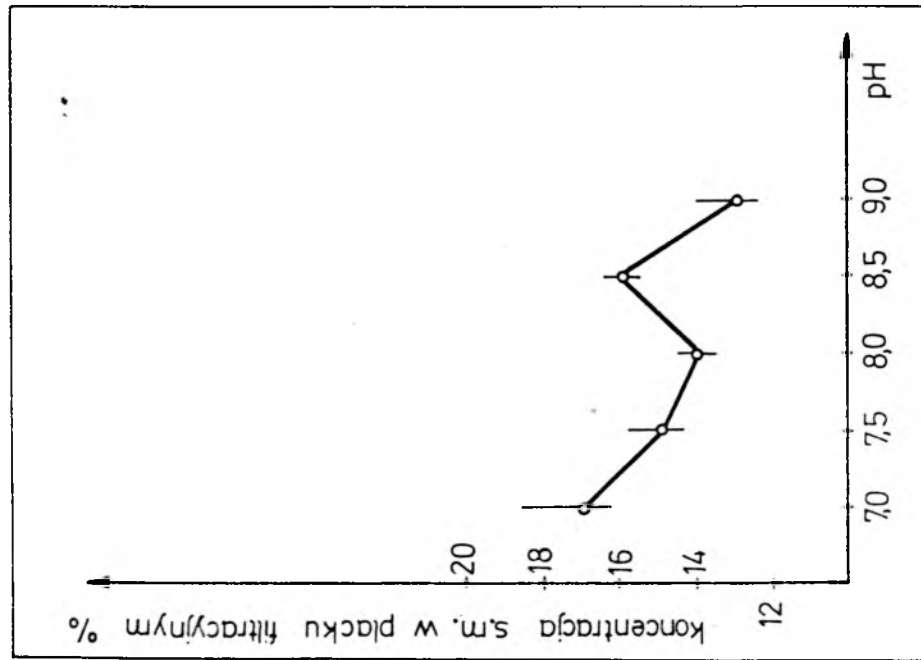
Rys. 3.4. Wpływ pH wytrącania osadu $\text{Co}(\text{OH})_2$ na jego własności filtracyjne



Rys. 3.5. Wpływ starzenia się osadu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ na jego własności filtracyjne w funkcji pH wytrącania



Rys. 3.6. Wpływ pH wytrącania osadu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ na jego własności filtracyjne



Najwyższe wartości współczynnika ściśliwości wynoszące powyżej 1,5 obserwowano dla osadu 1-dniowego przy $\text{pH} = 4,0$ i 4,5. Dla wartości odczynu wytrącania $\text{pH} = 2,5$ i 3,0 uzyskano wartości współczynnika ściśliwości rosnące proporcjonalnie do czasu dojrzewania osadu. Dla badanych wartości pH powyżej 3,5 zmiany współczynnika ściśliwości są trudne do przewidzenia. W przedziale $\text{pH} = 3,5 - 4,5$ dla osadu 21-dniowego uzyskano wartości badanego parametru różne od odpowiednich dla osadu 1-dniowego i wyższe od odpowiednich wartości dla osadu 8-dniowego, ale rosnące w granicach 1,25 - 1,6 wraz ze wzrostem pH . Dla $\text{pH} = 5,0$ osad 21-dniowy osiąga najwyższe wartości współczynnika ściśliwości spośród wszystkich badanych osadów wytrącanych przy tym samym odczynie.

Rysunek 3.2. pokazuje wpływ pH wytrącania na średnią wartość parametrów filtracyjnych osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$.

Wartość stężenia s.m. w placku filtracyjnym maleje w przedziale $\text{pH} = 2,5 - 3,0$ od 13 % - 8 %. Dla wyższych wartości pH obserwuje się wzrost zawartości s.m. w placku filtracyjnym aż do osiągnięcia wartości maksymalnej 15,5 % przy $\text{pH} = 5,0$.

Średni opór właściwy filtracji dla wartości pH wyższych od 3,0 rośnie wraz ze wzrostem odczynu.

Współczynnik ściśliwości rośnie wraz z wartością pH . Najniższą wartość tego parametru wynoszącą 0,5 notowano dla $\text{pH} = 2,5$ i 3,0, najwyższą wynoszącą 1,4 dla $\text{pH} = 5,0$.

W przypadku osadu $\text{Co}/\text{OH}/_2$ /rys. 3.3./ wytrącanego przy wartościach $\text{pH} = 7,5$ i 8,5 zaobserwowano wzrost koncentracji s.m. w placku filtracyjnym wraz ze wzrostem odczynu. Maksymalna wartość tego parametru w tym przedziale pH wytrącania wynosi 9,5 % dla osadu 1-dniowego, 9,75 % dla osadu 8-dniowego

i 8,75 % dla osadu 21-dniowego. Dla kolejnych badanych wartości $\text{pH} = 8,5$; 8,75 i 9,0 uzyskano dla wszystkich badanych dni zbliżone wartości oscylujące wokół 9,5 %.

Obserwacje oporu właściwego filtracji wykazują duże zróżnicowanie wartości tego parametru dla badanych dni. Największą stabilność wartości oporu właściwego filtracji wykazuje osad 21-dniowy. Wartość ta wynosi około 160×10^{11} m/kg bez względu na wartość pH wytrącania. W granicach $\text{pH} = 7,5$ i 8,0 osady 1-dniowy i 8-dniowy charakteryzują się podobnymi zmianami w oporze właściwym filtracji. Jednak w przedziale $\text{pH} = 8,5 - 8,75$ charakter zmian jest już różny: wartość badanego parametru w osadzie 1-dniowym ciągle spada i wynosi 75×10^{11} m/kg dla $\text{pH} = 8,5$ i 60×10^{11} m/kg dla $\text{pH} = 8,75$, podczas gdy dla osadu 8-dniowego dla $\text{pH} = 8,5$ uzyskano wartość oporu rosnącą i wynoszącą 190×10^{11} m/kg, a dla wartości $\text{pH} = 9,0$ już tylko 90×10^{11} m/kg.

Podobnie jak opór właściwy filtracji, współczynnik ściśłości dla osadu $\text{Co}/\text{OH}/_2$ wykazuje największą stabilność dla osadu 21-dniowego. Parametr ten dla wszystkich badanych wartości pH zmienia się wokół wartości równej 2,0. Dla $\text{pH} = 8$ i 8,5 współczynnik ściśłości rośnie wraz z czasem starzenia osadu. Dla wartości $\text{pH} = 8,75$ i 9,0 najniższe wartości obserwuje się dla osadu 1-dniowego, najwyższe dla osadu 8-dniowego; dla osadu 21-dniowego uzyskane wartości współczynnika ściśłości dla tych wartości pH są identyczne.

Rysunek 3.4. przedstawia wpływ pH wytrącania na średnie wartości parametrów filtracyjnych osadów $\text{Co}/\text{OH}/_2$.

Koncentracja s.m. w placku filtracyjnym rośnie wraz ze wzrostem pH . Najwyższą wartość wynoszącą 9,5 % uzyskano dla

wartości pH = 8,5 i 9,0.

Opór właściwy filtracji rośnie wraz ze wzrostem odczynu w granicach pH = 6 - 8 i wynosi odpowiednio 60×10^{11} m/kg i 140×10^{11} m/kg. Dla pH = 8,5 wartość oporu spada do 110×10^{11} m/kg, dla pH = 9,0 znów rośnie do wartości 120×10^{11} m/kg.

Najniższe wartości współczynnika ściśliwości poniżej 1,0 uzyskano dla odczynu wytrącania pH = 7,0. Dla wyższych wartości pH obserwuje się wzrost współczynnika ściśliwości do wartości około 1,5.

Rysunki 3.5. i 3.6. obrazują wpływ czasu dojrzewania i odczynu wytrącania na własności filtracyjne osadu Cr/OH/3.

Czas starzenia nie wpływa zasadniczo na zmiany wartości koncentracji s.m. w placku filtracyjnym, aczkolwiek dla wszystkich badanych wartości pH wytrącania, poza pH = 8,0 obserwuje się najwyższe wartości tego parametru dla osadu 21-dniowego. Dla osadu 21-dniowego obserwuje się także największą stabilność oporu właściwego filtracji. Wzrost tego parametru w zakresie pH = 8,0; 8,5; 9,0 jest proporcjonalny do czasu dojrzewania osadu.

Najmniejsze zmiany w wartościach współczynnika ściśliwości wraz ze zmianami pH wykazuje osad 21-dniowy - wartości oscylują wokół 1,0. Osad 8-dniowy dla wszystkich zakresów pH charakteryzuje się współczynnikiem ściśliwości odpowiednio mniejszym niż osad 21-dniowy. Zmiany badanego parametru dla osadu 1-dniowego są bardzo nieregularne i wpływ pH wytrącania, choć widoczny, jest trudny do ujęcia w teoretyczne zależności.

Analizując rysunek 3.6. obserwuje się, że średnia ze wszystkich dni koncentracja s.m. w placku filtracyjnym maleje od 16,5 % do 12,5 % wraz ze wzrostem pH. Jedynie dla wartości

pH = 8,5 widoczny jest nagły skok tego parametru, nie przekraczający jednak wartości 16 %.

Opór właściwy filtracji osiąga najniższe wartości dla pH = 8,0. W granicach pH = 7,0; 7,5; 8,0 wartość jego maleje od $7,5 \times 10^{11}$ m/kg do $5,5 \times 10^{11}$ m/kg. Dla pozostałych badanych zakresów pH rośnie, osiągając dla pH = 9,0 wartość bliską 7×10^{11} m/kg.

Współczynnik ściśliwości zasadniczo maleje od 1,0 do 0,25 wraz ze wzrostem pH od 7,0 do 8,5 /mały wzrost dla pH = 8,0/. Dla wartości odczynu wytrącania pH = 9,0 obserwuje się duży wzrost współczynnika ściśliwości. Osiąga on wartość powyżej 1,0.

Analizując uzyskane wyniki w badaniach nad wpływem pH wytrącania na własności filtracyjne badanych osadów można zauważyć pewne prawidłowości, które są charakterystyczne tylko dla poszczególnych osadów i nie pozwalają na sformułowanie ogólnych zależności.

W przypadku osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, jeśli przyjąć zgodnie z rys. 2.3., że wartość pH = 3,5 jest tą wartością, przy której następuje największy spadek zawartości jonów Fe^{+3} w roztworze, to można zauważyć, że przy dalszym wzroście ilości jonów wodorotlenowych powodujących zwiększenie pH, dla wszystkich badanych dni rośnie koncentracja suchej masy w placku jak również opór właściwy filtracji i współczynnik ściśliwości.

Dla osadu $\text{Co}/\text{OH}/_2$ wartość pH, przy której następuje całkowite wytrącanie jonów Co^{+2} z roztworu wynosi 8,1. Powyżej tej wartości pH obserwuje się podobnie jak w przypadku osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ ciągły wzrost koncentracji s.m. w placku filtracyjnym. Podobnej zależności można się doszukać w zmianach współczynnika

ściśliwości. Natomiast opór właściwy filtracji wraz ze wzrostem pH do wartości 8,5 rośnie, ale potem nagle maleje i przy pH = 8,75 i pH = 9,0 uzyskano średnie wartości oporu mniejsze niż dla pH = 8,5.

Dla osadu $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ charakterystyczna wartość odczynu wytrącania wynosi pH = 8. Przy tej wartości zgodnie z rysunkiem 2.3. obserwuje się najmniejszą rozpuszczalność wodorotlenku. Powyżej pH = 9 następuje nagle powtórne przechodzenie jonów Cr^{+3} do roztworu. Dla pH = 8 uzyskano jedną z mniejszych wartości koncentracji s.m. w placku filtracyjnym. Współczynnik ściśliwości przy tym odczynie wytrącania jest porównywalny z wartościami uzyskanymi przy pH = 7,5 i 8,5, ale powyżej wartości pH = 8,5 nagle rośnie osiągając największą wartość spośród wszystkich uzyskanych dla poszczególnych badanych odczynów.

Podsumowując jednak należy powiedzieć, że trudno określić teoretyczną zależność wpływu wartości pH wytrącania osadu na jego własności filtracyjne.

Natomiast zauważa się ewidentny wpływ na te własności czasu dojrzewania osadu.

Generalnie można stwierdzić, że im dłuższy czas starzenia osadu tym większa koncentracja s.m. w placku filtracyjnym i większy opór właściwy filtracji. Zwiększa się także współczynnik ściśliwości, choć jego zmiany nie są już tak regularne jak w przypadku dwóch pozostałych badanych parametrów.

3.2.5. Wnioski

1. Osady świeżowytrącone /badane 1 dzień po wytrąceniu/ wykazują dużą nieregularność zmian badanych parametrów filtracyjnych w funkcji pH wytrącania.

2. W przypadku osadów starszych /badane 8-go i 21-go dnia po wytrąceniu/ obserwuje się zmiany parametrów filtracyjnych współzależne od wartości pH, przy której następuje całkowite lub prawie całkowite wytrącenie metali ze ścieków.
3. Im dłuższy czas dojrzewania osadu tym większa stabilność wartości badanych parametrów filtracyjnych w funkcji pH wytrącania.
4. Obserwuje się wzrost oporu właściwego i współczynnika ściśłości wraz ze wzrostem czasu dojrzewania osadu
5. Zmiany parametrów filtracyjnych w funkcji pH wytrącania osadów wodorotlenków metali są trudne do ujęcia w formułę teoretyczną.

Do badań nad procesem przemywania wybrano osady wytrącane przy wartościach pH, dla których następuje całkowite wytrącenie jonów metalu z roztworów. Zgodnie z rys. 2.3. przyjęto następujące wartości:

Dla $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ - pH = 4,0

Dla $\text{Co}/\text{OH}/_2$ - pH = 8,5

Dla $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ - pH = 8,0

W wodzie nadosadowej pozostały śladowe ilości jonów tych metali. Ich stężenie było niższe niż $0,001 \text{ mg/dm}^3$.

4. CHARAKTERYSTYKA TEORETYCZNA PROCESU PRZEMYWANIA

Przemywanie jest procesem polegającym na wymianie stężonej cieczy osadowej na ciecz o niższych wartościach parametrów niż te, które charakteryzują osad surowy. Proces ten może być zastosowany dla osadów tylko zagęszczonych grawitacyjnie jak i dla osadów odwodnionych mechanicznie.

Przemywanie wykorzystywane jest w sytuacjach, kiedy filtrat pozostały w placku po procesie filtracji lub substancje w nim rozpuszczone są cennymi produktami i nie mogą być tracone wraz z odpadowymi osadami filtracyjnymi, lub też, gdy placek filtracyjny bądź zagęszczony osad powinien być oczyszczony z rozpuszczonych w cieczy osadowej substancji [37] .

Proces przemywania może być prowadzony dwoma sposobami. Pierwszy z nich polega na zastosowaniu metody rozcieńczeń, kiedy zagęszczony osad względnie placek filtracyjny zdejmowany z filtru podawany jest do zbiornika, w którym miesza się go z cieczą przemywającą, po czym otrzymaną zawiesinę rozdziela powtórnie metodą zagęszczania. Druga metoda mająca zastosowanie jedynie w przypadku placka filtracyjnego polega na jego przemywaniu w filtrze tzn. tam, gdzie placek filtracyjny powstał.

Proces można prowadzić w układzie periodycznym lub ciągłym, w sposób jedno lub wielostopniowy.

W procesie przemywania periodycznego z zastosowaniem metody rozcieńczeń można wyróżnić cztery kroki, które składają się na proces jednostkowy:

- rozcieńczanie osadu wodą przemywającą
- mieszanie osadu i wody przemywającej /tworzenie się mocno rozcieńczonej zawiesiny osadu/
- sedymentacja części stałych osadu w powstałej zawieszynie
- dekantacja wody nadosadowej znad zagęszczonego osadu.

Przemywanie periodyczne wielostopniowe zawiera w zależności od założonego stopnia przemywania kilkakrotne powtórzenie kroków operacji jednostkowej.

Przemywanie ciągle może być prowadzone w jednym lub kilku zbiornikach przemywania. Przy zastosowaniu tej metody ciecz przemywająca odpływa ze zbiornika przemywania poprzez przelew

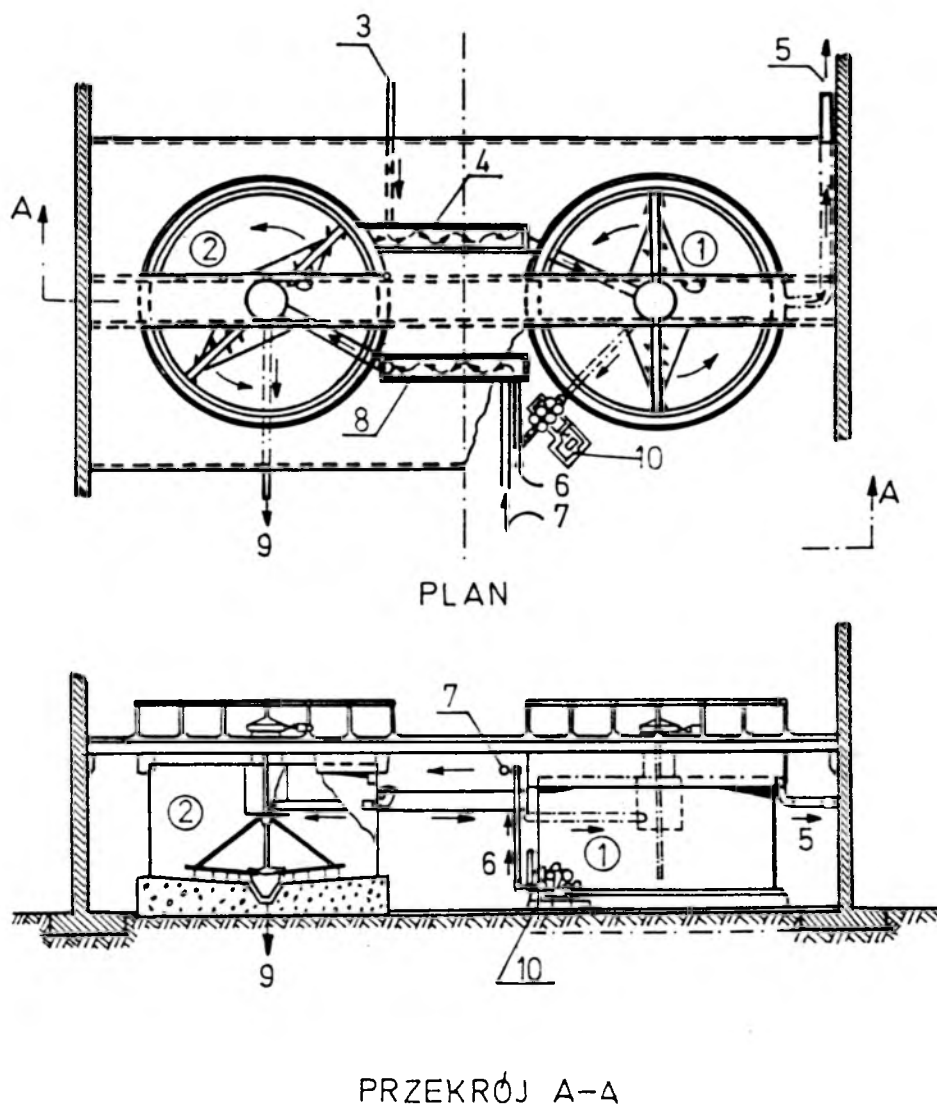
znajdujący się w jego górnej części w ilości proporcjonalnej do natężenia dopływu, które powinno być tak dobrane, aby prędkość unoszenia płynu w zbiorniku była mniejsza od prędkości opadania najlżejszych cząstek zawieszonego osadu. Tylko w takim wypadku odpływająca ze zbiornika ciecz przemywająca jest klarowna. W zależności od własności przemywanego osadu przemywanie ciągle może być prowadzone równolegle z filtracją podciśnieniową. Jej rozpoczęcie poprzedza gromadzenie w zbiorniku retencyjnym zagęszczonego grawitacyjnie przemytego osadu aż do momentu uzyskania wystarczająco jednorodnej i gęstej masy, która umożliwi efektywne przeprowadzenie filtracji. Czas potrzebny na akumulację osadu przed rozpoczęciem procesu filtracji jest uzależniony od własności osadu. Osad wstępnie przefermentowany wymaga znacznie krótszego okresu jego gromadzenia niż osady rzadkie.

Wielostopniowe przemywanie ciągle podobnie jak wielostopniowe przemywanie okresowe zawiera w sobie powtarzanie kroków przemywania jednostkowego, z zastosowaniem w kolejnych stopniach świeżej cieczy przemywającej. Przykładowo w układzie dwustopniowym osad surowy dawkowany jest do pierwszego zbiornika, gdzie jest rozcieńczany świeżą cieczą przemywającą, zagęszczany, a następnie przepompowany do drugiego zbiornika, gdzie ponownie poddany zostaje rozcieńczeniu świeżą cieczą przemywającą i procesowi grawitacyjnego zagęszczania przed filtracją ciśnieniową.

Większe ilości zużytej wody przemywającej mogą nie mieć wielkiego znaczenia w zakładach małych, jednak przy znacznych objętościach produkowanych osadów dużo korzystniejsze jest zastosowanie przemywania ciągłego przeciwprądowego, które gwarantuje dużo mniejsze jej zużycie przy tych samych efektach

Rys. 4.1. Instalacja do prowadzenia procesu
przemywania [44]

1-zbiornik przemywania I-go stopnia , 2-zbiornik przemywania II-go stopnia , 3-osad surowy , 4-zbiornik mieszania osadu surowego i cieczy nadosadowej po sedymencieacji w I-ym stopniu przemywania , 5-ciecz nadosadowa po sedymencieacji w I-ym stopniu przemywania , 6-zagęszczony osad po I-ym stopniu przemywania , 7-świeża ciecz przemywająca , 8-zbiornik mieszania osadu po I-ym stopniu przemywania ze świeżą cieczą przemywającą , 9-zagęszczony osad po II-im stopniu przemywania , 10-pompy tłoczące osad po I-ym stopniu przemywania do zbiornika 2



procesu. Na rysunku 4.1. przedstawiona jest przykładowa instalacja do prowadzenia procesu przemywania przeciwprądowego w układzie dwustopniowym. Świeża ciecz przemywająca dawkowana jest tylko do przemywania w drugim stopniu. Osad po pierwszym stopniu przemywania jest pompowany do drugiego zbiornika /z mieszadłem/, gdzie jest rozcieńczany świeżą wodą doprowadzaną do instalacji. Zagęszczony osad z drugiego zbiornika jest przesyłany na filtry próżniowe. Tak więc osad poddawany przemywaniu w tym układzie przepływa w jednym kierunku przez dwa zbiorniki przemywania i zagęszczania. Ciecz przemywająca płynie w kierunku przeciwnym do osadu. Metoda ta wydaje się być korzystna w przypadku przemywania ciągłego dając wysokie efekty przy minimalnej ilości zużytej wody. Metoda dwustopniowa przemywania przeciwprądowego jest stosowana najczęściej. Zastosowanie procesu trzy i czterostopniowego związane jest ze znacznymi objętościami produkowanych osadów, a także wysokimi wymaganiami ich czystości w aspekcie odzysku wartościowych substancji bądź zwiększenia efektywności procesu mechanicznego odwadniania.

W procesie przemywania osadów zmniejsza się w nich zawartość rozpuszczonych soli, wypłukiwane są także zawarte w wodzie gazy. Pozwala to polepszyć efekt sedymentacji jak również zmniejszyć dawkę koagulantu tak często stosowanego przed procesem filtracji ciśnieniowej.

Podczas przemywania zawieszin ciała stałego w cieczy wyróżnić można następujące etapy przenoszenia masy [38] :

- desorpcję zanieczyszczeń z powierzchni ziaren lub z powierzchni porów ciała stałego
- dyfuzję wewnątrzziarnową w porach lub strefach martwych tzn. nieruchomej cieczy znajdującej się w bezpośredniej bliskości

powierzchni kryształów ciała stałego

- wnikanie masy od powierzchni ziaren do wnętrza cieczy
- wynoszenie zanieczyszczeń z układu wraz z filtratem.

Opisując poszczególne etapy odpowiednimi równaniami uzyskać można pełny model procesu. W wielu pracach teoretycznych zaproponowano szereg modeli przemywania ciągłego, które można podzielić na dwie zasadnicze grupy. Do pierwszej należą modele dyfuzyjne oparte na różniczkowym bilansie materiałowym wymywanego składnika, do drugiej grupy - pozostałe modele np. statystyczne, empiryczne itp. nie wynikające z równań bilansowych składnika. Wśród pierwszych wyróżnić można modele przyjmujące strukturę osadu jako układ kanałów prostych i równoległych /rys. 4.2.A/ oraz modele zakładające istnienie przestrzeni bez przepływu w postaci kanałów lub komór bocznych /rys. 4.2.B/. Przegląd opublikowanych w literaturze modeli przedstawiono i usystematyzowano w pracy A. Kalety [39]. Praca ta zawiera zwięzły przegląd mechanizmów fizycznych, warunków brzegowych itp. stanowiących podstawę uzyskiwanych rozwiązań.

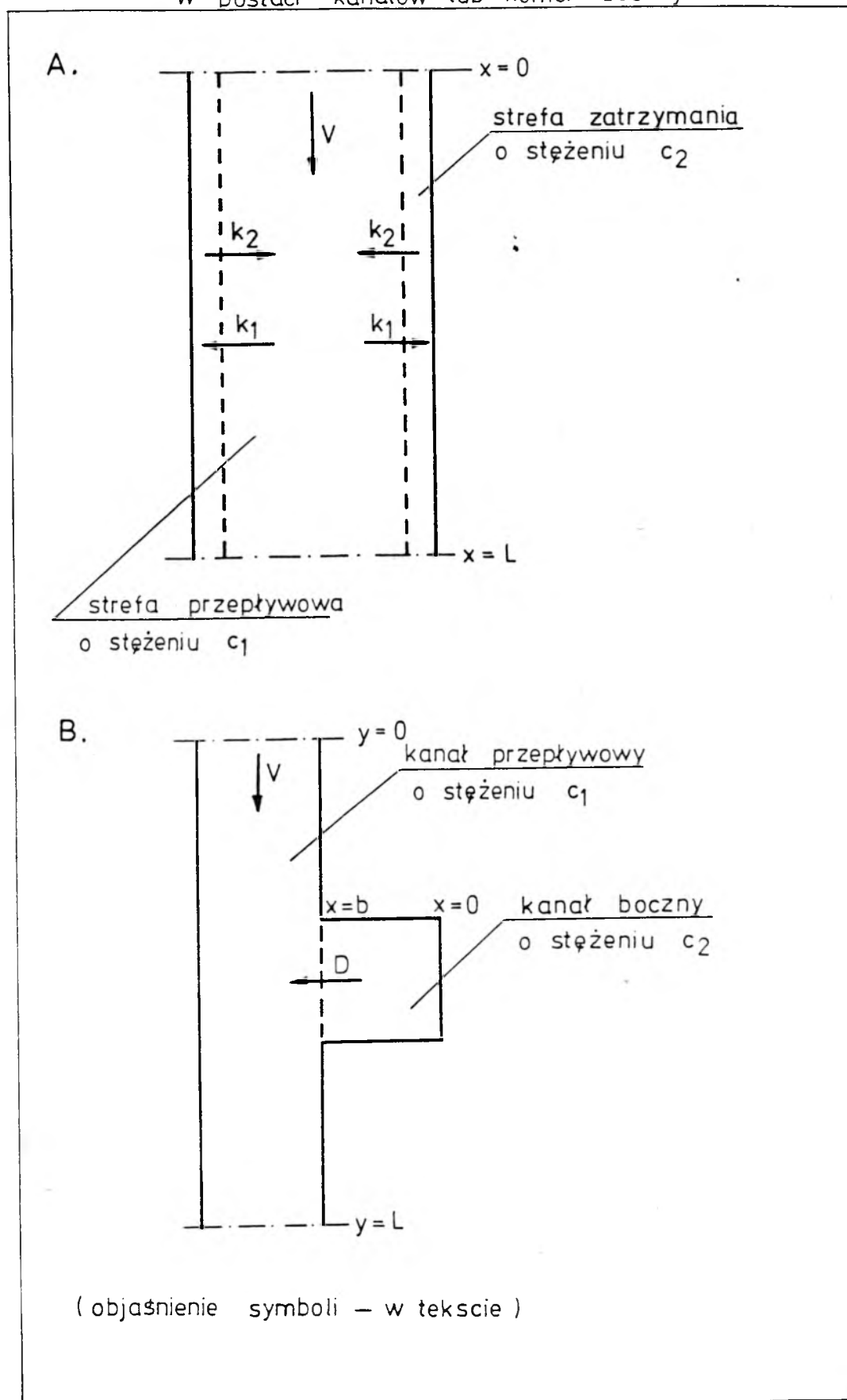
Jak wiadomo, na podstawie statystycznej analizy danych doświadczalnych bezładnie upakowanych ziaren ładunku, procesy mieszania płynu w złożu ziarnistym są dobrze opisywane zależnościami dyfuzyjnymi.

Proces przemywania można opisać ogólnym modelem dyspersyjnym ze strefami zatrzymania. Model ten traktuje strukturę osadu jako układ kanałów prostych i równoległych. Każdy kanał składa się z dwóch stref. Rdzeniem jego jest warstwa o przepływie tłokowym z nałożoną dyspersją osiową. Przepływająca ciecz styka się z obszarem nieruchomym, zaś między tymi warstwami następuje ciągła wymiana masy.

Rys. 4.2. Geometria kanałów w osadzie filtracyjnym
wg różnych modeli przemywania [39]

A-modelle przyjmujące strukturę osadów jako układ
kanałów prostych i równoległych

B-modelle zakładające istnienie przestrzeni bez przepływu
w postaci kanałów lub komór bocznych



Równania opisujące transport masy substancji rozpuszczonej mają w tym modelu postać:

- dla strefy przepływowej:

$$- V \frac{\partial c_1}{\partial x} + FH_1 D_L \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - kF (c_1 - c_2) = FH_1 \frac{\partial c_1}{\partial t} \quad (4.1.)$$

- dla strefy zatrzymania

$$k (c_1 - c_2) = H_2 \frac{\partial c_2}{\partial t} \quad (4.2.)$$

gdzie: c_1, c_2 - stężenie substancji rozpuszczonej w cieczy myjącej, mol/m^3

V - objętościowa prędkość przepływu, m^3/s

x - współrzędna długości, m

F - powierzchnia przekroju osadu, m^2

H_1, H_2 - stosunek objętości strefy do objętości osadu filtracyjnego

D_L - współczynnik dyspersji osiowej, m^2/s

k - współczynnik wymiany masy, s^{-1}

Można także rozpatrywać modele uproszczone:

- prosty model dyspersyjny, zakładający brak strefy zatrzymania o równaniu transportu masy:

$$- V \frac{\partial c_1}{\partial x} + F \varepsilon D_L \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} = F \varepsilon \frac{\partial c_1}{\partial t} \quad (4.3.)$$

gdzie: ε - porowatość

pozostałe oznaczenia j.w.

- model tzw. warstewkowy Kuo, zakładający brak dyspersji wzdłużnej w kanale przepływowym, o równaniu transportu masy:

- dla strefy przepływowej

$$- V \frac{\partial c_1}{\partial x} - k_F (c_1 - c_2) = FH_1 \frac{\partial c_1}{\partial t} \quad (4.4.)$$

- dla strefy zatrzymania

$$k (c_1 - c_2) = H_2 \frac{\partial c_2}{\partial t} \quad (4.5.)$$

Powyższe zależności są tylko przykładem równań opisujących transport masy spośród licznych opracowanych modeli. Mimo znacznej ich liczby brak jest studiów porównawczych i uogólnień umożliwiających przeprowadzenie oceny stosowalności poszczególnych modeli w zależności od rodzaju osadu, warunków procesu itp. Większość prac doświadczalnych polegających na weryfikacji modelu wykonana była przy użyciu osadów nietypowych dla filtracji /kulki szklane, kulki z tworzyw sztucznych/ lub gruboziarnistych osadów nieściśliwych dobrze filtrujących się. Jedynie nieliczne badania dotyczyły typowych osadów drobnoziarnistych i ściśliwych.

Równania 4.1. - 4.5. są trudne do praktycznego zastosowania. Dużo wygodniejsze wydaje się być operowanie bilansem mas. Bilans ten jest zróżnicowany dla różnych metod przemywania [40, 41], których schematy blokowe zostały przedstawione na rys. 4.3.

Najprostszym układem jest przemywanie jednostopniowe. Bilans mas ma tu następującą postać: rys. 4.3.A

$$q_0 (x_A)_0 + Q_0 (y_A)_0 = q_1 (x_A)_1 + Q_1 (y_A)_1 \quad (4.6.a)$$

$$q_0 (x_c)_0 + Q_0 (y_c)_0 = q_1 (x_c)_1 + Q_1 (y_c)_1 \quad (4.6.b)$$

$$q_0 (x_B)_0 = q_1 (x_B)_1 \quad (4.6.c)$$

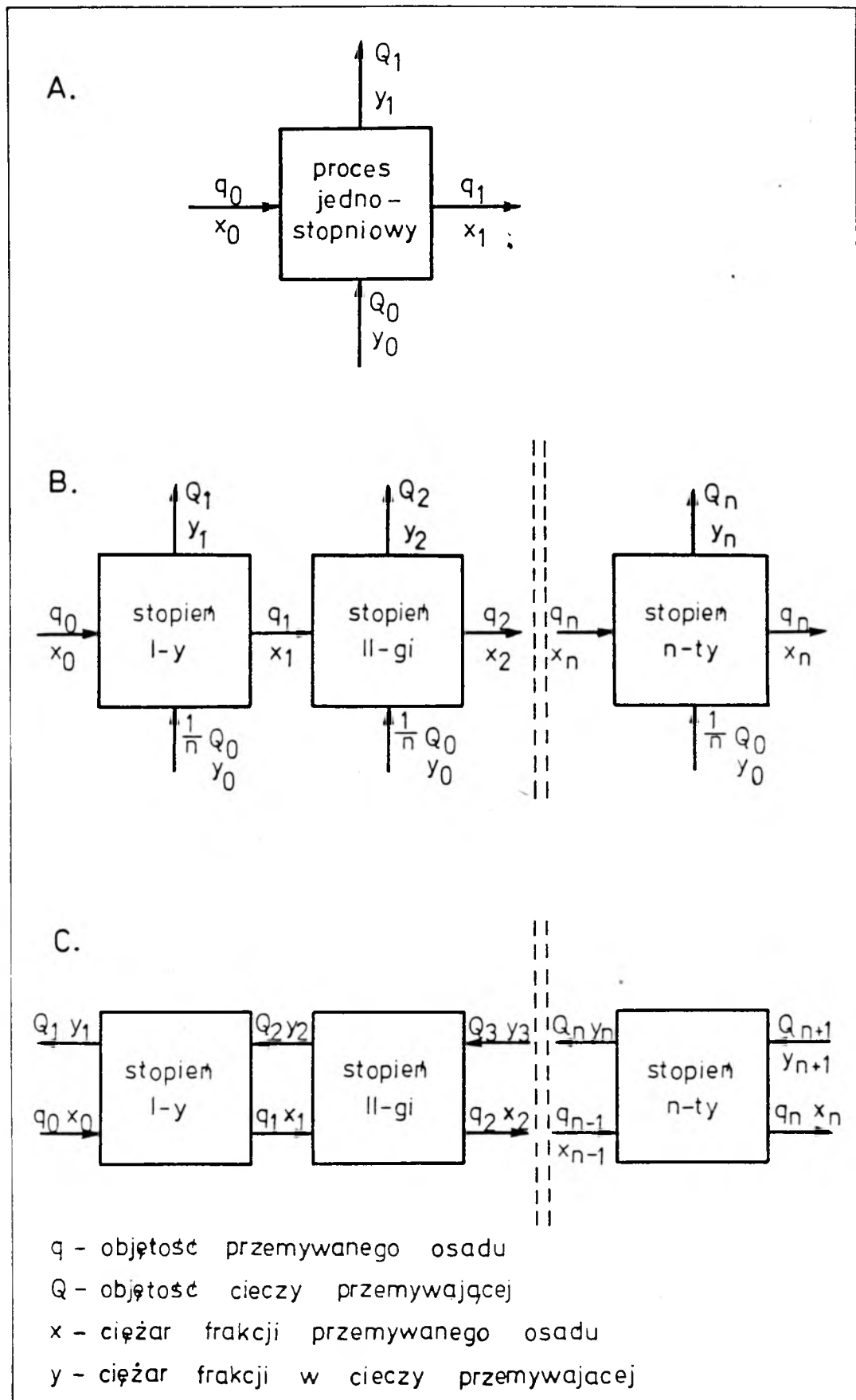
Dla wielostopniowego przemywania współprądowego, dla każdego kolejnego stopnia przemywania otrzymuje się następujący układ

Rys. 4.3. Schematy metod przemywania [40]:

A – przemywanie jednostopniowe

B – przemywanie periodyczne wielostopniowe

C – wielostopniowe przemywanie przeciwnieprądowe w procesie ciągłym



równań /rys. 4.3.B/

$$q_0(x_0) + \frac{1}{n} Q_0(y_0) = q_1(x_1) + Q_1(y_1) \quad (4.7.1.)$$

$$q_1(x_1) + \frac{1}{n} Q_0(y_0) = q_2(x_2) + Q_2(y_2) \quad (4.7.2.)$$

$$q_{n-1}(x_{n-1}) + \frac{1}{n} Q_0(y_0) = q_n(x_n) + Q_n(y_n) \quad (4.7.n.)$$

W przypadku wielostopniowego przemywania przeciwnieprądowego można napisać bądź sumaryczne końcowe równanie mas /rys. 4.3.C/

$$q_0(x_0) + Q_{n+1}(y_{n+1}) = q_n(x_n) + Q_1(y_1) \quad (4.8.)$$

bądź rozwinąć to równanie i obliczać bilans mas po każdym stopniu przemywania:

$$q_0(x_0) + Q_2(y_2) = q_1(x_1) + Q_1(y_1) \quad (4.8.1.)$$

$$q_1(x_1) + Q_3(y_3) = q_2(x_2) + Q_2(y_2) \quad (4.8.2.)$$

$$q_{n-1}(x_{n-1}) + Q_{n+1}(y_{n+1}) = q_n(x_n) + Q_n(y_n) \quad (4.8.n.)$$

gdzie: q - objętość przemywanego osadu

Q - objętość cieczy przemywającej

x_1, x_2, x_3 - ciężar poszczególnych frakcji przemywania osadu

y_1, y_2, y_3 - ciężar poszczególnych frakcji cieczy przemywającej

n - ilość stopni przemywania

Na ogół liczba stopni przemywania n nie przekracza 4.

Podstawy teoretyczne procesu przemywania w zastosowaniu do osadów pochodzących ze ścieków miejskich podał A.L. Genter [42, 43, 44].

Uznał, że w przypadku przemywania osadów ściekowych miejskich parametrem najlepiej charakteryzującym stopień odmycia jest

zasadowość, której zmiany można stosunkowo łatwo obserwować. Podał zależności na zmiany tego parametru w zależności od przyjętej metody przemywania.

W procesie jednostopniowym:

$$E = \frac{D + RW}{R + 1} \quad (4.9.)$$

gdzie: E - zasadowość cieczy osadowej osadu przemytego, mval/dm³

D - zasadowość cieczy osadowej osadu surowego, mval/dm³

W - zasadowość cieczy przemywającej, mval/dm³

R - stosunek objętości zużytej cieczy przemywającej do objętości jaką stanowi woda w przemywanym osadzie /wobec dużego uwodnienia rzędu 98 - 99 % można przyjąć, że objętość jaką stanowi woda w przemywanym osadzie jest równa objętości osadu/

W procesie n-stopniowym periodycznym:

$$E = \frac{D + W \left[\left(\frac{R}{n} + 1 \right)^n - 1 \right]}{\left(\frac{R}{n} + 1 \right)^n} \quad (4.10.)$$

W procesie n-stopniowym ciągłym przeciwpłdowym:

$$E = \frac{D + W (R^n + R^{n-1} + \dots + R^2 + R)}{R^n + R^{n-1} + \dots + R^2 + R + 1} \quad (4.11.)$$

lub:

$$E = \frac{D(R - 1) + W \cdot R(R^n - 1)}{R^{n+1} - 1} \quad (4.12.)$$

Stosownie do powyższych zależności stosunek objętości cieczy przemywającej do przemywanego osadu R przy znanych zasadowościach można określić następującymi równaniami:

- dla przemywania periodycznego

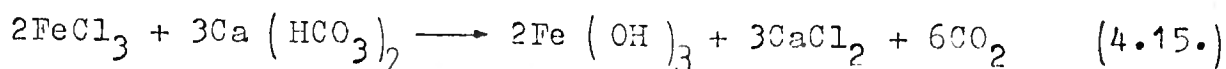
$$R = n \left[\sqrt[n]{\frac{D - W}{E - W}} - 1 \right] \quad (4.13.)$$

- dla przemywania ciągłego przeciwnieprądowego

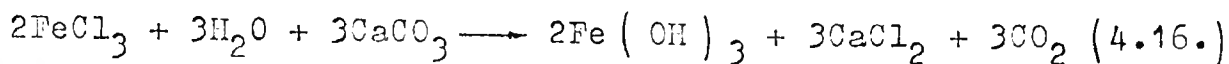
$$\frac{R^{n+1} - 1}{R - 1} = \frac{D - W}{E - W} \quad (4.14.)$$

Genter podał także empiryczne zależności na zmianę dawki chlorku żelazowego FeCl_3 - koagulantu najczęściej stosowanego przed odwadnianiem na filtrach próżniowych, w zależności od zasadowości, uwodnienia, zawartości ciał lotnych i mineralnych.

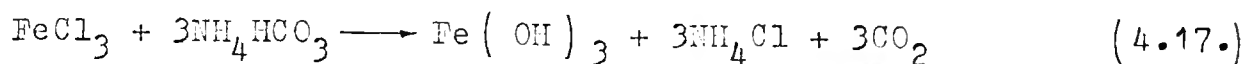
Chlorek żelazowy reaguje w osadach ściekowych wg. reakcji:



lub:



W osadach przefermentowanych może reagować dodatkowo z kwaśnym węglanem amonu



Stosownie do reakcji 4.15. i 4.16., 1 mg/dm^3 zasadowości wyrażonej w CaCO_3 jest zubożniany przez $(2 \cdot 162) : (3 \cdot 100) = 1,08 \text{ mg/dm}^3 \text{ FeCl}_3$, gdzie 162 i 100 są odpowiednio ciężarami cząsteczkowymi FeCl_3 i CaCO_3 .

Ustalona doświadczalnie przez Gentera i wyrażona w procentach suchej masy dawka osadu koagulantu FeCl_3 może być określona następująco:

$$K = k_1 + k_2$$

$$\text{gdzie } k_1 = 1,08 \frac{U}{100 - U} \cdot \frac{E}{200} \quad \text{zaś} \quad k_2 = 1,6 \frac{C_0}{C_m}$$

U - uwodnienie osadu, %

E - zasadowość wody nadosadowej, mg/dm^3

C_o - zawartość ciał lotnych, zawiesin organicznych, %

C_m - zawartość zawiesin mineralnych, %

Po podstawieniu otrzymujemy:

$$K = 1,08 \frac{U}{100 - U} \cdot \frac{E}{200} + 1,6 \frac{C_o}{C_m}, \text{ mg/dm}^3 \quad (4.18.)$$

Dawka koagulantu [40] wzrasta więc równolegle ze wzrostem zasadowości oraz ze wzrostem zawartości ciał lotnych w osadzie. Zmniejszenie tych dwóch czynników obniża więc dawkę koagulantu, podwyższa też wydajność urządzeń do odwadniania.

Główny efekt przemywania mierzył stopniem redukcji zasadowości. W przypadku wielu osadów przemysłowych ten parametr nie może być wykorzystany w ocenie efektu przemycia. Osady przykładowo wodorotlenków metali zanieczyszczone głównie jonami sodu Na^+ pochodzącymi z ługu, którym osady były wytrącane, względnie jonami chlorkowymi lub siarczanowymi najłatwiej charakteryzować poprzez pomiar przewodnictwa elektrolitycznego i stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej.

5. METODYKA PROWADZENIA BADAŃ PROCESU PRZEMYWANIA

Badania nad procesem przemywania prowadzono metodą rozcieńczania. Polega ona na mieszaniu w jednym lub kilku zbiornikach osadu z cieczą przemywającą w odpowiednim stosunku, a następnie powtórny rozdziel otrzymanej zawiesiny metodą sedymentacji.

Osady przemywano w układzie periodycznym i ciągłym, jedno i wielostopniowym /stopień przemycia $n = \text{I, II, III, IV}$ /.

W każdej z badanych metod przemywania osad dla założonych stosunków przemywania $k = \frac{Q}{q}$ /gdzie Q - objętość wody płuczacej,

q - objętość osadu/ wynoszących kolejno $K = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$.

Jako ciecz przemywającą zastosowano wodę wodociągową o średnim w czasie trwania badań składzie:

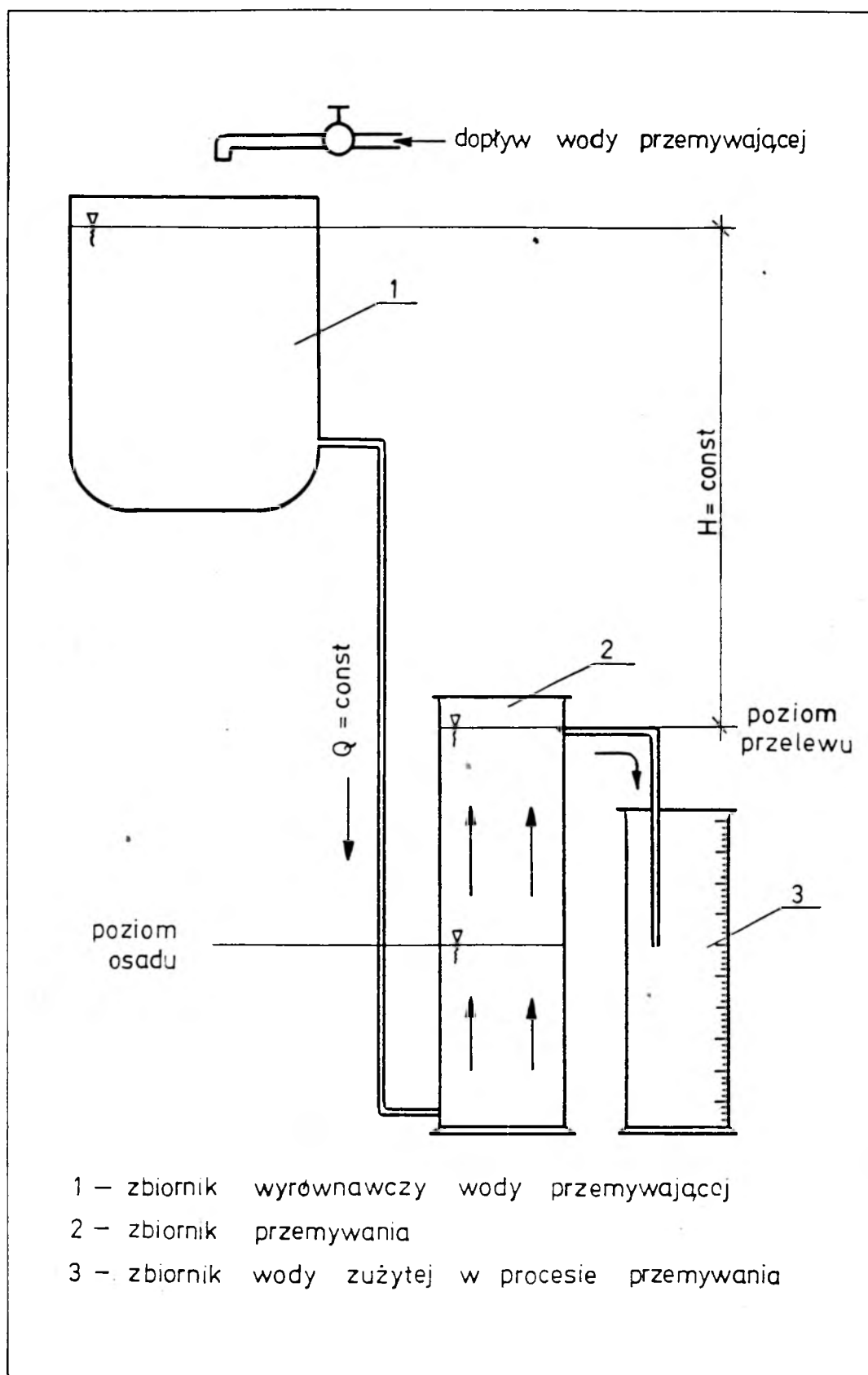
- wapń: 96 mg $\text{Ca}^{+2}/\text{dm}^2$
- magnez: 16 mg $\text{Mg}^{+2}/\text{dm}^3$
- sód: 230,11 mg $\text{Na}^{+2}/\text{dm}^3$
- potas: 11,70 mg K^{+}/dm^3
- chlorki: 200 mg $\text{Cl}^{-}/\text{dm}^3$
- siarczany: 96 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$
- przewodnictwo elektrolityczne: 650 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Proces przemywania I, II, III i IV-stopniowego powtarzano dla każdej z metod przemywania pięciokrotnie /w pięciu seriach pomiarowych A, B, C, D, E/.

5.1. Metodyka przemywania w układzie periodycznym

Proces przemywania w układzie periodycznym prowadzono w następujący sposób: W zlewkach o pojemności 2 dm^3 mieszano badane osady z określoną ilością wody za pomocą mieszadła łopatkowego /średnica mieszadła wynosiła 82 mm, wysokość łopatki 40 mm/. Optymalny czas mieszania na podstawie wcześniej prowadzonych badań [45] określono na 10 minut. Prędkość obrotowa wynosiła 30 obrotów/minutę. Po wymieszaniu mieszaninę poddawano zagęszczaniu do początkowej objętości osadu wziętej do badań, a następnie dekantowano ciecz nadosadową. W przypadku przemywania n-stopniowego, w każdym kolejnym stopniu przemywania zużywano tę samą objętość wody płuczającej $-\frac{Q}{n}-$ gdzie Q - całkowita objętość cieczy płuczającej zużytej w procesie przemywania, n - ilość

Rys.5.1. Schemat laboratoryjnego zestawu do przemywania ciągłego



stopni przemywania.

5.2. Metodyka przemywania w układzie ciągłym

Zestaw laboratoryjny stosowany w badaniach nad procesem przemywania ciągłego przedstawiono na rys. 5.1.

Urządzenie składa się ze zbiornika wyrównawczego wody przemywającej 1, zbiornika przemywania 2 i zbiornika na czecz nadosadową 3.

Przemywanie w układzie ciągłym prowadzono następująco: Zbiornik przemywania 2 napełniano badanym osadem o objętości 1 dm^3 .

Wodę przemywającą doprowadzano ze zbiornika wyrównawczego.

Natężenie przepływu wyregulowano tak, aby w ciągu 10 minut przepływał przez zbiornik przemywania 1 dm^3 wody, co jednocześnie odpowiadało stosunkowi wody i osadu $Q : q = 1 : 1$ oraz prędkości unoszenia $v = 0,31 \text{ mm/s}$. Stosunki przemywania $Q : q$ wynosiły od $1 : 1$ do $9 : 1$, co odpowiadało czasowi przemywania od 10 do 90 minut.

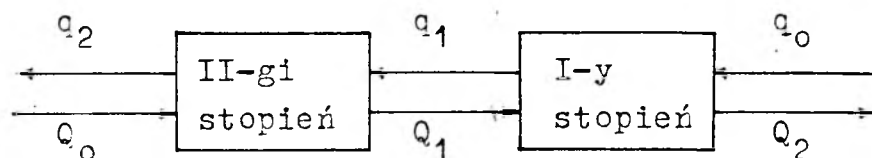
Tak wymodelowany proces przemywania ciągłego wykazuje tylko ograniczone podobieństwo do przemywania przeciwaprądowego, w którym osad surowy dawkowany jest do zbiornika przemywania w sposób ciągły. W przypadku badań przedstawionych w pracy osad dawkowano jednorazowo na początku procesu.

W przypadku przemywania ciągłego wielostopniowego w n zbiornikach przemywania i zagęszczania przed rozpoczęciem badań przemytych osadów prowadzono rozruch procesu, aby w możliwie najlepszy sposób przybliżyć podobieństwo do przemywania przeciwaprądowego.

Tok postępowania przedstawiono poniżej:

- przemywanie ciągle II-stopniowe

Zgodnie z rys. 4.3. /rozdz. 4/ proces II-stopniowego przemywania przeciwnieprądowego można przedstawić schematem:



gdzie: q_0 - osad surowy /przed przemywaniem/

q_1 - osad po I-ym stopniu przemywania

q_2 - osad po II-gim stopniu przemywania

Q_0 - świeża woda płuczająca

Q_1 - woda po II-gim stopniu przemywania /doprowadzana do I-go stopnia/

Q_2 - woda po I-ym stopniu przemywania

Rozruch:

Krok 1: Do zbiornika II wprowadzono świeży osad q_0 , który mieszano tu ze świeżą wodą Q_0 w stosunku $Q_0 : q_0 = k$. Po procesie przemycia w zbiorniku II otrzymywano osad q_2 i wodę Q_1 .

Krok 2: Do zbiornika I wprowadzono osad świeży q_0 i przemywano go wodą po II-gim stopniu przemywania Q_1 w stosunku $Q_1 : q_0 = k$. Po przemyciu otrzymywano osad q_1 i wodę Q_2 .

Krok 3: W zbiorniku II przemywano osad jednokrotnie przemity q_1 /w I-ym stopniu przemywania/ świeżą wodę Q_0 w stosunku $Q_0 : q_1 = k$, otrzymując w efekcie osad q_2' i wodę Q_1' .

Proces ten można przedstawić następującymi zależnościami:

Krok 1:
II zbiornik

$$(q_1 = q_0) + Q_0 \longrightarrow q_2 + Q_1$$

Krok 2:
I zbiornik

$$q_0 + Q_1 \longrightarrow q_1 + Q_2$$

Krok 3:

$$q_1 + Q_0 \longrightarrow q_2' + \boxed{Q_1'}$$

Rozpoczęcie serii pomiarowej

seria pomiarowa: $q_0 + Q_1' \longrightarrow q_1^* + Q_2^*$ /I zbiornik/

$q_1^* + Q_0 \longrightarrow q_2^* + Q_1^{**}$ /II zbiornik/

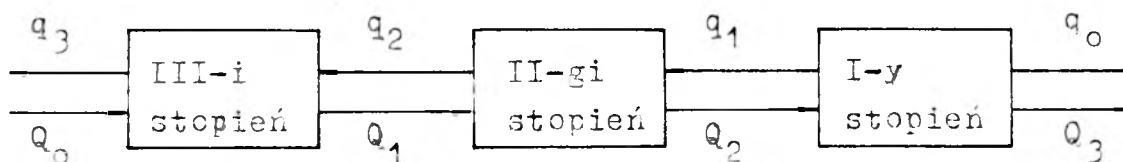
osad przemyty w dwustopniowym układzie ciągłym przeciwnieprądowym

- przemywanie ciągle III-stopniowe

Tok postępowania analogiczny do przemywania II-stopniowego.

Można go przedstawić następującymi zależnościami:

Ogólny schemat przemywania III-stopniowego przeciwnieprądowego:



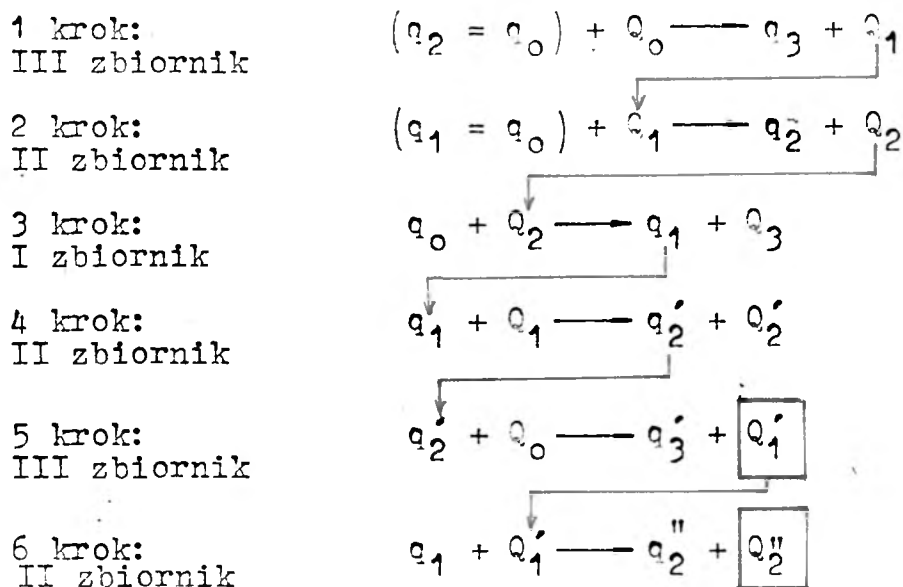
gdzie: q_0 - osad surowy

q_1, q_2, q_3 - osady po kolejnych stopniach przemycia

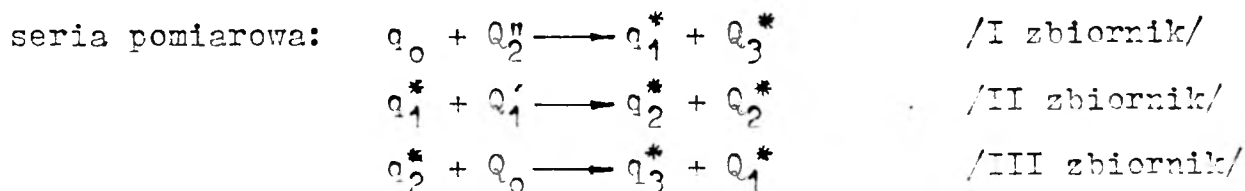
Q_0 - świeża woda płuczaca

Q_3, Q_2, Q_1 - woda po kolejnych stopniach przemycia

Rozruch:



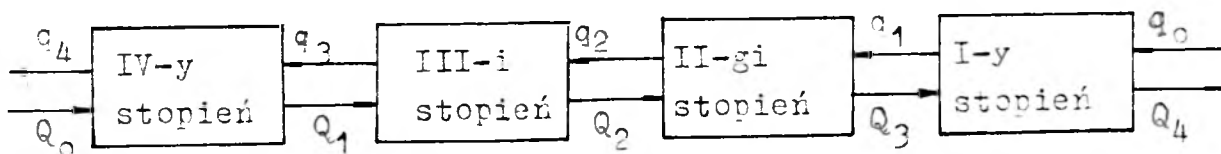
Początek serii pomiarowej



osad przemyty w III-stopniowym układzie przeciwnym

- przemywanie ciągle IV-stopniowe

Proces IV-stopniowego przemywania przeciwnym przedstawia można schematem:



gdzie: q_0 - osad surowy /przed przemywaniem/

q_1, q_2, q_3, q_4 - osady po kolejnych stopniach przemycia

Q_0 - świeża woda płuczająca

Q_4, Q_3, Q_2, Q_1 - woda po kolejnych stopniach przemycia

Rozruch:

Krok 1:
IV zbiornik

$$(a_3 = a_0) + Q_0 \longrightarrow a_4 + Q_1$$

Krok 2:
III zbiornik

$$(a_2 = a_0) + Q_1 \longrightarrow a_3 + Q_2$$

Krok 3:
II zbiornik

$$(a_1 = a_0) + Q_2 \longrightarrow a_2 + Q_3$$

Krok 4:
I zbiornik

$$a_0 + Q_3 \longrightarrow a_1 + Q_4$$

Krok 5:
II zbiornik

$$a_1 + Q_2 \longrightarrow a'_2 + Q'_3$$

Krok 6:
III zbiornik

$$a'_2 + Q_1 \longrightarrow a'_3 + Q'_2$$

Krok 7:
IV zbiornik

$$a'_3 + Q_0 \longrightarrow a'_4 + \boxed{Q'_1}$$

Krok 8:
III zbiornik

$$a'_2 + \boxed{Q'_1} \longrightarrow a''_3 + \boxed{Q''_2}$$

Krok 9:
IV zbiornik

$$a'_1 + \boxed{Q''_2} \longrightarrow a''_2 + \boxed{Q''_3}$$

Początek serii pomiarowej

seria pomiarowa:

$a_0 + Q''_3 \longrightarrow a^*_1 + Q^*_4$	/I zbiornik/
$a^*_1 + Q''_2 \longrightarrow a^*_2 + Q^*_3$	/II zbiornik/
$a^*_2 + Q'_1 \longrightarrow a^*_3 + Q^*_2$	/III zbiornik/
$a^*_3 + Q_0 \longrightarrow a^*_4 + Q^*_1$	/IV zbiornik/

osad przemyty w IV-stopniowym układzie przeciwpławowym

5.3. Określenie parametrów osadu, będących przedmiotem badań w procesie przemywania

Po zakończeniu każdej serii pomiarowej przemyte osady poddawano procesowi sedymentacji do jego początkowej objętości $/q_0/$, a następnie każdorazowo badano następujące parametry:

W wodzie nadosadowej: przewodnictwo elektrolityczne w $\mu S/cm$ jako wskaźnik zawartości wszystkich jonów obecnych w roztworze i stężenie jonów Na^+ w mg/dm^3 .

Nie oznaczano jonów Cl^- i SO_4^{2-} , które jak wiadomo z innych badań [45, 46] wymywają się łatwiej niż jony Na^+ . Zawartość kationów Na^+ w osadzie surowym jest równoważna z zawartością jonów Cl^- i SO_4^{2-} , gdyż w osadzie nie ma połączeń typu $NaOH$.

W przemytym osadzie: opór właściwy filtracji w m/kg , koncentrację s.m. w placku filtracyjnym w %, czas ssania kapilarnego $/CSK/$ w s, współczynnik ściśliwości, a także stężenie jonów Na^+ w mg/g s.m.o.

Ponadto dla osadów przemytych wyznaczano krzywe sedymentacji osadu. W badaniach tych uwzględniono także wpływ polielektrolitu na efektywność procesu zagęszczania.

6. WPŁYW WARUNKÓW PRZEMYWANIA NA PROCES SEDYMENTACJI PRZEMYTYCH OSADÓW

6.1. Metodyka badań

Badania nad sedymentacją przemytych osadów prowadzono w wyskalowanych cylindrach o objętości 1000 cm^3 . Według Shaefer'a [47] szybkość zagęszczania osadów chemicznych jest niezależna od rozmiarów cylindra, zatem modelowanie procesu zagęszczania może

się odbywać przy zastosowaniu małych próbek.

Efekt sedymentacji mierzony był zmianą objętości warstwy osadu w czasie. Procesowi międzyfazowego zagęszczania poddano osady $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ przemyte w układzie periodycznym i ciągłym /wg. metodyki p. 5/ jeden dzień i kilka tygodni po ich wytrąceniu. W przypadku osadów świeżo wytrąconych wykonano także badania nad wpływem polielektrolitu na efekt sedymentacji. Wobec małego wpływu polielektrolitów dostępnych na rynku krajowym /Rokrysol WF1, WF2, Gigtar/ zastosowano polielektrolit produkcji USA o nazwie Hercofloc 831 A /polielektrolit anionowy o ciężarze molekularnym $6 - 8 \times 10^6$ / w stałej dawce $2 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Roztwór polielektrolitu o stężeniu 0,01 % dodawany był jednorazowo do próbki przed sedymentacją po I-ym stopniu przemycia. Próbki po kolejnych stopniach przemycania nie były wspomagane dodatkowo polielektrolitem, który wymywa się dość trudno [45] i pozwala utrzymać osadom strukturę kłaczkową, ułatwiającą sedymentację nawet podczas ozerostopniowego procesu przemycania przy tak dużych stosunkach przemycania k jak 2 czy 9.

Dla uniknięcia wpływu starzenia się polimeru stosowano roztwór tylko w ciągu 1-go tygodnia po jego przygotowaniu [48] .

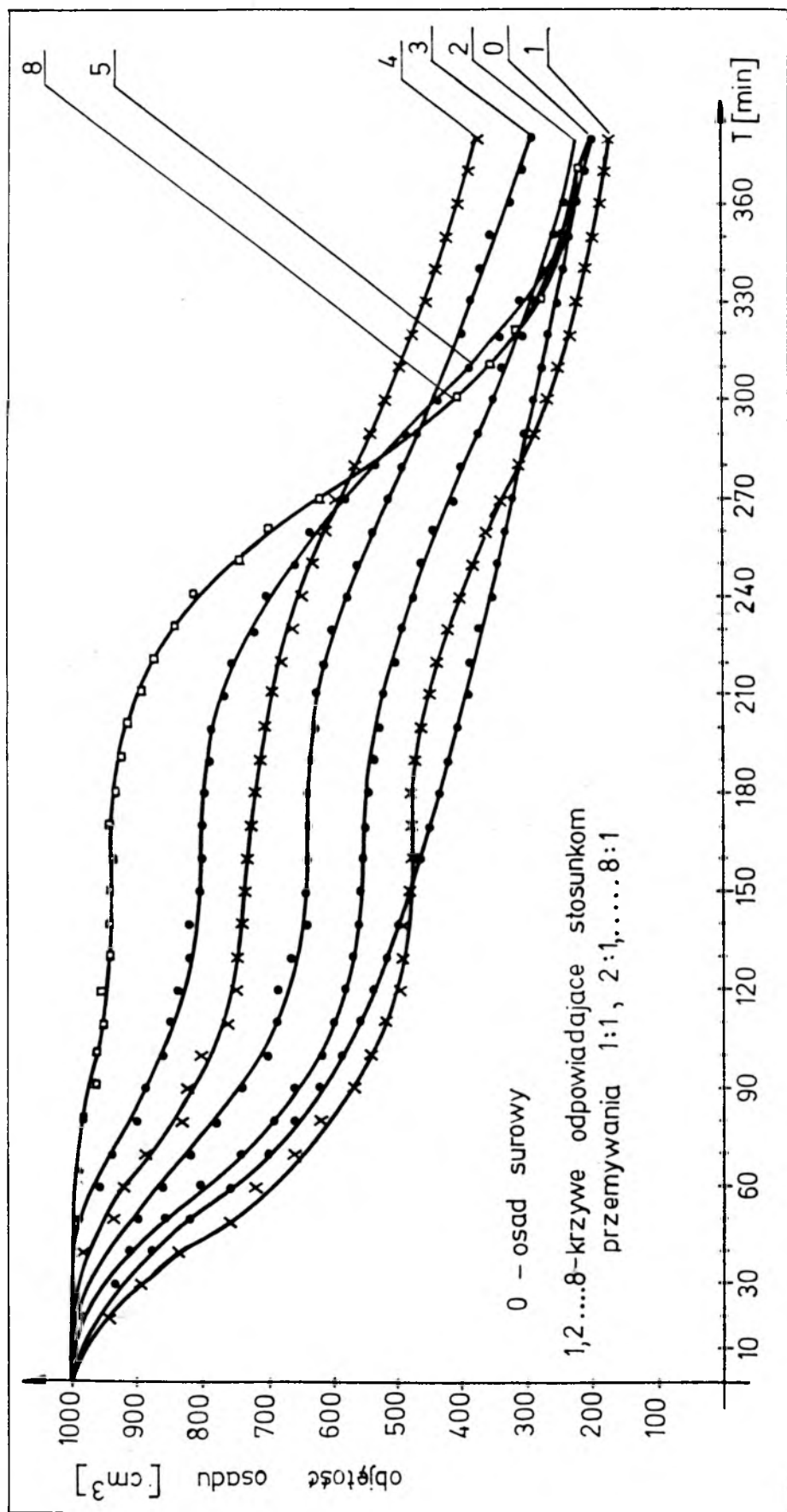
Temperatura otoczenia podczas flokulacji wynosiła $20 - 23^\circ\text{C}$.

Stosowano standardową procedurę prowadzenia procesu flokulacji [48] . Po dodaniu polimeru do osadu, zawartość zlewki mieszano mieszadłem magnetycznym z prędkością 100 obr./min. przez 30 s, a następnie powoli z prędkością 30 obr./min. przez 2 min.

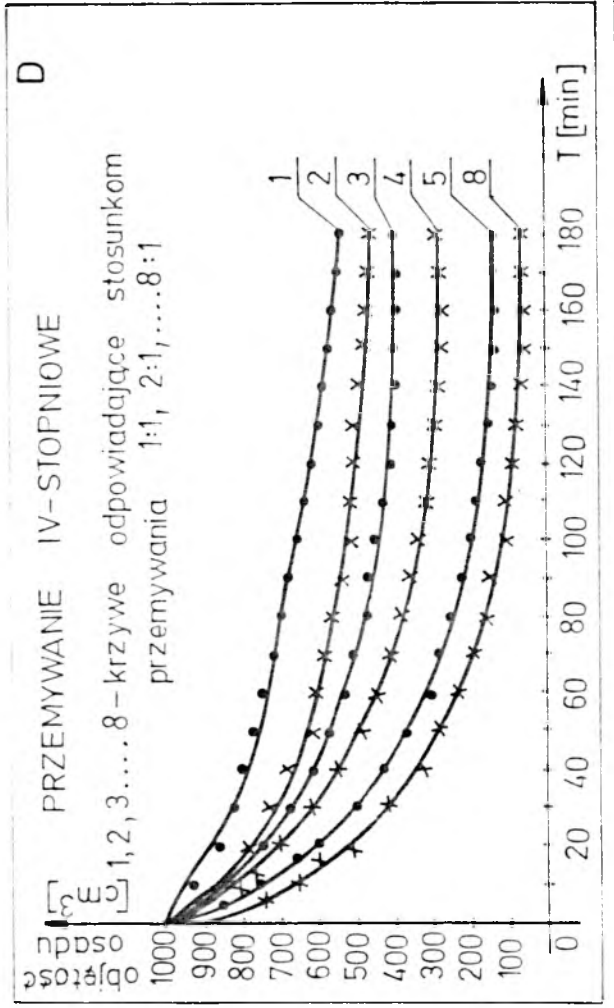
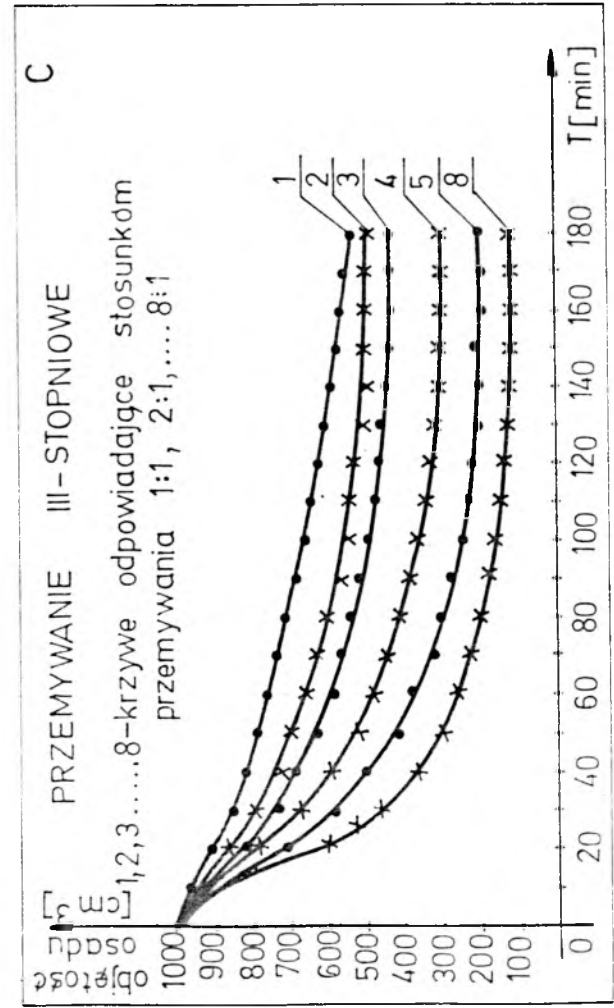
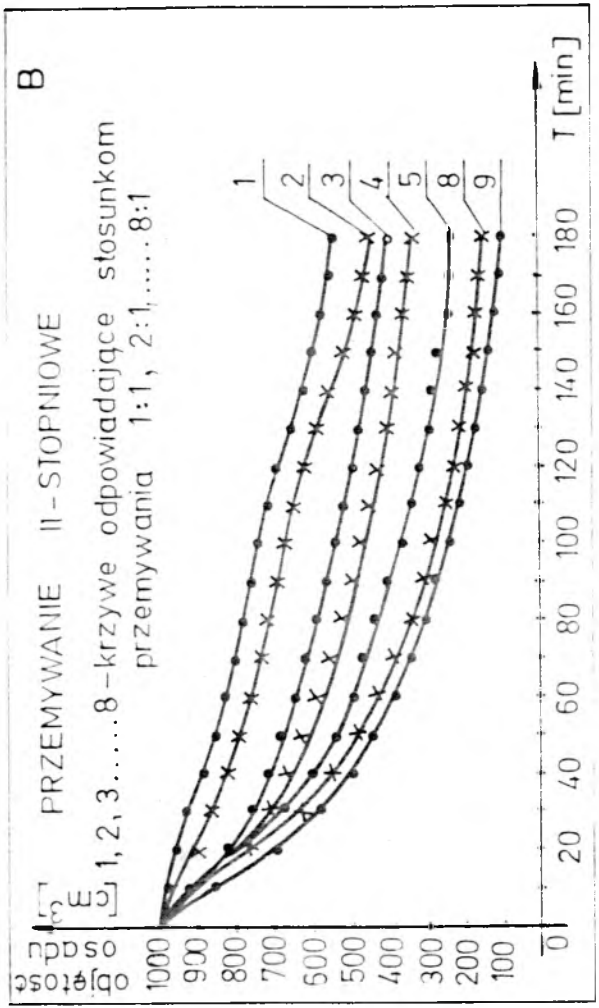
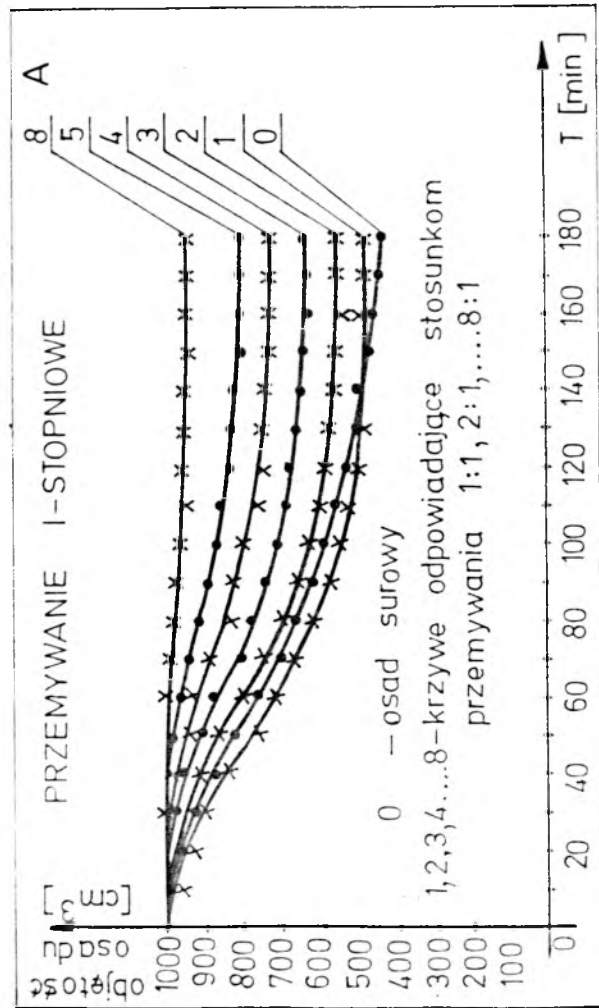
6.2. Wyniki badań

Wyniki badań zestawiono na rysunkach 6.1. - 6.8. Dotyczą one wyników badań uzyskanych przy zastosowaniu metody periodycznej

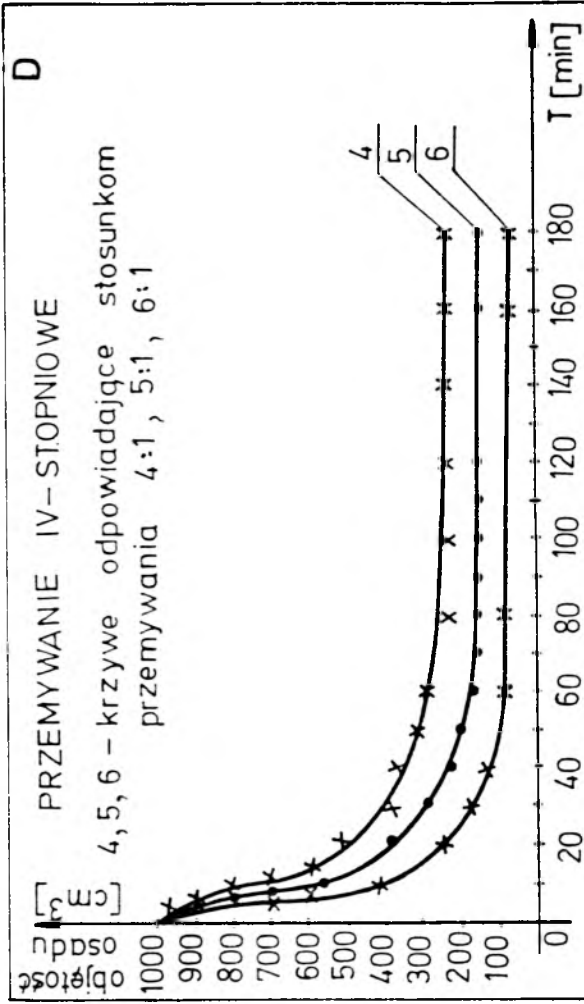
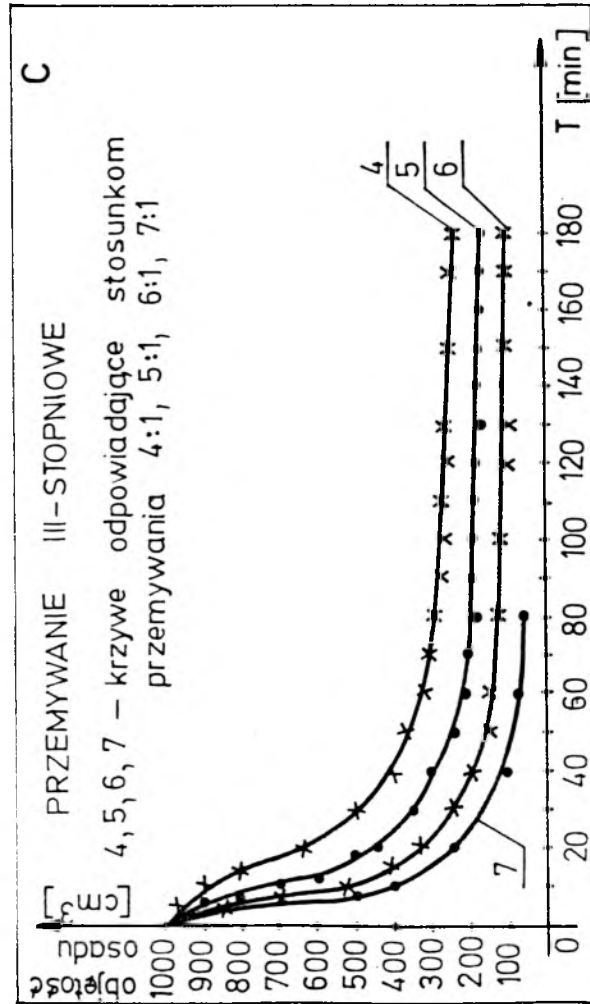
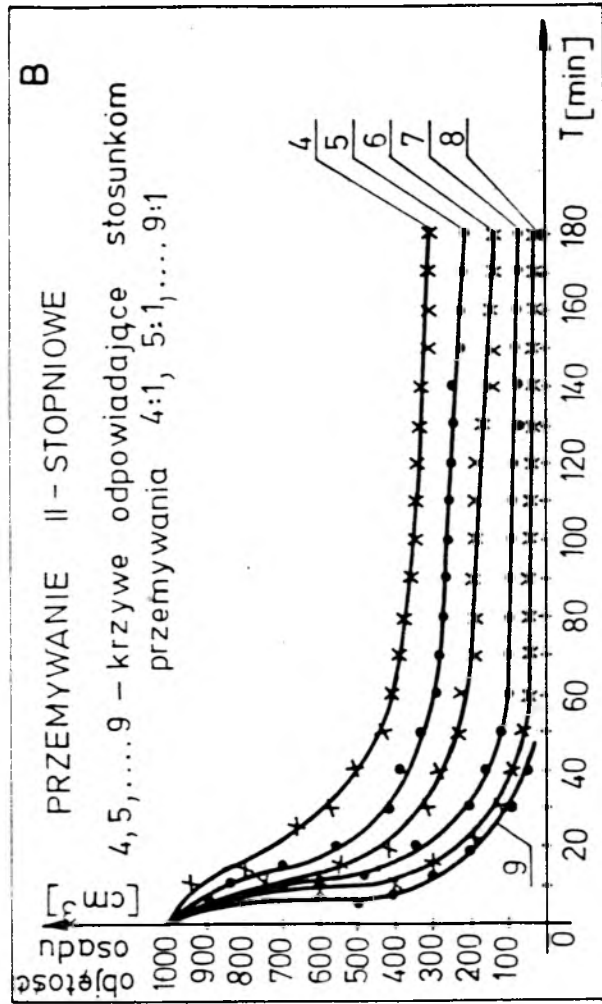
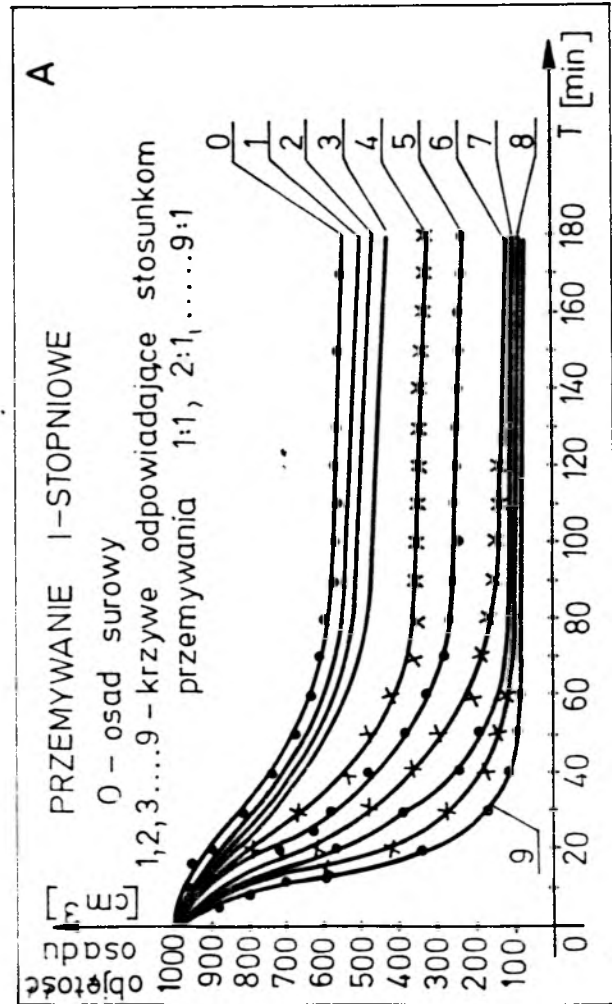
Rys. 6.1. Wpływ warunków przemylwania w procesie jednostopniowym na przebieg
sedymtacji osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$



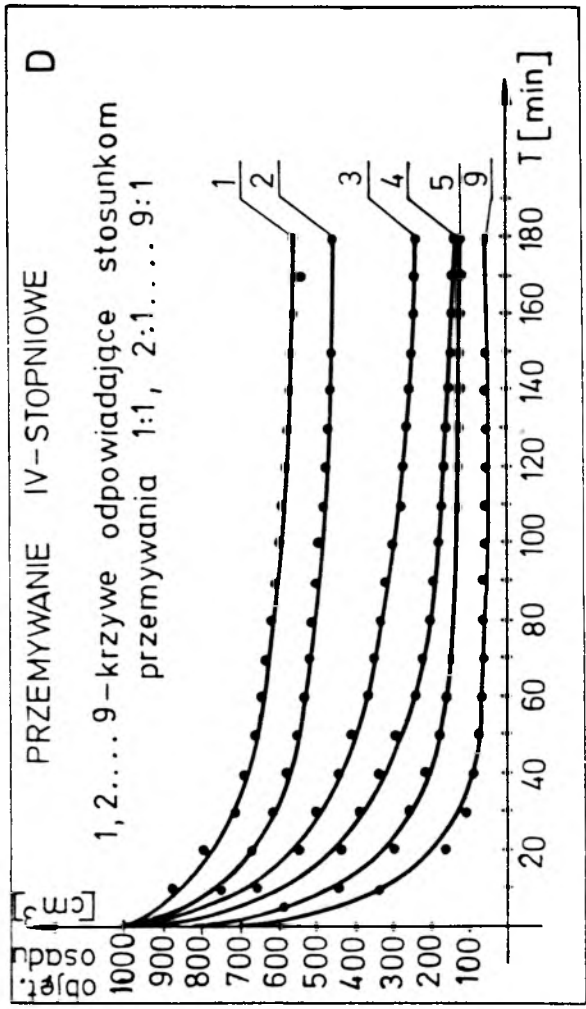
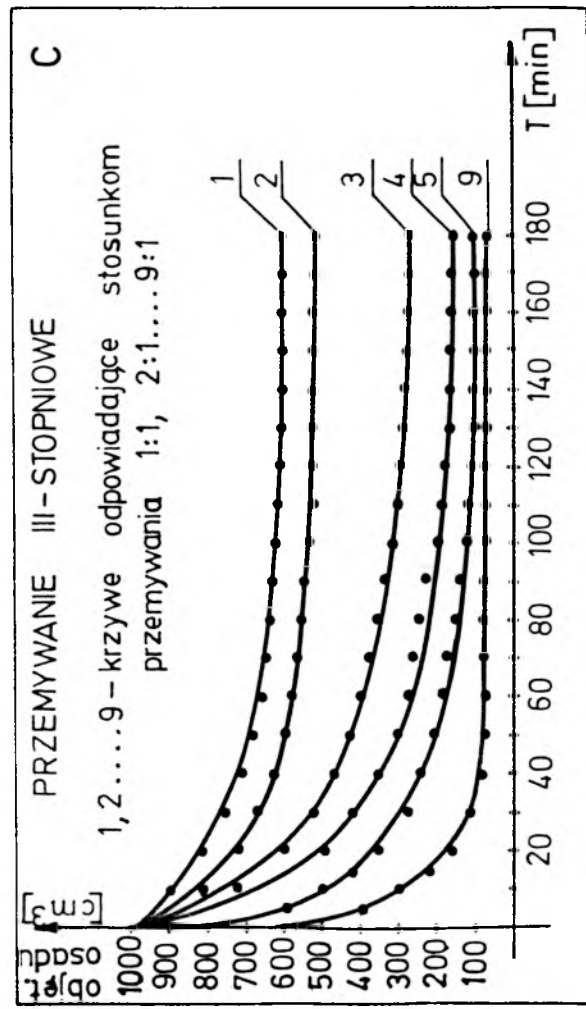
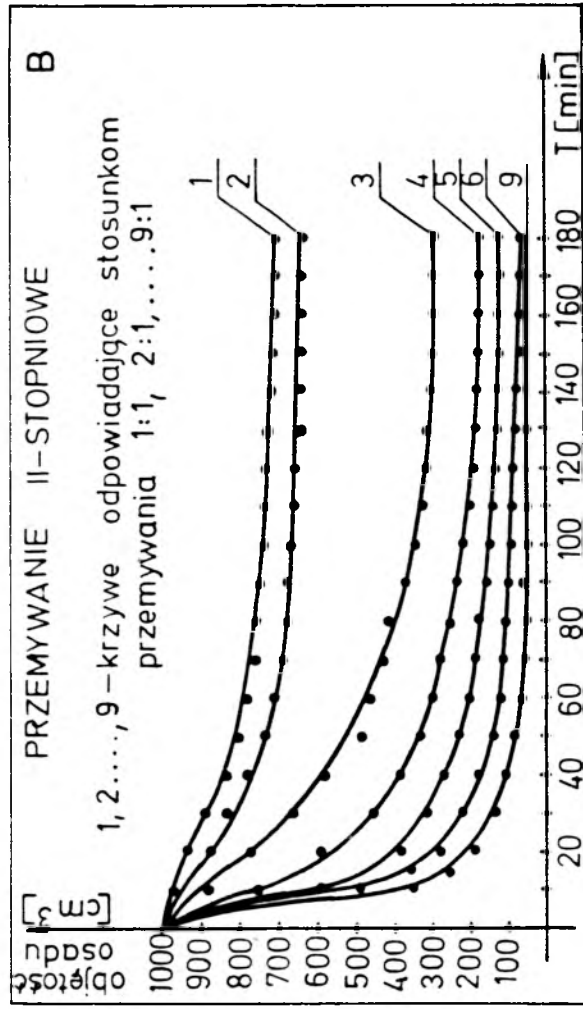
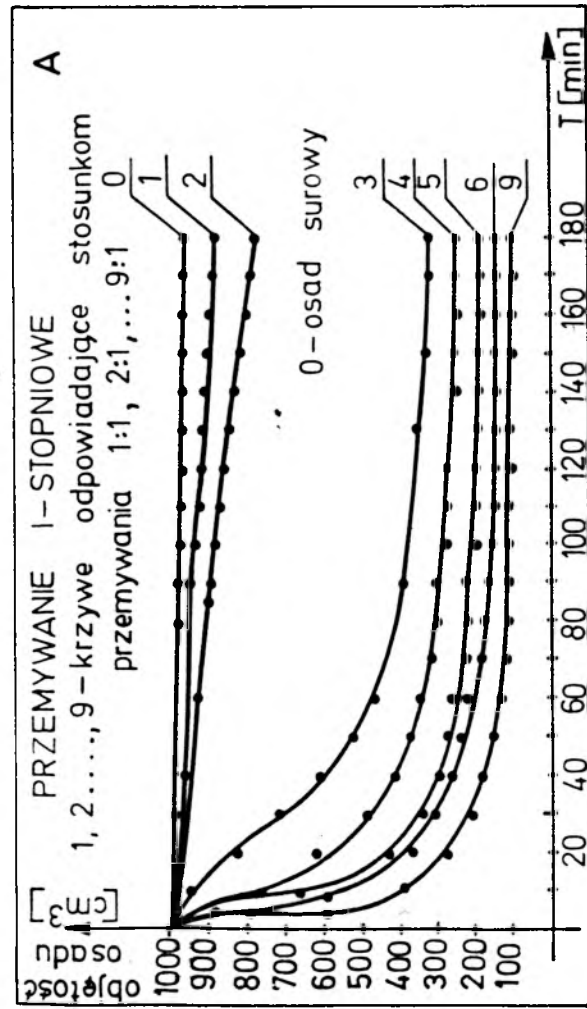
Rys. 6.2. Wpływ warunków przemycania na przebieg sedymentacji osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$



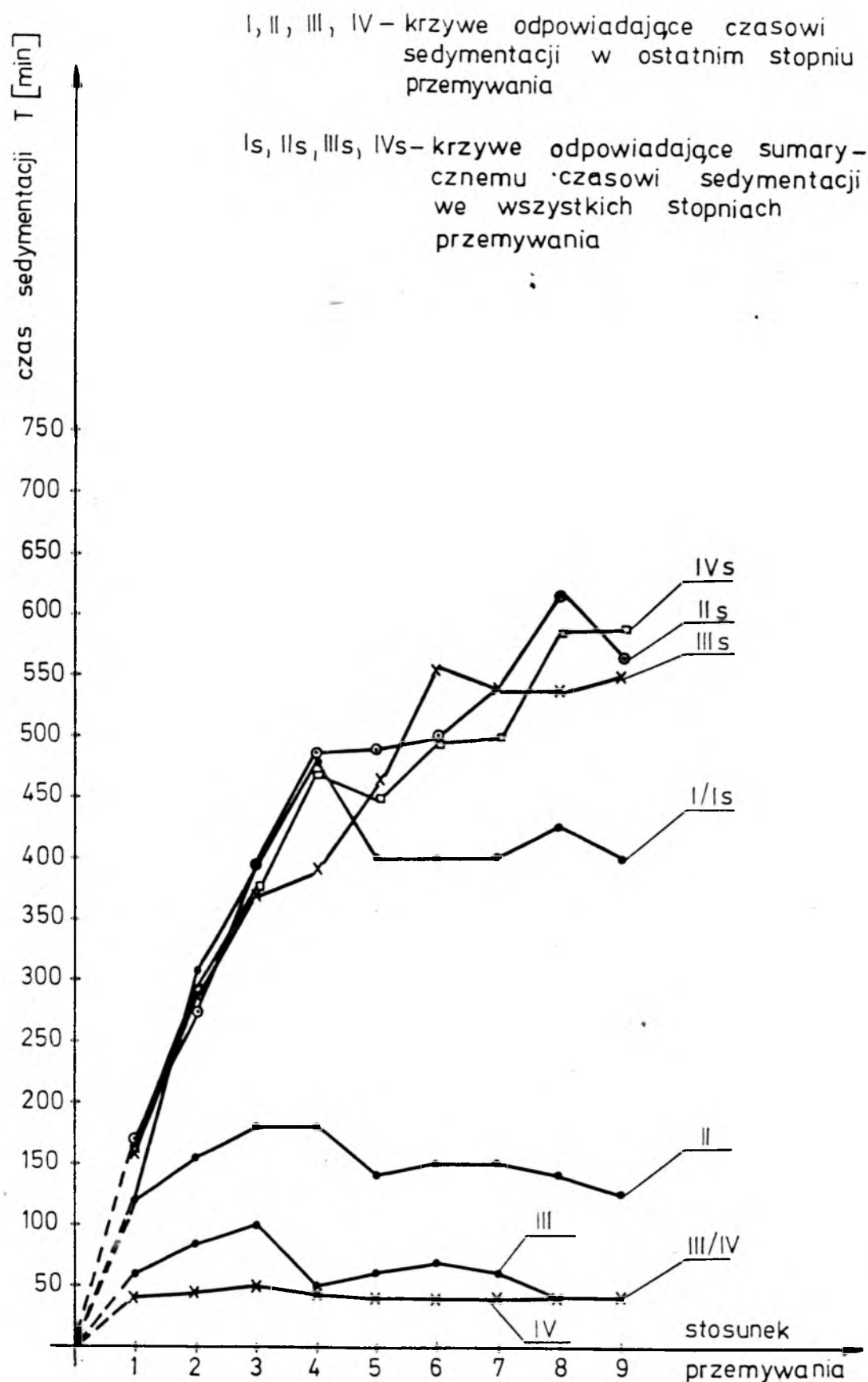
Rys. 6.3. Wpływ warunków przemycania na przebieg sedymentacji osadu $\text{Co}(\text{OH})_2$



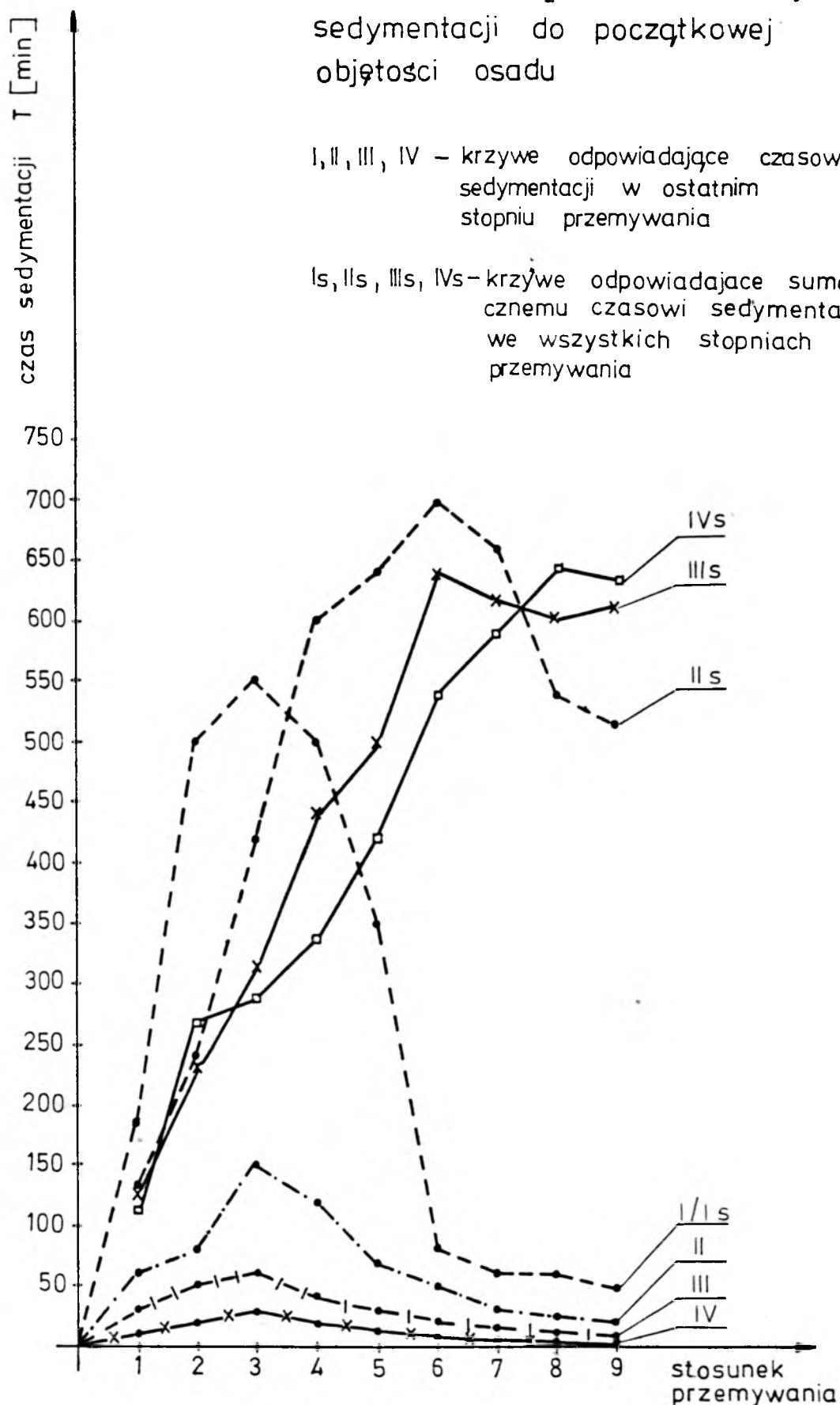
Rys. 6.4. Wpływ warunków sprzymywania na przebieg sedymentacji osadu $\text{Cr}(\text{OH})_3$



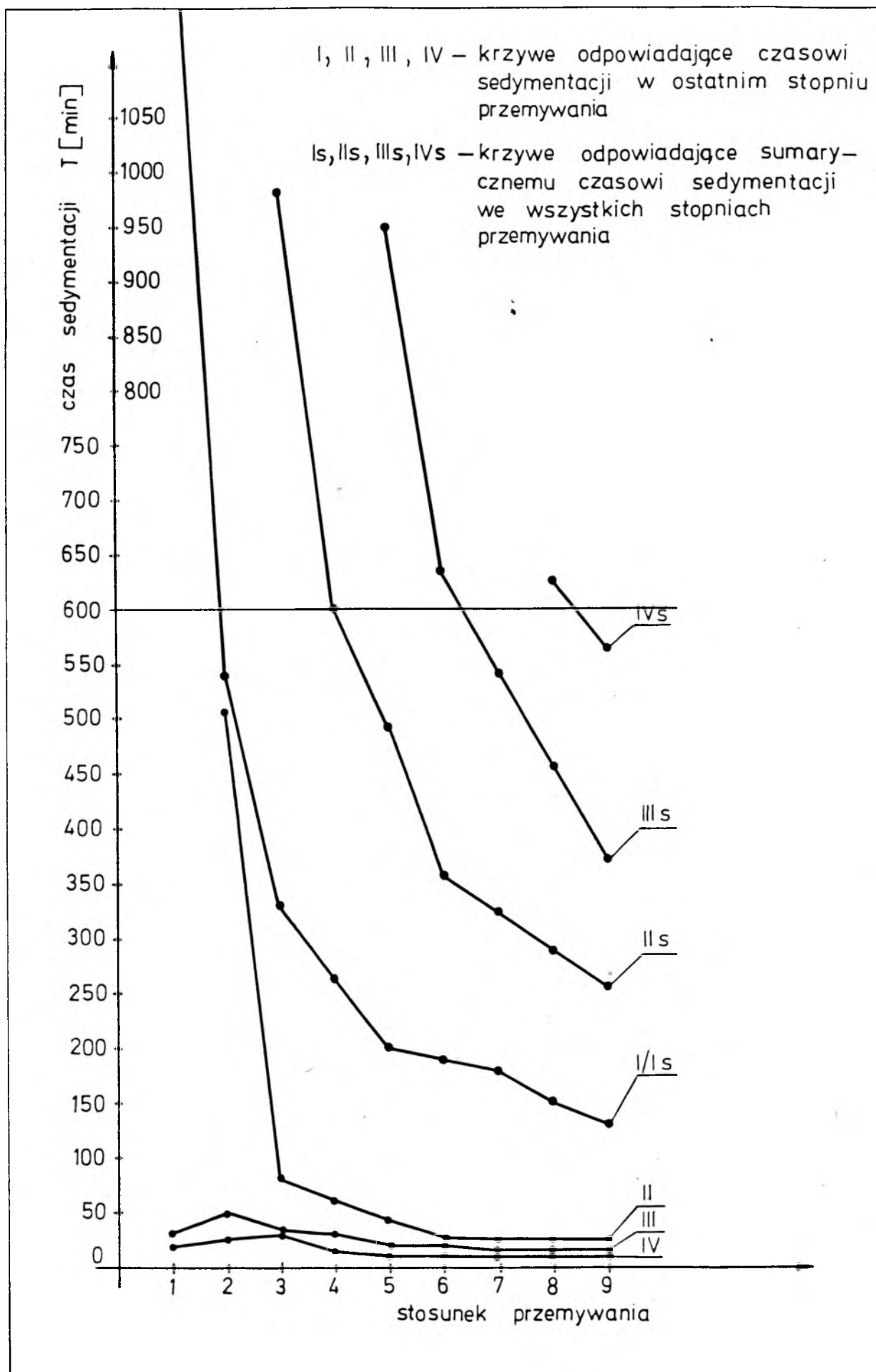
Rys. 6.5. Wpływ warunków przemywania osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na czas sedymentacji do początkowej objętości osadu



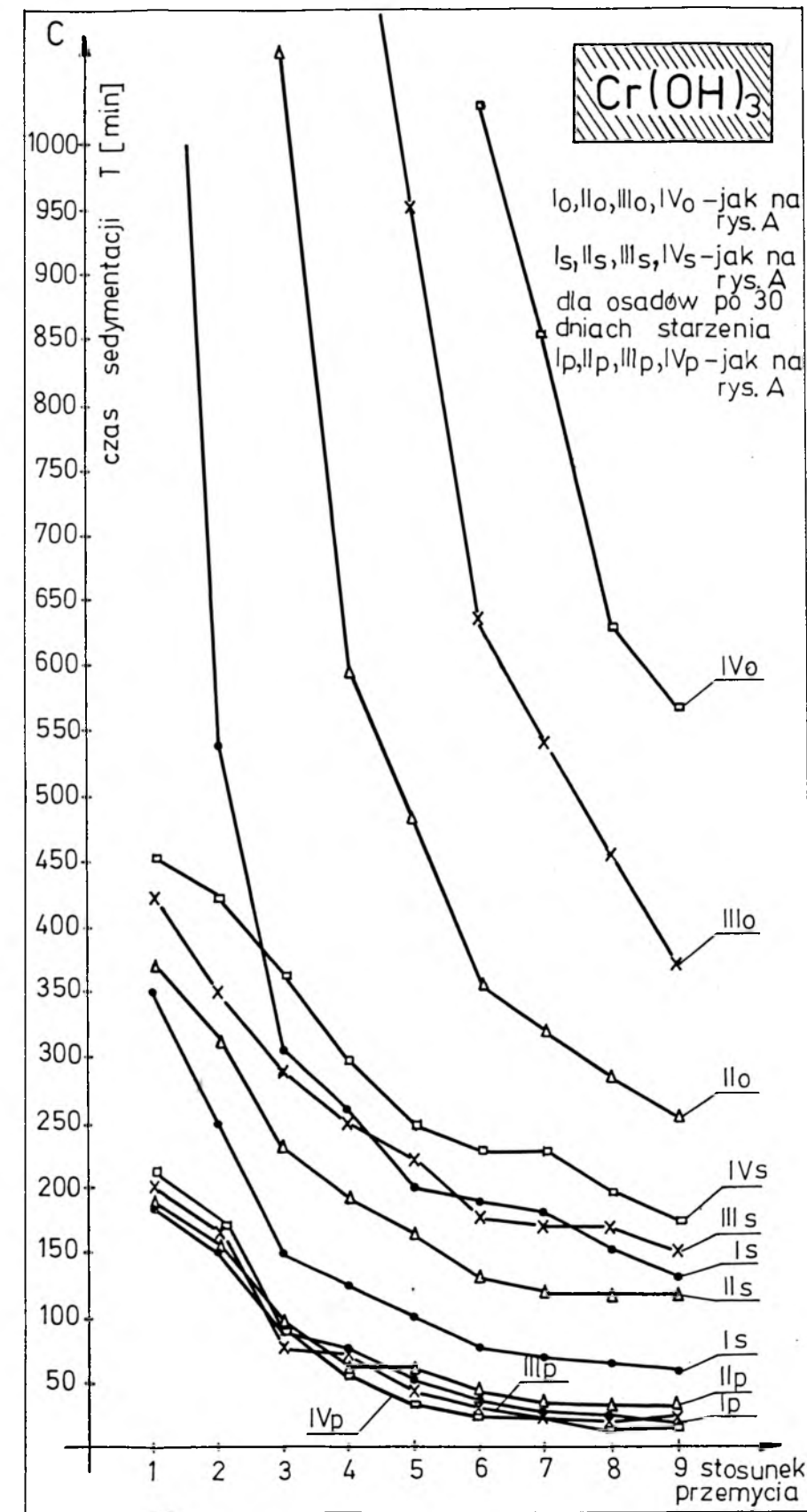
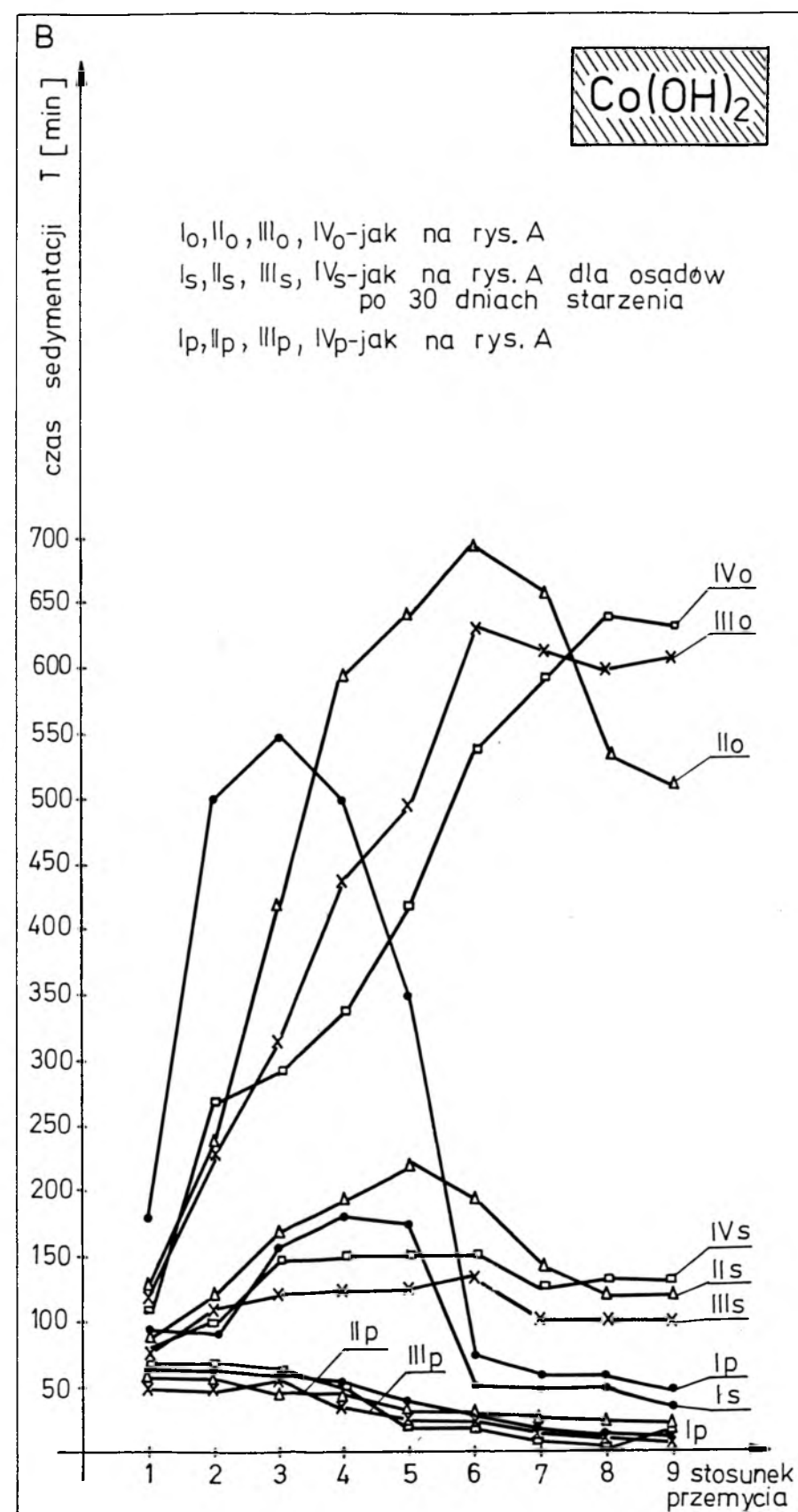
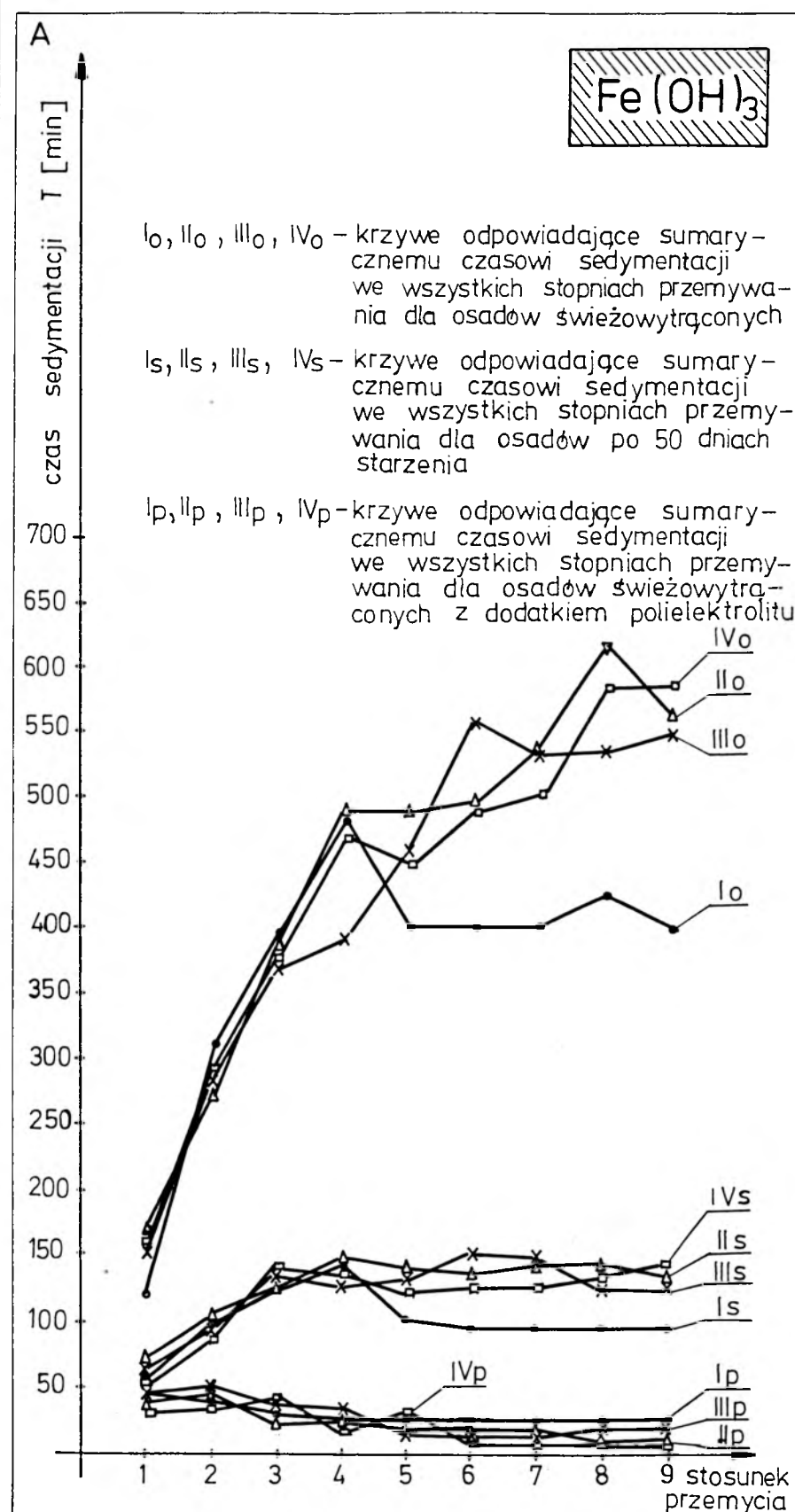
Rys. 6.6. Wpływ warunków przemywania osadu $\text{Co}(\text{OH})_2$ na czas sedymentacji do początkowej objętości osadu



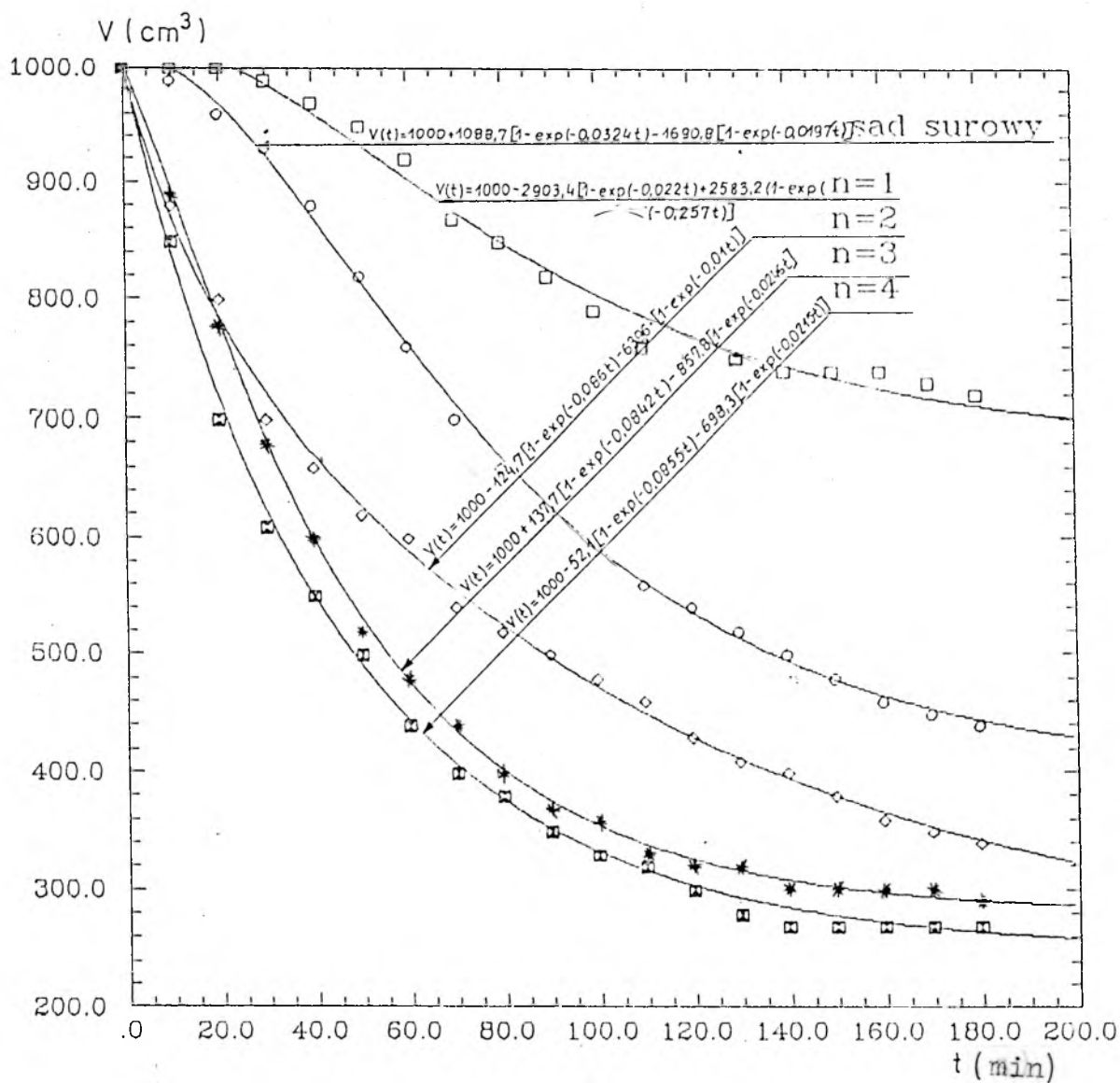
Rys. 6.7. Wpływ warunków przemywania osadu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ na czas sedimentacji do początkowej objętości osadu



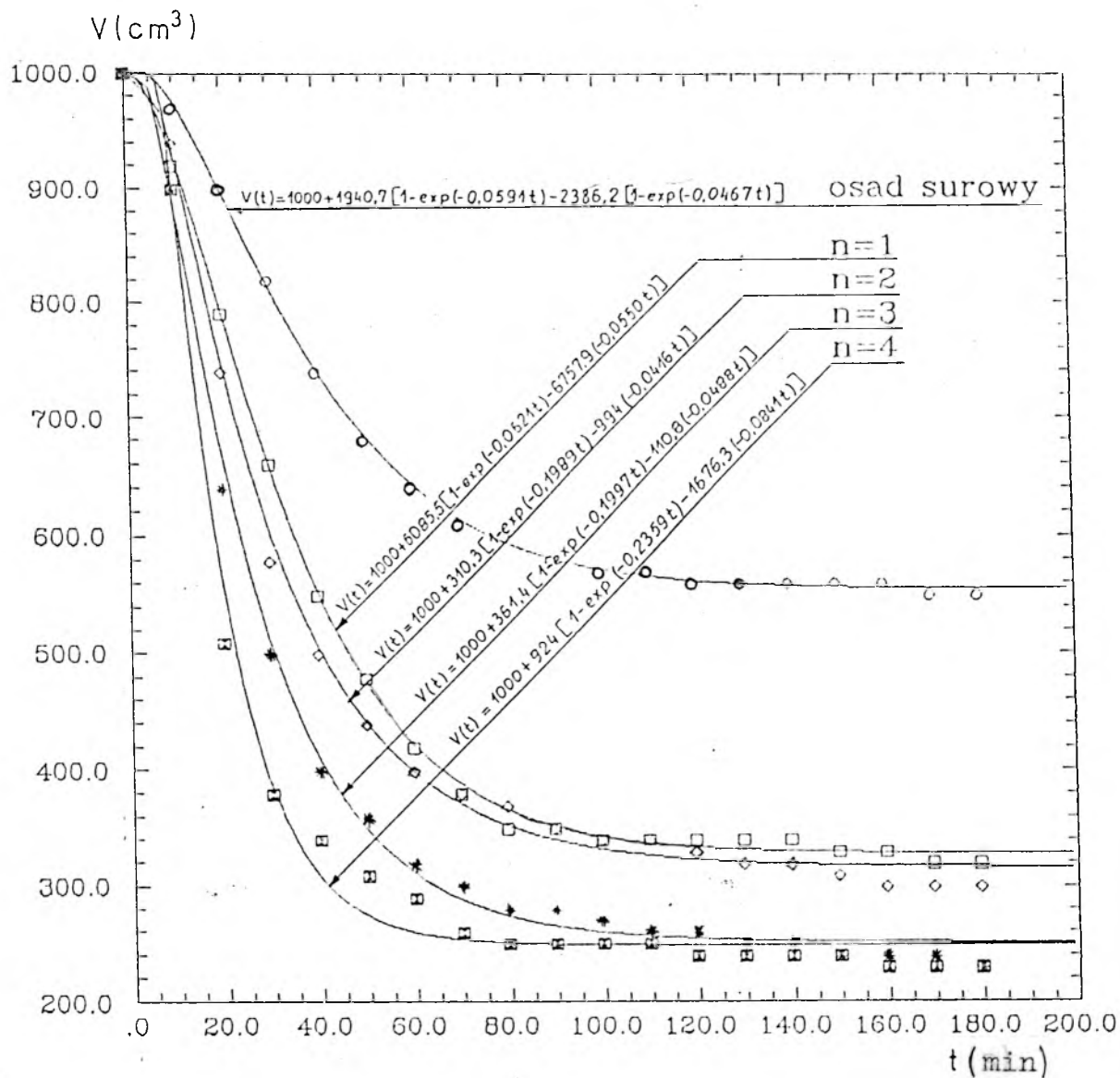
Rys. 6.8. Wpływ warunków przemywania osadów $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ i $\text{Cr}(\text{OH})_3$ na czas sedymentacji do początkowej objętości osadu



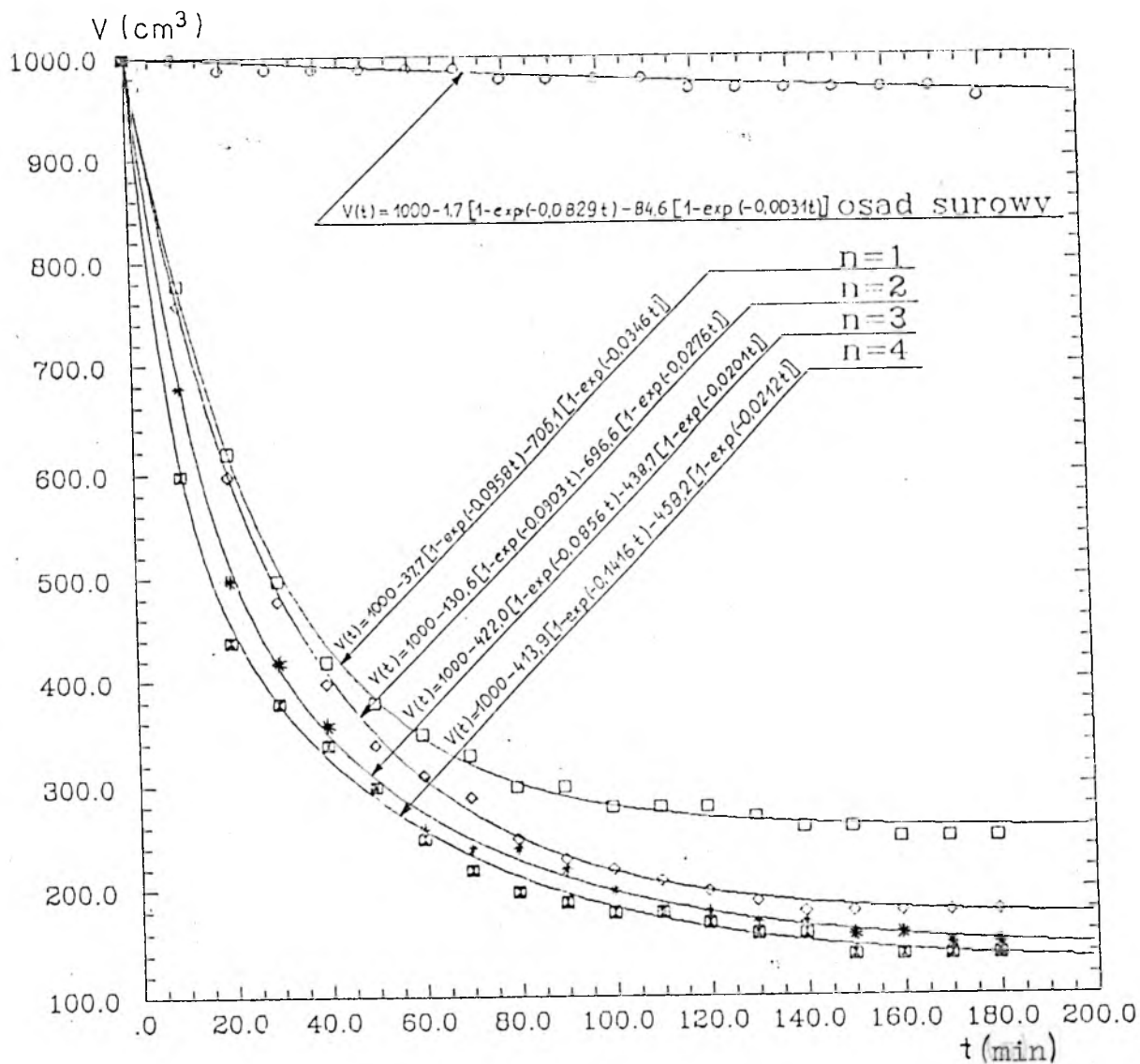
Rys. 6.9. Aproksymacja wyników doświadczalnych procesu
 sedymentacji przemytego osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ krzywą,
 w postaci: $V(t) = V_0 + p[1 - \exp(-at)] - q[1 - \exp(-bt)]$
 (oznaczenia w tekście). Założony stosunek
 przemycia $K=4$



Rys. 6.10. Aproksymacja wyników doświadczalnych procesu sedymentacji przemytego osadu $\text{Co}(\text{OH})_2$ krzywą, w postaci: $V(t) = V_0 + p[1 - \exp(-at)] - q[1 - \exp(-bt)]$ (oznaczenia w tekście). Założony stosunek przemycia $K = 4$



Rys. 6.11. Aproksymacja wyników doświadczalnych procesu
sedymentacji przemytego osadu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ krzywą,
w postaci: $V(t) = V_0 + p[1 - \exp(-at)] - q[1 - \exp(-bt)]$
(oznaczenia w tekście). Założony stosunek
przemywania $K = 4$



i ciągłej, dla których zaobserwowano podobny charakter sedymentacji. Rysunki 6.5. - 6.8. obrazują wpływ warunków przemywania na czas sedymentacji do początkowej objętości osadów.

Oznacza to, że jeśli sedymentację prowadzono w cylindrach o objętości 1000 cm^3 to przykładowo przy jednostopniowym procesie przemywania i stosunku 4 : 1 w cylindrze znajdowało się 200 cm^3 uwodnionego osadu surowego i 800 cm^3 wody wziętej do przemycia. Zatem w tym przypadku czas sedymentacji do początkowej objętości osadu równał się czasowi, w którym 1 dm^3 rozcieńczonego, przemytego osadu zagęszczał się do objętości 200 cm^3 /zgodnie z założoną metodyką przemywania/. Sumaryczny czas sedymentacji T ma sens dla stopnia przemywania $n > 1$ i oznacza sumę czasów potrzebnych na sedymentację osadu do początkowej objętości wziętej do badań w kolejnych stopniach przemywania.

Rysunek 6.8. przedstawia porównanie efektów sedymentacji mierzonych czasem sedymentacji do objętości początkowej osadu w funkcji stosunku i stopnia przemywania dla osadów: świeżowytrąconych i niewspomaganych flokulacją, świeżowytrąconych z działaniem polielektrolitu, przemytych kilka tygodni po ich wytraceniu bez wspomaganie flokulantem.

Rysunki 6.9. - 6.11. zawierają aproksymację danych doświadczalnych krzywą w postaci $V/t/ = V_0 + p [1 - \exp(-at)] - q [1 - \exp(-bt)]$ /gdzie a , b , p , q - parametry rzeczywiste, V_0 - objętość początkowa osadu/ dla wszystkich badanych osadów i warunków przemywania przy założonym stosunku przemycia $k = 4$.

6.3. Analiza wyników badań

Dla badanych osadów zaobserwowano różny charakter przebiegu sedymentacji w funkcji warunków przemywania określonych stopniem

i stosunkiem przemycia. Różnice te dotyczą zarówno procesu jedno jak i wielostopniowego. Rodzaj zastosowanej metody nie wpływa na uzyskane wyniki. Świadczyć to może o porównywalnym charakterze mieszania z zastosowaniem mieszadła w metodzie periodycznej i mieszania prądem wody płuczającej w metodzie ciągłej przy rozpatrywaniu procesu jednostopniowego. W procesach wielostopniowych analogiczne wyniki sedymentacji osadów przemitych obydwoma metodami świadczą o tym, że nie ilość wody płuczającej ma wpływ na charakter opisywanego procesu, a wielokrotność zagęszczania. Podczas obserwacji zauważono zjawisko szybszej sedymentacji osadów, które już wcześniej poddane były raz zagęszczaniu, a następnie powtórnemu powolnemu mieszaniu i sedymentacji, w stosunku do osadów, które sedymentowały bezpośrednio po przemyciu.

Rysunek 6.1. przedstawia krzywe sedymentacji osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, dla którego charakter rozdziału międzyfazowego w procesie jednostopniowym bardzo odbiega od pozostałych badanych osadów. Po przemyciu I-stopniowym dla zwiększającego się stosunku przemycania zaobserwowano coraz trudniejsze osadzanie i zjawisko, które nazwać by można względnym pęcznieniem osadu w stosunku do osadu surowego. Zjawisko to polega na obserwowanym zwiększaniu objętości zagęszczanego osadu wraz ze zwiększoną ilością wody zużytej do płukania dla określonego czasu sedymentacji. Na krzywych wyodrębnić można punkty zaznaczające dwufazowość procesu sedymentacji. Po 2,5-godzinnej sedymentacji, w czasie której granica faz osadu przemitygo opada dużo wolniej niż osad surowy następuje dla wszystkich stosunków przemycania krótki okres /około 30 minut/, kiedy poziom osadu przemitygo się nie obniża. Potem następuje drugi etap zagęszczania.

Jedynie dla stosunku przemywania $k = 1$ osad $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ sedymentuje w ciągu pierwszych 3 godzin szybciej niż osad surowy. W ciągu kolejnych dwóch godzin osad surowy sedymentuje szybciej niż osady przemyte w stosunku 1 : 1. Po tym czasie osady przemyte zagęszczają się ponownie szybciej od osadu surowego.

Dla kolejnych stosunków przemywania od 2 : 1 do 4 : 1 obserwuje się podobny charakter krzywych sedymentacji jednak różny od pozostałych badanych. Osady $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ przemyte w stosunku 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1 zagęszczają się trudniej od osadu surowego bez względu na założony czas sedymentacji.

Jednak już w stosunku przemywania 5 : 1 i wyższych widoczna jest zmiana przebiegu procesu. Po czterech godzinach od początku sedymentacji osad zaczyna dużo gwałtowniej obniżać poziom granicy faz osiągając po sześciu godzinach poziom osadu surowego. Przy przemywaniu wielostopniowym osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ wraz ze wzrostem stopnia i stosunku przemywania zwiększa się prędkość sedymentacji /rys. 6.2./.

W przypadku pozostałych badanych osadów tj. $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ zależności jak opisane powyżej dla osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ przy przemywaniu wielostopniowym są już widoczne dla przemywania jednostopniowego /rys. 6.3. i rys. 6.4./. Prędkość sedymentacji rośnie wraz ze wzrostem stopnia i stosunku przemywania.

Rysunki 6.5. - 6.8. przedstawiają zmiany jakim podlega sumaryczny czas sedymentacji w procesie periodycznym i ciągłym przeciwprądowym. Dla wszystkich badanych osadów zaobserwowano dla wielostopniowego przemywania dość długi okres sedymentacji. Dla osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ i $\text{Co}/\text{OH}/_2$ sumaryczny czas sedymentacji w procesie wielostopniowym był rzędu 10 godzin, w przypadku $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ dla różnych stosunków przemywania nawet rzędu 1 doby. Warto

jednak zauważyć, że sumaryczny czas sedymentacji nie zawsze był najwyższy dla procesu czterostopniowego. W przypadku $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ i $\text{Co}/\text{OH}/_2$ najwyższy sumaryczny czas sedymentacji notowano dla procesu dwustopniowego.

Badane osady przemywane kilka tygodni po ich wytrąceniu sedymentowały znacznie szybciej od osadów świeżowytrąconych uzyskując we wszystkich stopniach przemywania zbliżone czasy zagęszczania, chociaż dla różnych osadów krzywe miały inny charakter w zależności od stopnia i stosunku przemywania. Rysunek 6.8. pokazuje także krzywe zagęszczania osadów świeżowytrąconych wspomaganych działaniem polielektrolitu. Przy zastosowanej dawce 2 mg/dm^3 w próbce osadu przed sedymentacją po pierwszym stopniu przemywania, uzyskiwano szybki efekt zagęszczania. Sumaryczny czas przeznaczony na sedymentację osadów przemywanych w układzie wielostopniowym przy zastosowaniu wysokoaktywnych flokulantów anionowych [9] mógł być obniżony do mniej niż 1 godziny.

W trakcie obserwacji procesu sedymentacji badano uwodnienie osadów zagęszczonych. Po procesie grawitacyjnego zagęszczania uwodnienie wszystkich badanych osadów utrzymywało się w granicach 997 - 998 %, przy uwodnieniu osadów surowych 99,0 - 99,9 %.

Analizując uzyskane wyniki postawiono hipotezę, że krzywe zagęszczania można opisać funkcją w postaci:

$$V/t/ = V_0 + p [1 - \exp(-at)] - q [1 - \exp(-bt)]$$

gdzie: $V/t/$ - objętość osadu po czasie t

V_0 - objętość początkowa osadu

p, q, a, b - parametry rzeczywiste, które dla każdego osadu, metody, stosunku i stopnia przemywa-

nia dobiera się niezależnie z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów tzn. tak, aby suma kwadratów odchyleń wartości teoretycznych od doświadczalnych /podzielonych przez kwadrat błędu pomiaru/ była najmniejsza.

Zatem szukane jest minimum funkcji:

$$M(p, q, a, b) = \sum_{j=1}^{l_p} \frac{[V(t_j) - v_j]^2}{\sigma^2}$$

gdzie: $V(t_j)$ - wartość teoretyczna dla t_j

v_j - wartość doświadczalna

σ - błąd pomiaru wynoszący 10 cm^3 /dokładność skali cylindra/

l_p - liczba pomiarów / $l_p = 18$ /

Wartość oczekiwana parametru M wynosi $l_p - 4 = 14$ gdzie liczba 4 jest ilością parametrów: p, q, a, b .

Wynik dopasowania parametrów jest odrzucany gdy M przekracza wartość krytyczną H^2 zależną od poziomu istotności α /przyjęto $\alpha = 0,1$ / i liczby stopni swobody 14, tzn., gdy:

$$M > H^2_{1-\alpha}(14) = H^2_{0,9}(14) = 21,06$$

W przeważającej większości przypadków dopasowania nie można odrzucić przy tym poziomie istotności.

Przykładowo na rys. 6.9. - 6.11. pokazano wykresy zależności teoretycznych z naniesionymi punktami doświadczalnymi dla wszystkich badanych osadów i stopni przemywania, przy wybranym stosunku przemywania $k = 4$. Jednocześnie na każdym rysunku zaznaczono dopasowanie dla osadów surowych.

W tabelicy 6.1. zestawiono wartości parametrów rzeczywistych i odchylenia M . Jak łatwo zauważyć krzywe teoretyczne przybliżają w dość dobry sposób uzyskane wyniki doświadczalne.

6.4. Wnioski

1. Surowe osady badanych wodorotlenków metali $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ sedymentują trudno.
2. Dla wszystkich badanych warunków przemywania i wszystkich osadów /z wyjątkiem osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ po I-stopniowym przemywaniu/ obserwuje się dodatni wpływ przemywania na efekt sedymentacji. Im wyższy stopień i stosunek przemywania tym większa prędkość sedymentacji.
3. Osady stare - przemywane kilka tygodni po ich wytrąceniu sedymentują dużo szybciej niż osady surowe. Czas sedymentacji do początkowej objętości jest krótszy i w porównaniu z osadem surowym obniża się do 23 % dla osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, do 28,5 % dla $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i do 14 % dla $\text{Cr}/\text{OH}/_3$.
4. Dobrze dobrany flokulant anionowy powoduje przyspieszoną sedymentację osadów świeżowytrąconych gwarantując sumaryczny czas sedymentacji poniżej 1 godziny dla wszystkich stosunków przemywania w przypadku osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ i $\text{Co}/\text{OH}/_2$, dla stosunków przemywania większych niż 4 : 1 dla osadów $\text{Cr}/\text{OH}/_3$.

7. WPŁYW PRZEMYWANIA NA PARAMETRY FILTRACYJNE OSADÓW

Wykonano badania nad wpływem procesu przemywania osadów na zmianę wartości ich parametrów filtracyjnych: tzn. oporu właściwego filtracji, koncentracji s.m. w placku filtracyjnym, współczynnika ściśliwości, czasu ssania kapilarnego /C.S.K./. Uwzględniono wpływ starzenia się osadów poprzez prowadzenie badań na wodorotlenkach $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ w różnym czasie od dnia ich wytrącenia. Obserwacje prowadzono dla osadów przemytych w układzie periodycznym i ciągłym 1-go, 8-go, 14-go,

21-go, 30-go dnia po wytrąceniu dla wszystkich wymienionych osadów, a także dodatkowo 50-go dnia po wytrąceniu dla osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$.

7.1. Metodyka analityczna

7.1.1. Badania oporu właściwego filtracji

Zastosowano metodykę wg. p-ktu 3.1.2.2.

7.1.2. Badania współczynnika ściśliwości

Zastosowano metodykę wg. p-ktu 3.1.2.3.

7.1.3. Metodyka badania czasu ssania kapilarnego /C.S.K./ [49]

Czas ssania kapilarnego wyznaczano wykorzystując zjawisko ssania kapilarnego zachodzącego w procesie wchłaniania wilgoci przez bibułę filtracyjną. /Według Baskerville'a i Gale'a [49] najlepiej nadającym się papierem jest "Whatman" o gradacji chromatograficznej Nr 17/. W badaniach zastosowano bibułę filtracyjną dokładnie taką samą jak w przypadku badania oporu właściwego filtracji, podwójnie złożoną.

Aparatura składała się z dwóch części: przystawki pomiarowej i układu rejestrującego automatycznie czas ssania kapilarnego. Za CSK przyjęto średnią arytmetyczną z 50 pomiarów dla tej samej próbki. Każdy pomiar /w sekundach/ był czasem wchłaniania wilgoci z osadu przez papier filtracyjny pomiędzy dwoma pierścieniami o wymiarach:

- pierścień wewnętrzny o średnicy 3,2 cm
- pierścień zewnętrzny o średnicy 4,5 cm

Pierścienie umieszczone były centrycznie w stosunku do powierzchni kołowej wystawionej na działanie osadu, której średnice ustalono na 1,9 cm.

Ilość osadu poddana badaniu wypełniała cylinder o wydrażeniu wewnętrznym w kształcie stożka ściętego o wymiarach:

- średnica zewnętrzna - 1,9 cm
- średnica wewnętrzna podstawy stożka - 1,8 cm
- średnica wewnętrzna szczytu stożka - 1,0 cm
- wysokość cylindra - 5 cm

W czasie pomiaru cylinder wypełniony osadem umieszczony był na przestrzeni kołowej wystawionej na działanie osadu.

Pomiar prowadzono w temperaturze pokojowej z dokładnością do 1 sekundy, z zastosowaniem mechanicznego licznika przekaźnikowego produkcji NRD firmy MASSI o napięciu sterującym stałym 24 V i częstotliwości maksymalnej 50 imp/s.

7.1.4. Metodyka określania stężenia s.m. w placku filtracyjnym

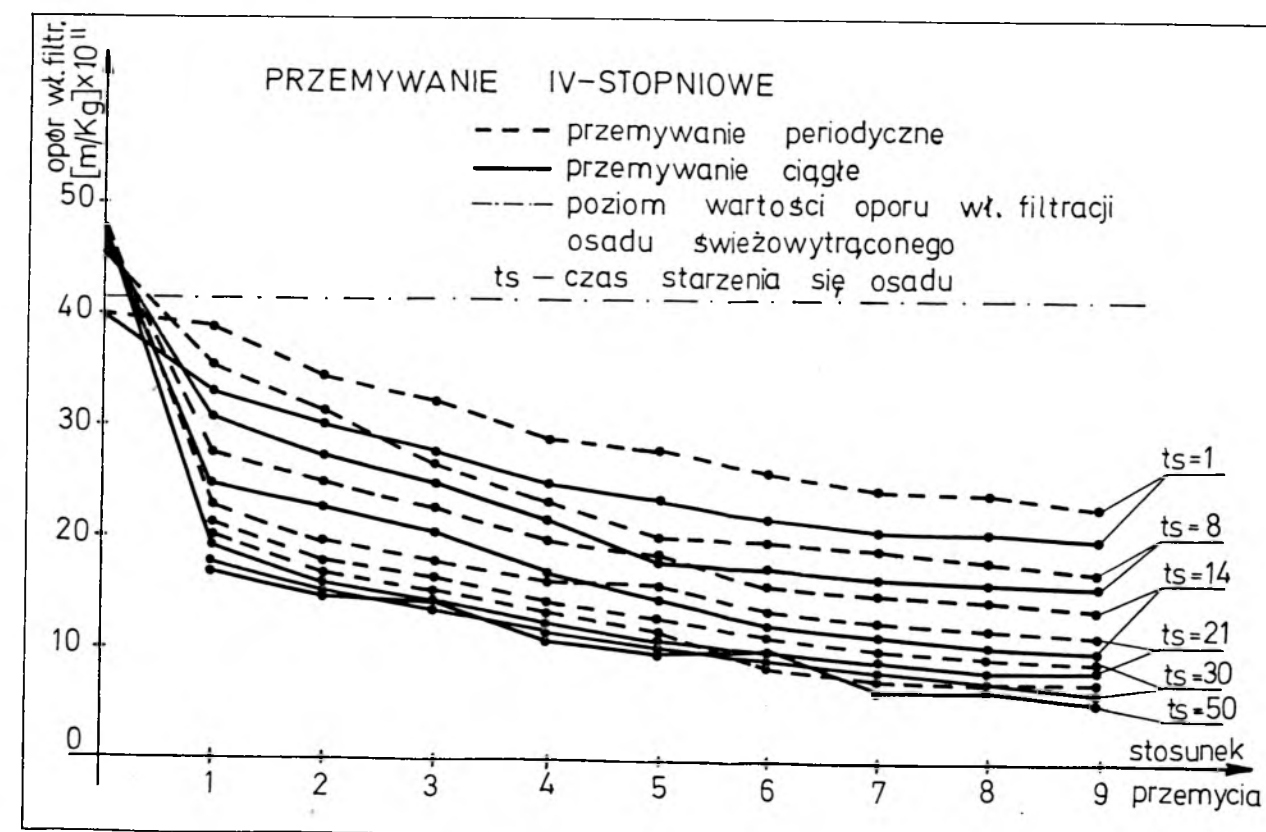
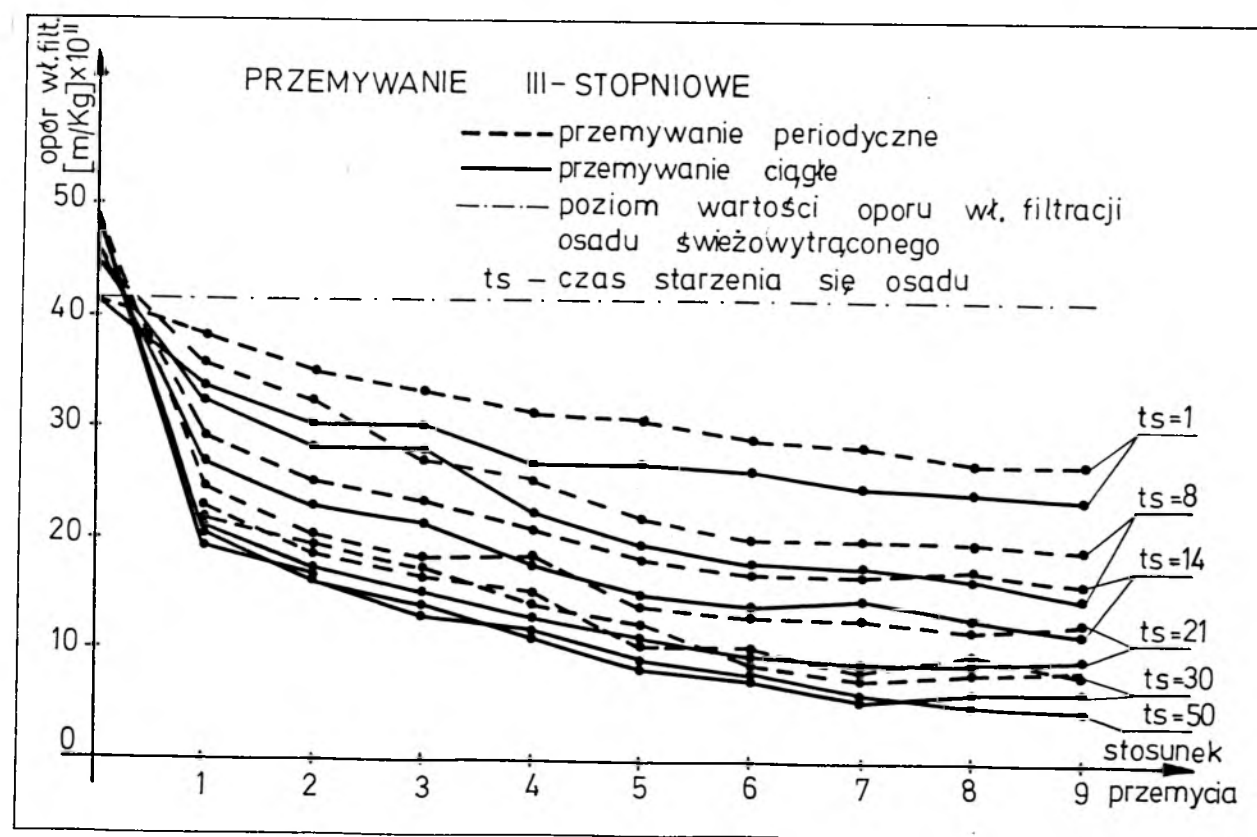
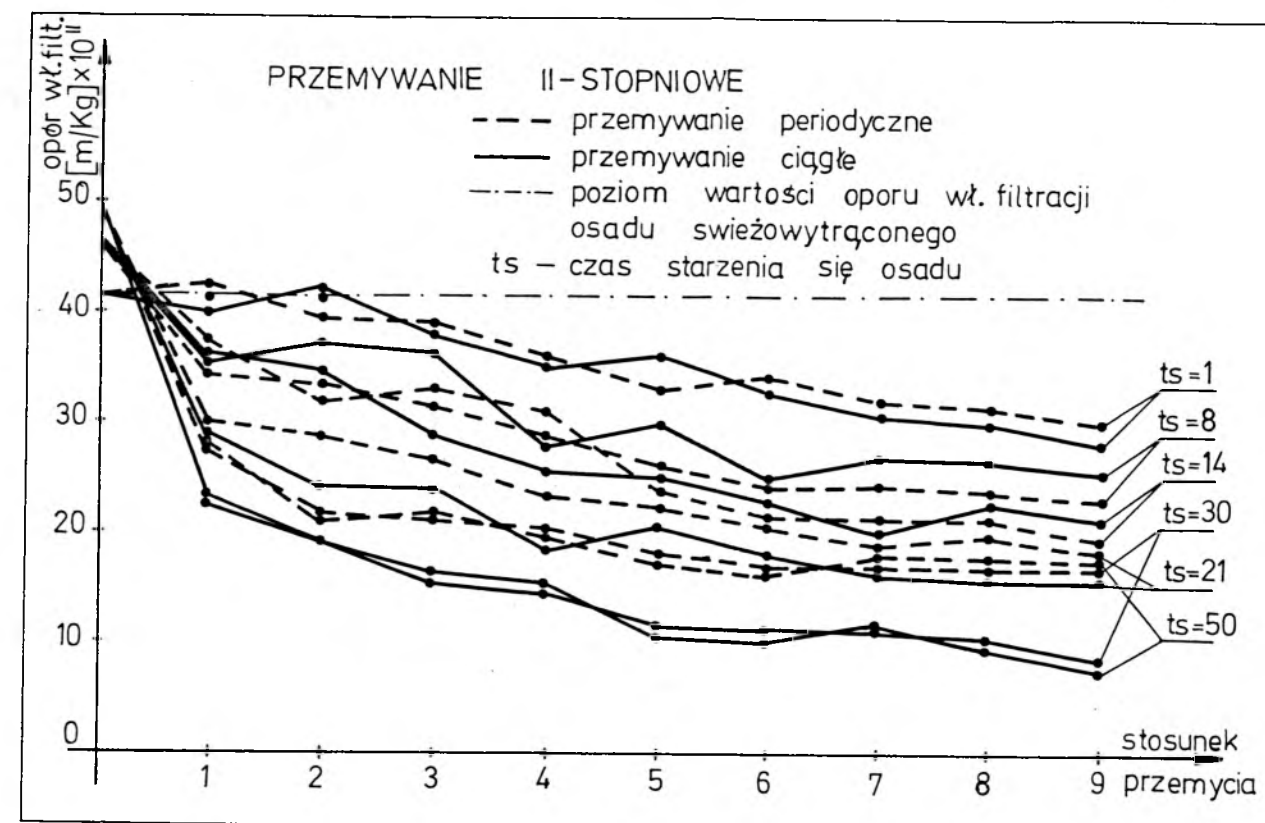
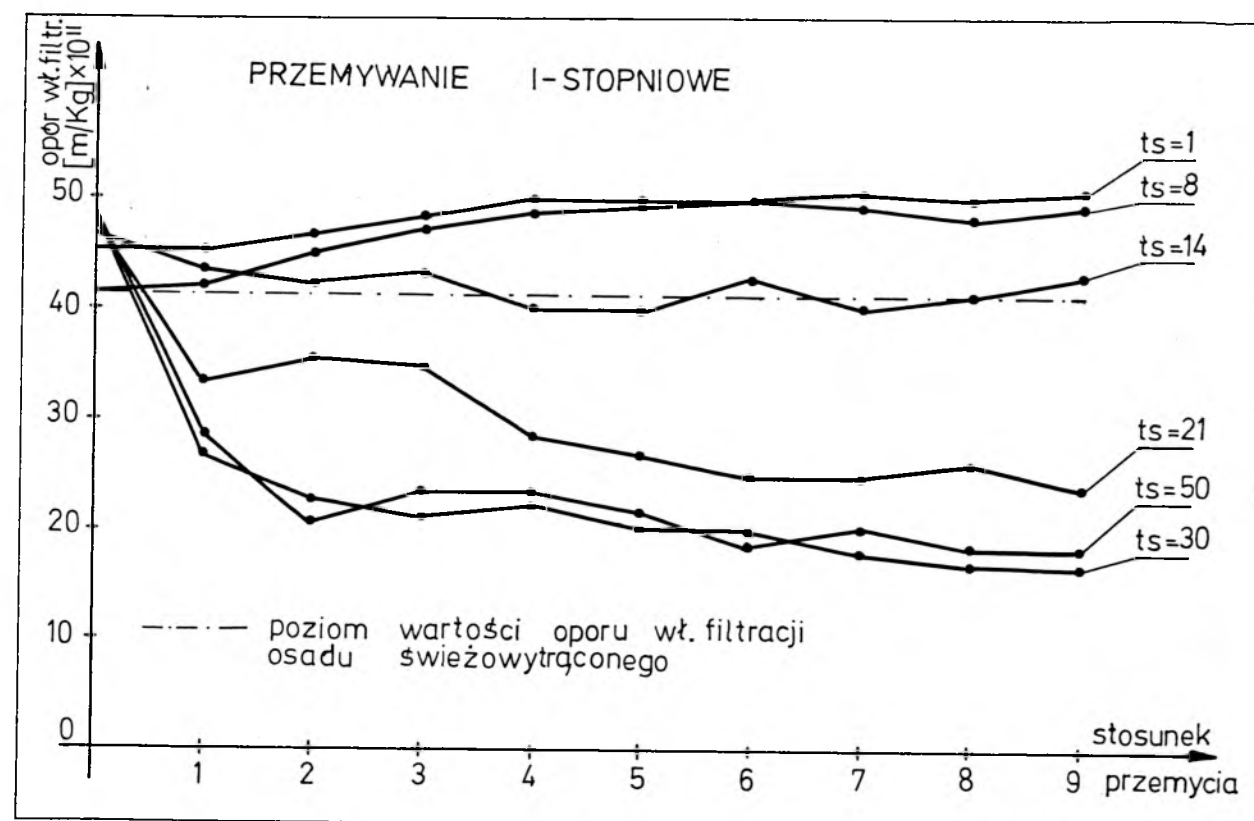
Zastosowano metodykę wg. PN-75/C-04616/01.

7.2. Wyniki badań

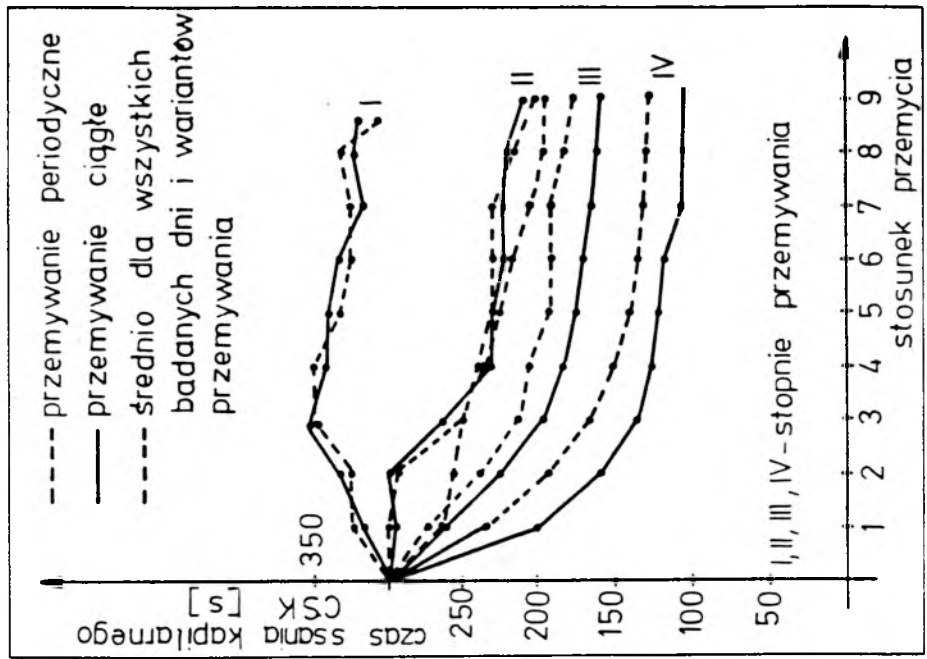
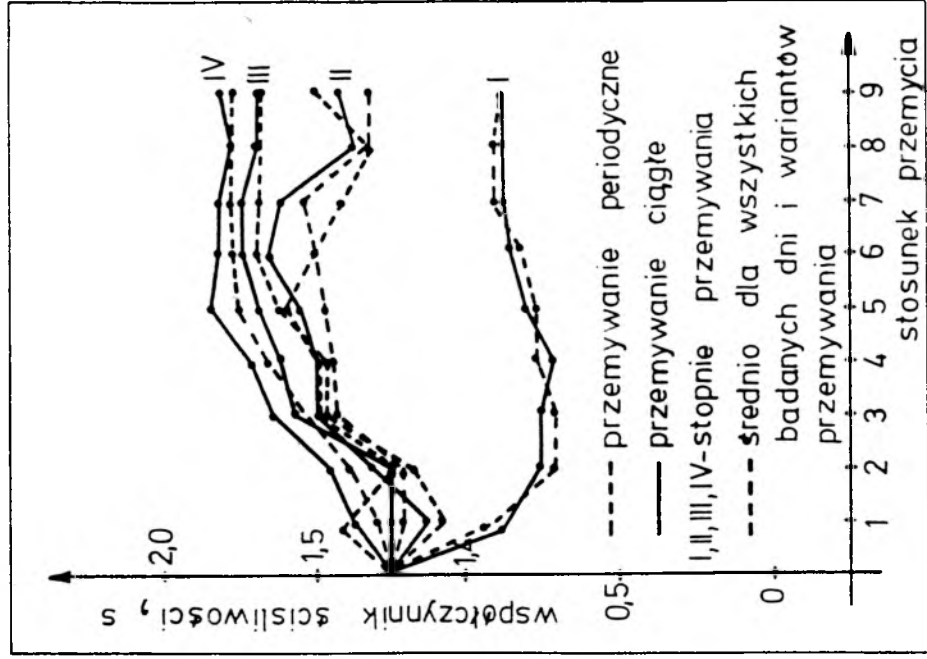
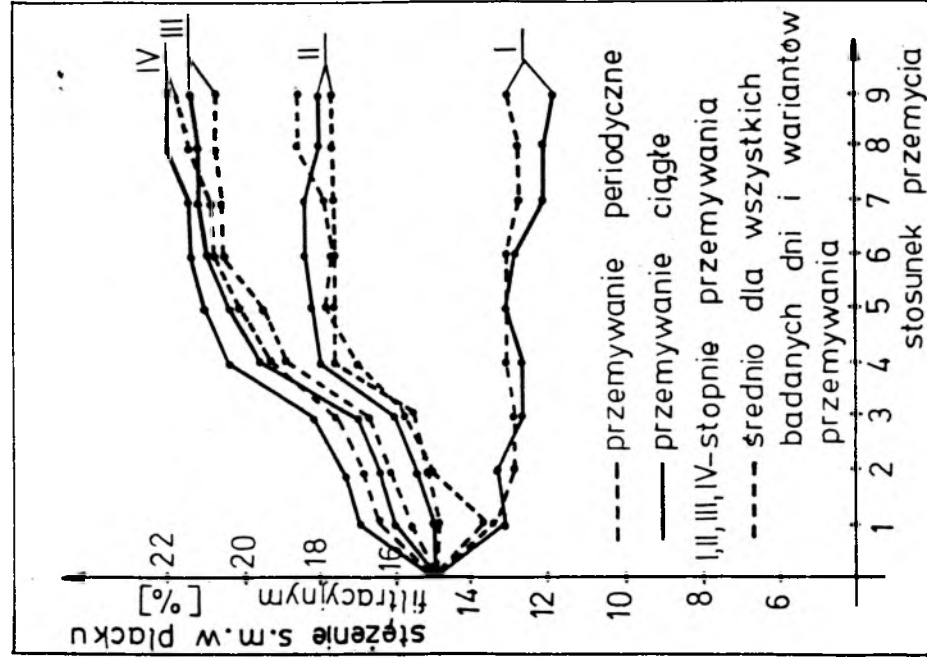
Wyniki badań nad wpływem procesu przemywania na zmiany wartości parametrów filtracyjnych osadów przedstawiono w tablicach 7.1. - 7.7. i rys. 7.1. - 7.6.

Rysunki 7.1. , 7.3., 7.5. przedstawiają zmiany wartości oporu właściwego filtracji badanych osadów w funkcji zastosowanej metody przemywania /periodyczne, ciągłe/, stosunku i stopnia przemywania. Krzywe te zostały sporządzone z uwzględnieniem różnych czasów starzenia się osadów przed procesem przemywania. Pozioma przerywana linia na każdym wykresie obrazuje tło

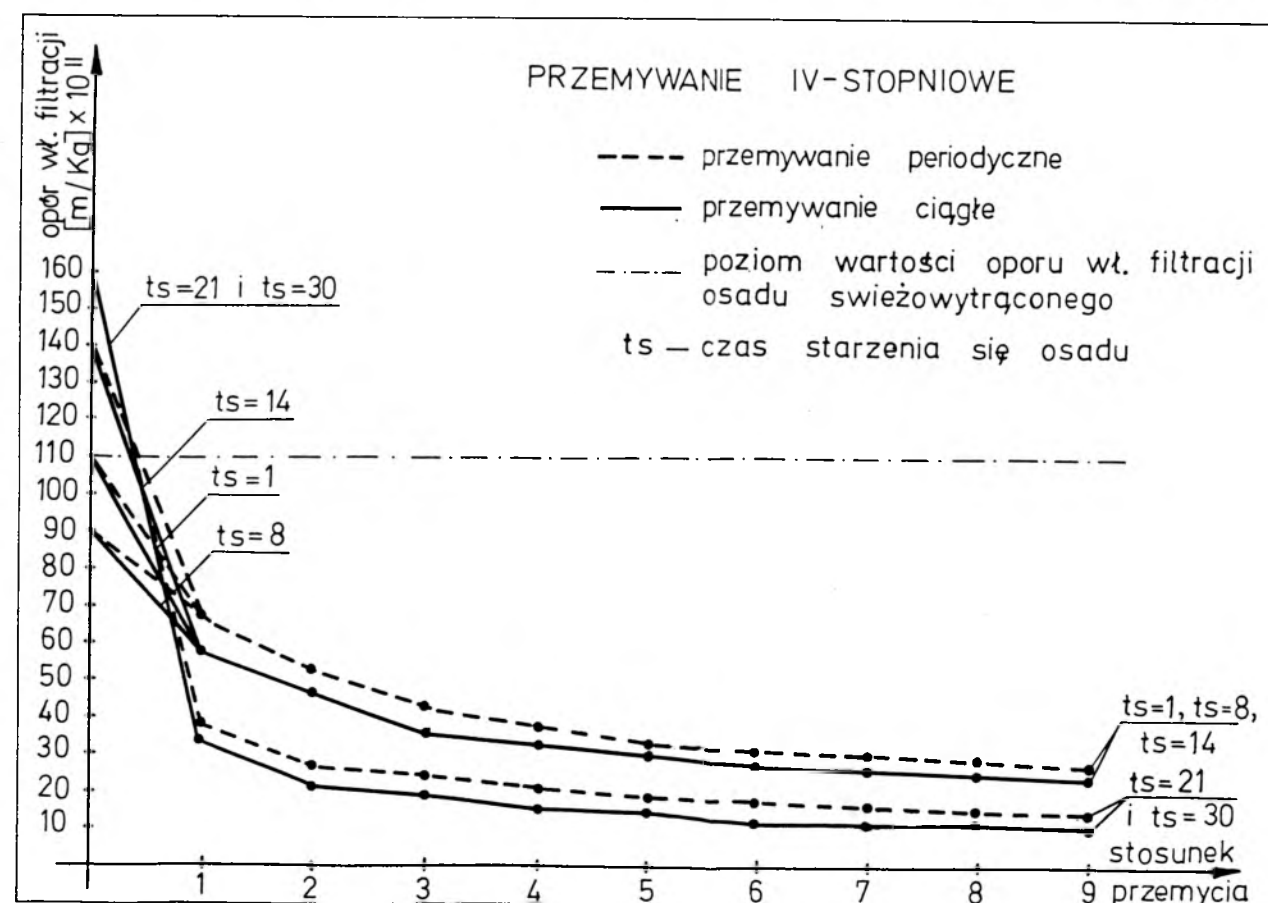
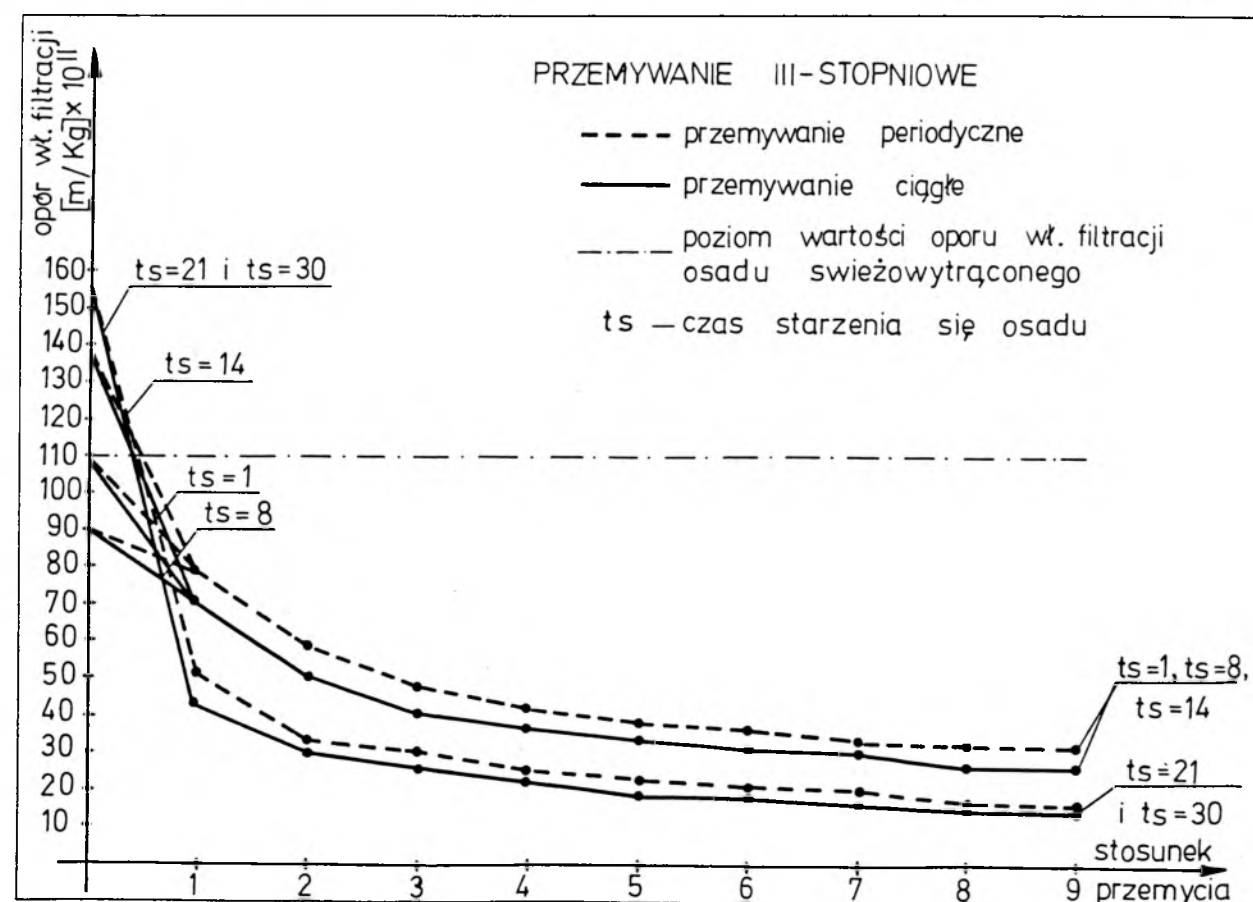
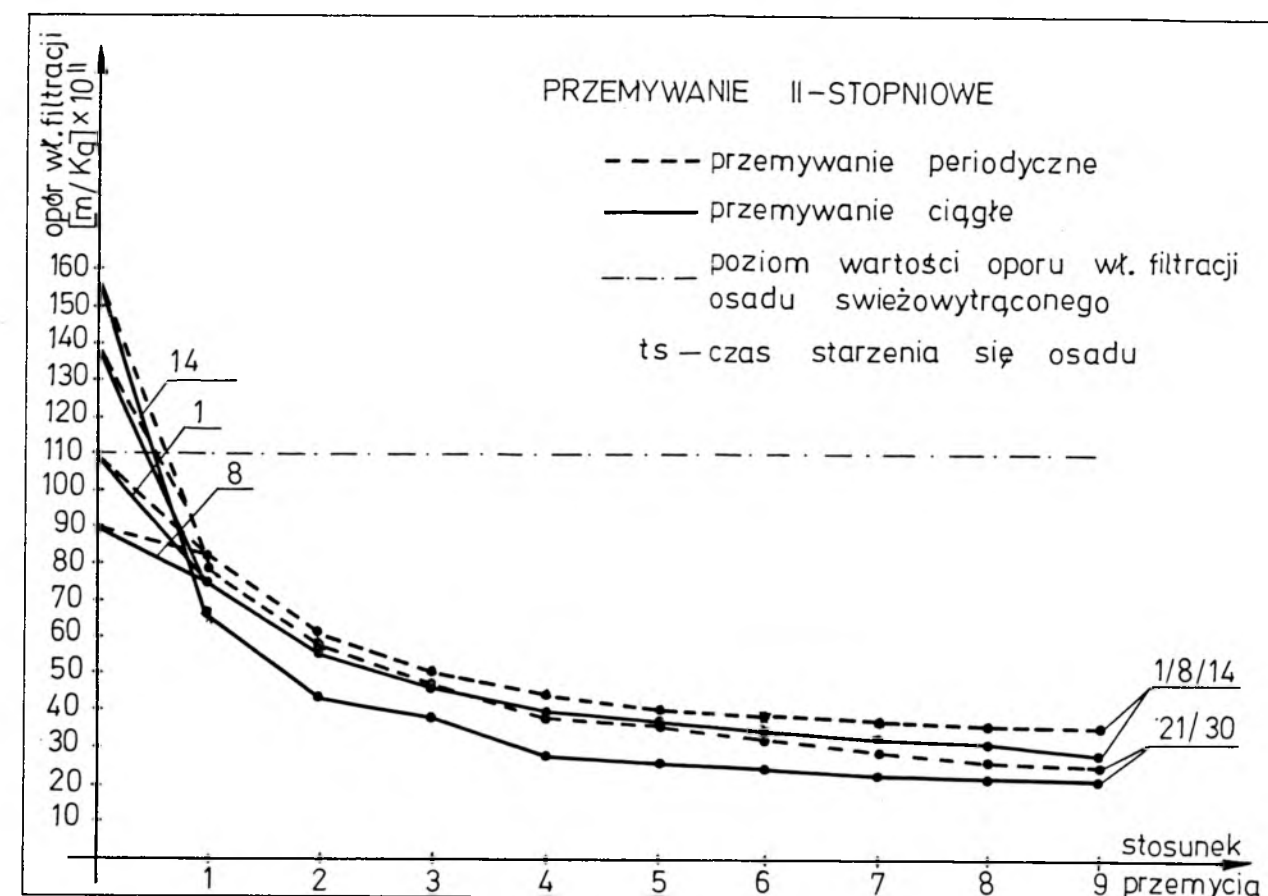
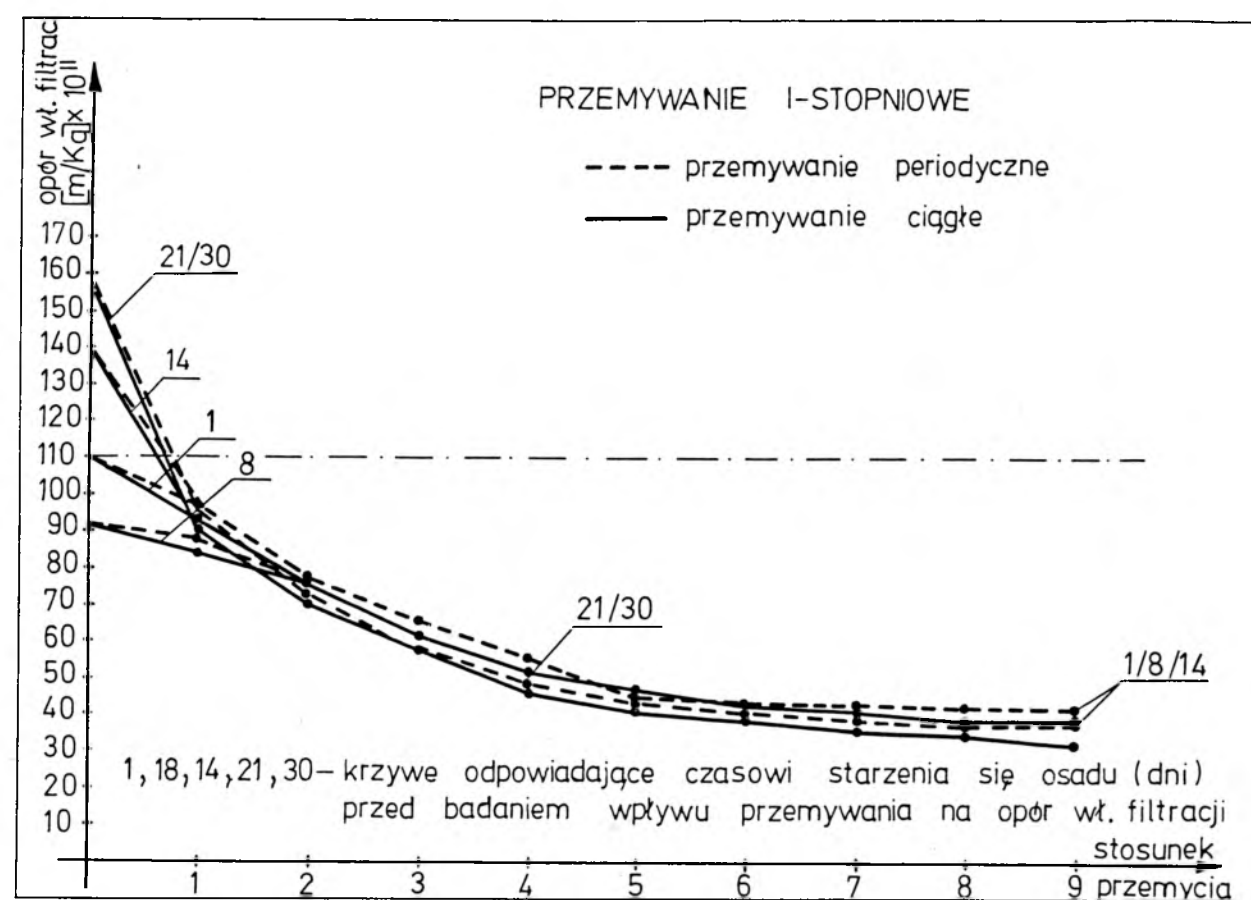
Rys. 7.1. Wpływ warunków przemywania na wartość oporu wł. filtracji osadów $\text{Fe}(\text{OH})_3$



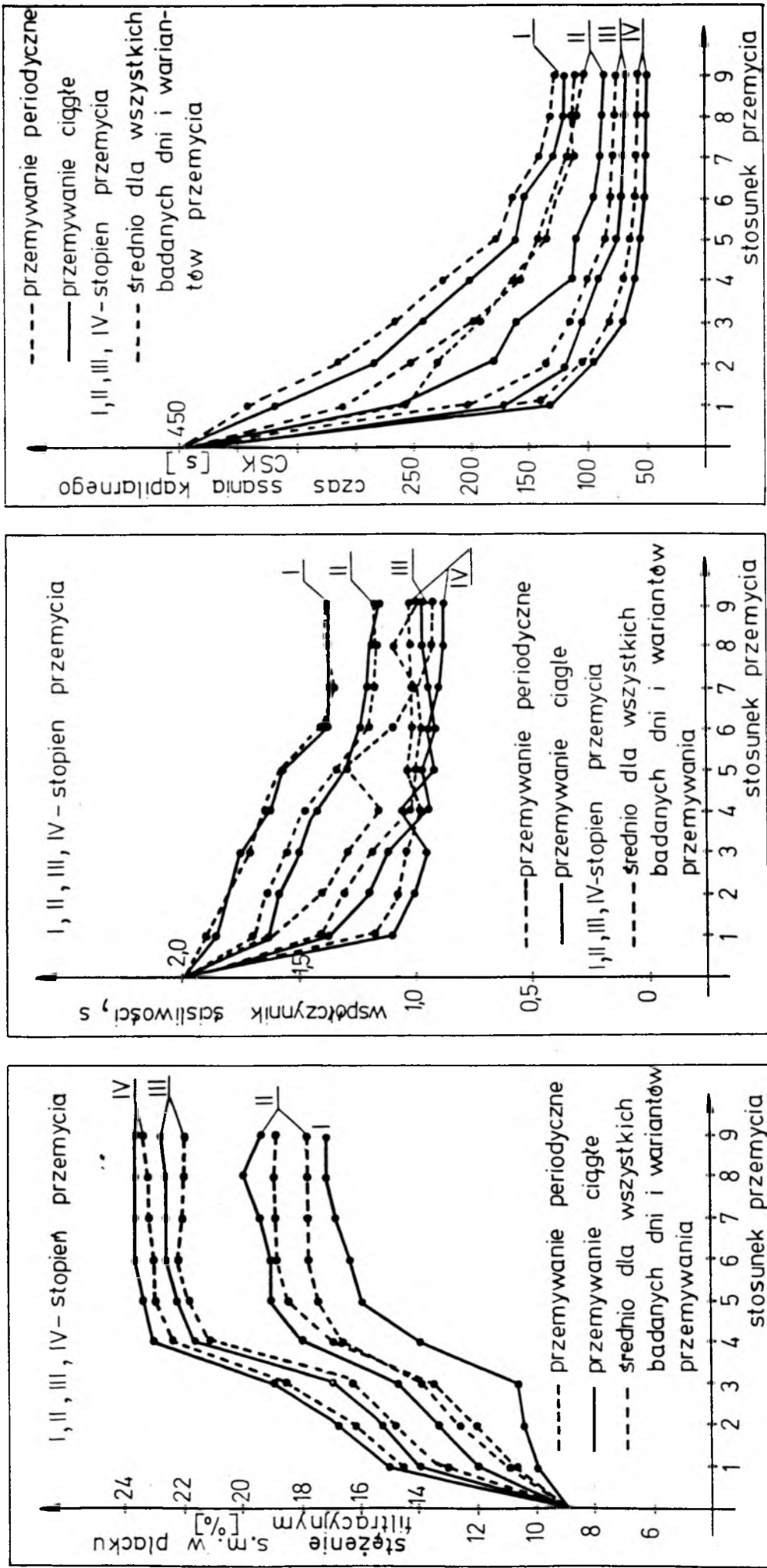
Rys. 7.2. Wpływ warunków przemycania na własności filtracyjne osadów $\text{Fe}(\text{OH})_3$
(dane dla osadu przemycanego 30-go dnia po wytrąceniu)



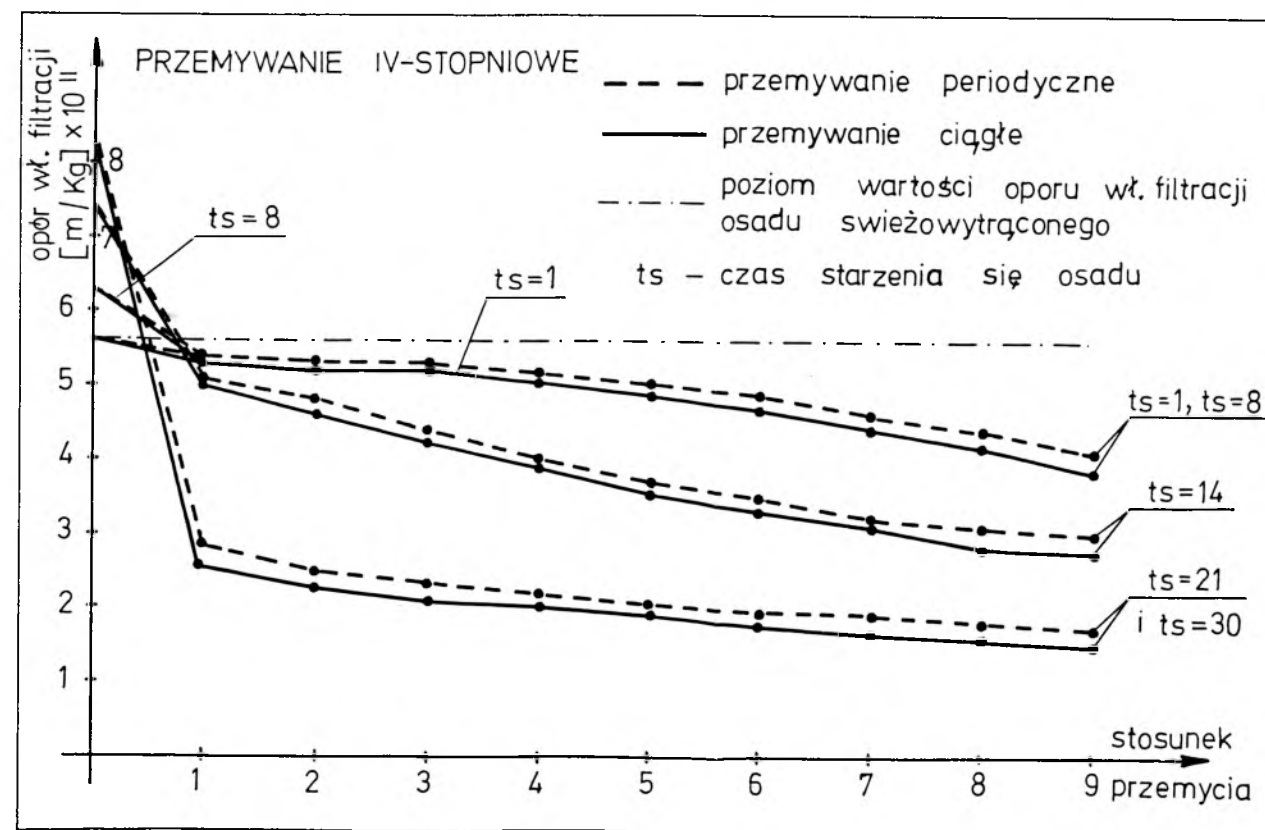
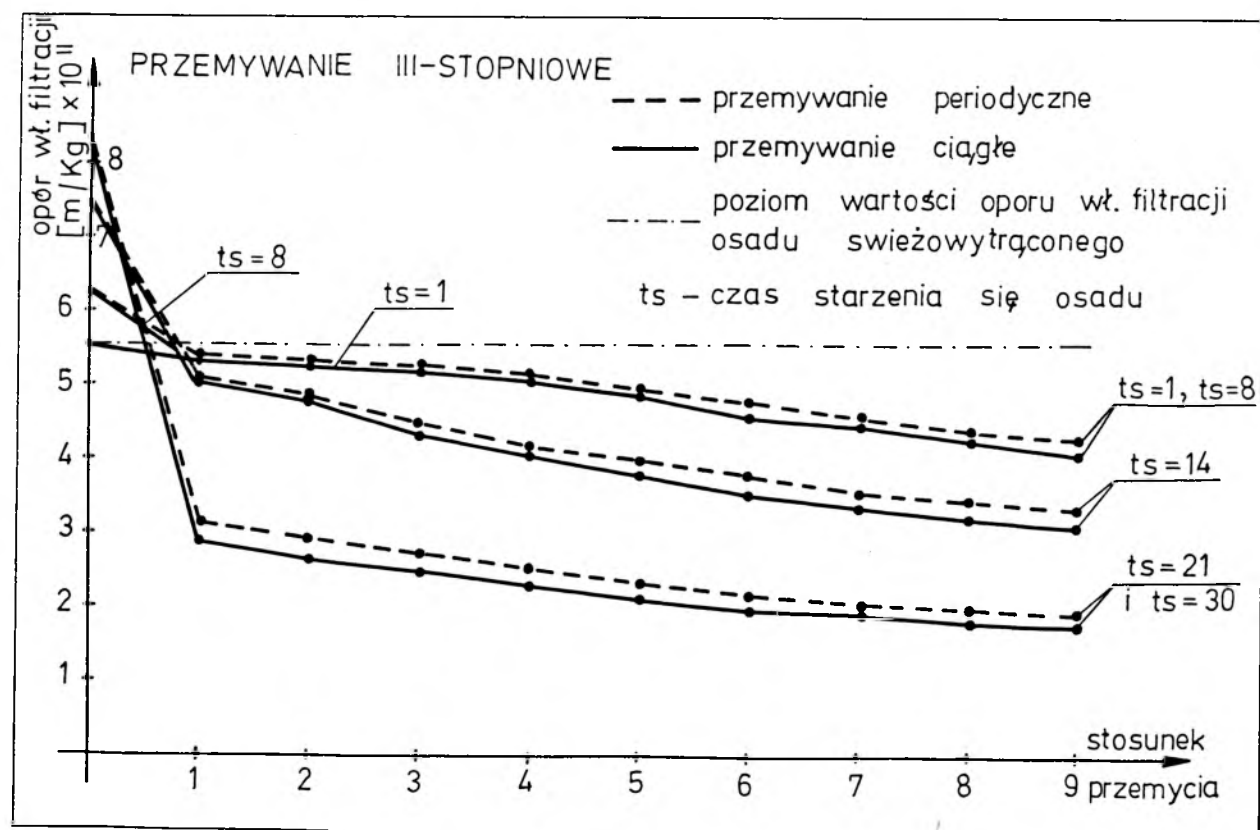
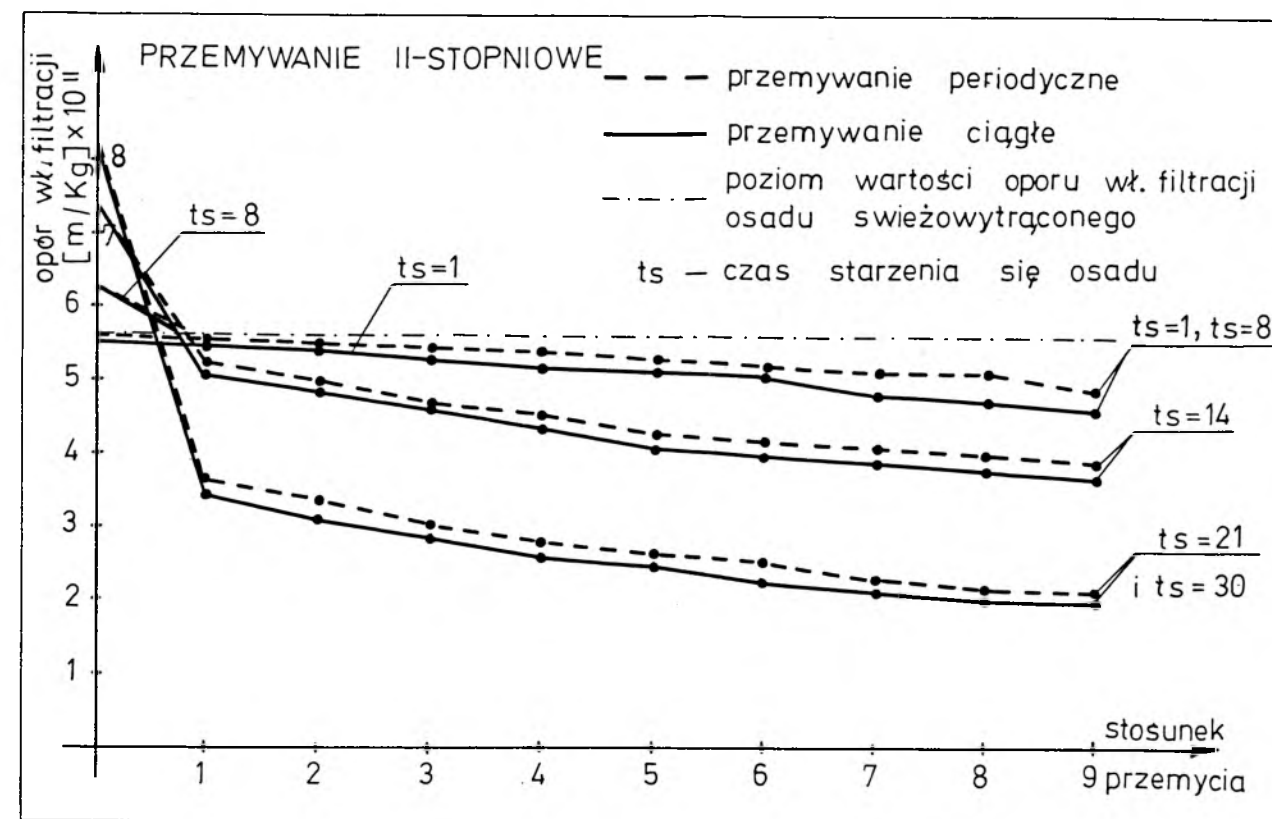
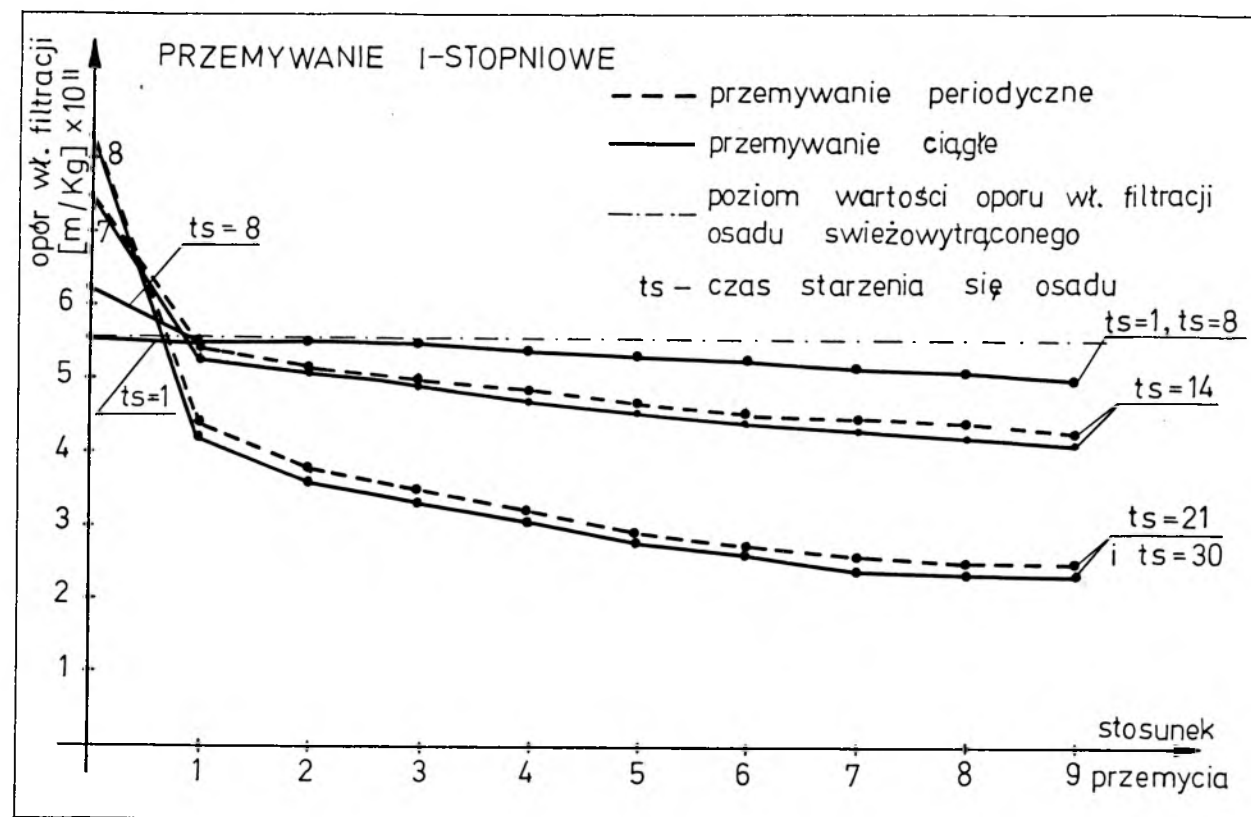
Rys. 7.3. Wpływ warunków przemywania na wartość oporu wł. filtracji osadów $\text{Co}(\text{OH})_2$



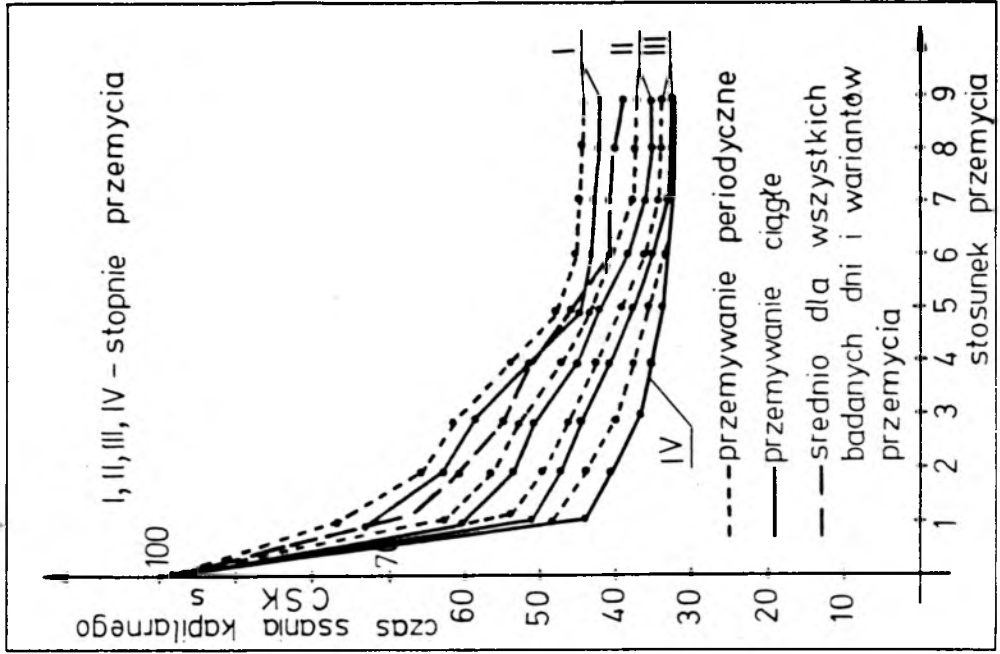
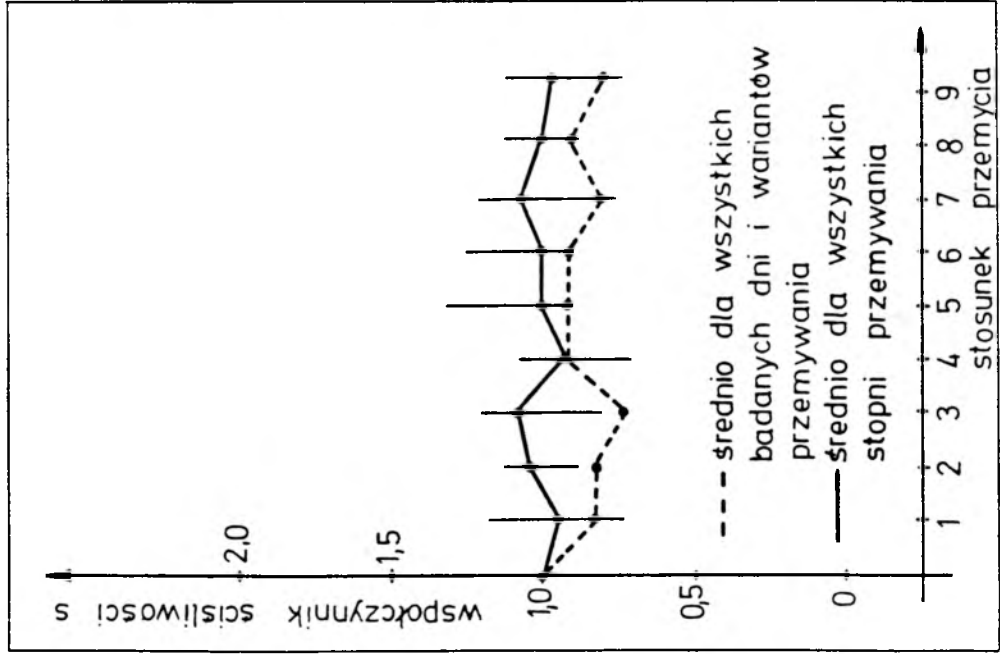
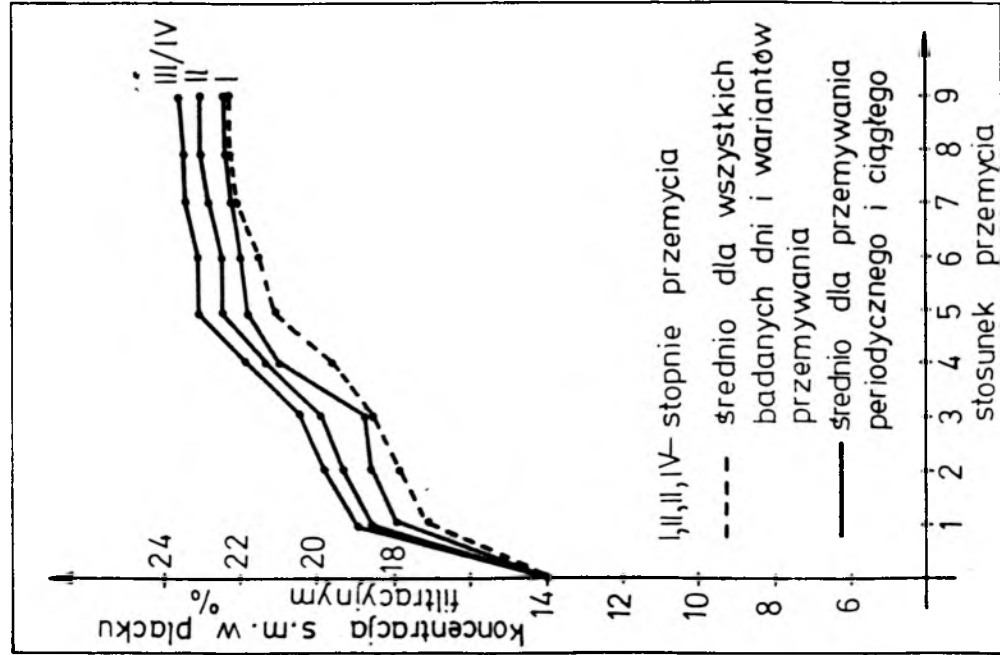
Rys. 7.4. Wpływ warunków przemycania na własności filtracyjne osadów $\text{Co}(\text{OH})_2$ (dane dla osadu przemycanego 21 dni po wytrąceniu)



Rys. 7.5. Wpływ warunków przemywania na wartość oporu wł. filtracji osadów $\text{Cr}(\text{OH})_3$



Rys. 7.6. Wpływ warunków przemycania na własności filtracyjne osadów $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (21 dni po wytrąceniu)



porównawcze czyli poziom oporu właściwego filtracji dla osadu świeżowytrąconego. W przypadku wszystkich badanych osadów opór właściwy filtracji osadu jednodniowego /badany jeden dzień po wytrąceniu/ równy jest tej wartości.

Rysunki 7.2., 7.4., 7.6. pokazują wpływ warunków przemywania na zmianę koncentracji s.m. w placku filtracyjnym, współczynnika ścisłości i CSK.

Wykresy te sporządzono dla 30-go dnia po wytrąceniu w przypadku osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, i 21-go dnia dla $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$, czyli po czasie, w którym właściwości osadu stabilizują się na pewnym poziomie i ulegają tylko nieznacznym zmianom.

Na wykresach zaznaczono także krzywe obrazujące przebieg zmian wartości średnich wyżej wymienionych parametrów filtracyjnych w funkcji stosunku przemywania. Wartości te liczono jako średnią arytmetyczną wyników uzyskanych dla wszystkich stopni przemywania, ze wszystkich badanych dni i dla obu metod przemywania /wobec nieznaczných różnic otrzymanych wyników bez względu na to, czy osad był przemywany w układzie periodycznym czy ciągłym/.

W tablicach 7.1., 7.3., 7.5. zestawiono średnie wyniki z kilku najbardziej do siebie zbliżonych pomiarów oporu właściwego filtracji /spośród kilkunastu wykonywanych dla każdej próbki/ dla określonych warunków przemywania badanych osadów. Tablice 7.2, 7.4, 7.6 zawierają średnie wartości badanych parametrów filtracyjnych /koncentracja s.m. w placku filtracyjnym, CSK, współczynnik ścisłości/ dla każdego stosunku przemywania i dla każdego badanego dnia, jak również procentowy spadek średniego oporu właściwego filtracji w stosunku do osadu świeżowytrąconego i osadu badanego w danym dniu. W tablicy 7.7. zestawiono średnie wartości parametrów filtracyjnych dla wszystkich badanych osadów wodorotlenków.

7.3. Analiza wyników badań

Badania nad oporem właściwym filtracji osadów surowych prowadzone po różnym okresie ich starzenia wykazały, że parametr ten rośnie wraz z długością czasu dojrzewania osadu. Zmiany tych wartości uwidaczniają tablice 7.1., 7.3., 7.5. Osady surowe $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ zmieniają opór właściwy z $40,65 \times 10^{11}$ m/kg pierwszego dnia po wytrąceniu do $50,18 \times 10^{11}$ m/kg pięćdziesiątego dnia po wytrąceniu, osady $\text{Co}/\text{OH}/_2$ ze $110,0 \times 10^{11}$ m/kg pierwszego dnia do $160,2 \times 10^{11}$ m/kg trzydziestego, osady $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ analogicznie z $5,6 \times 10^{11}$ m/kg do $8,25 \times 10^{11}$ m/kg. Wyjątkiem jest tu osad $\text{Co}/\text{OH}/_2$, dla którego po 8 dniach dojrzewania obserwuje się opór właściwy niższy od oporu osadu jednodniowego. Niemniej we wszystkich następnych dniach, w których osad badano uzyskiwano wartości oporu wyższe od wartości dla osadu świeżowytrąconego i wyższe od wartości jakie uzyskano dla każdego badanego dnia poprzedniego.

Podkreślić należy, że wartość oporu właściwego filtracji surowego osadu $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ jest tak niska /rzędu kilku $\times 10^{11}$ m/kg/, że spadek tej wartości w procesie przemywania ma tylko znaczenie teoretyczne. Praktycznie wg. Novaka i in. [55] osady o wartości oporu właściwego filtracji $< 20 \times 10^{11}$ m/kg odwadniają się łatwo, zaś osady o oporze właściwym $> 100 \times 10^{11}$ m/kg zdecydowanie trudno.

Podobnie jak w przypadku badań nad sedymentacją i w przypadku badania parametrów filtracyjnych zauważa się odmienny charakter wodorotlenku $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ w porównaniu z pozostałymi badanymi osadami. W przypadku przemywania jednostopniowego w pierwszych dniach starzenia /1-y i 3-y dzień po wytrąceniu/

osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ stwierdza się dla wszystkich stosunków przemywania opór właściwy filtracji wyższy od wartości dla osadu świeżowytrąconego. Badane osady $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ w pierwszym dniu po wytrąceniu wykazują opór właściwy filtracji równy wartości dla osadu świeżowytrąconego tzn. $40,65 \times 10^{11}$ m/kg.

W procesie przemywania I-stopniowego wartość ta zmienia się dla stosunków przemywania od 1 : 1 do 9 : 1 odpowiednio od $41,26 \times 10^{11}$ m/kg do $50,87 \times 10^{11}$ m/kg dla przemywania periodycznego i od $41,7 \times 10^{11}$ m/kg do $50,9 \times 10^{11}$ m/kg dla przemywania ciągłego. Zatem są to wyniki, które można uznać za identyczne, mieszczące się w granicach błędu oznaczenia.

W procesie II-stopniowym opór zmienia się odpowiednio od $41,12 \times 10^{11}$ m/kg do $29,07 \times 10^{11}$ m/kg w przemywaniu periodycznym /przy czym już dla stosunku przemywania 2 : 1 obserwuje się wartość niższą od wartości dla osadu surowego - $39,86 \times 10^{11}$ m/kg/, w przemywaniu ciągłym od $40,31 \times 10^{11}$ m/kg do $28,11 \times 10^{11}$ m/kg. Dla przemywania III i IV-stopniowego dla wszystkich stosunków przemywania obserwuje się już wartości niższe od wartości dla osadu surowego i wynoszą one odpowiednio dla osadu przemywanego trzystopniowo od $37,11 \times 10^{11}$ m/kg do $26,7 \times 10^{11}$ m/kg w układzie periodycznym i od $34,35 \times 10^{11}$ m/kg do $23,59 \times 10^{11}$ m/kg w układzie ciągłym oraz dla osadu przemywanego czterostopniowo od $38,9 \times 10^{11}$ m/kg do $23,11 \times 10^{11}$ m/kg w procesie periodycznym i w układzie ciągłym od $32,77 \times 10^{11}$ m/kg do $20,05 \times 10^{11}$ m/kg.

Analogiczne zależności obserwuje się w osadzie $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ badanym 8-go dnia po wytrąceniu. Pewien przełom widoczny jest w osadzie badanym 14-go dnia po wytrąceniu, kiedy opór właściwy zbliżony jest do oporu właściwego osadu świeżowytrąconego. Badania w

kolejnych dniach /21-y, 30-y, 50-y dzień po wytrąceniu/ wskazują na dodatni wpływ przemywania. Następuje skokowe obniżenie wartości oporu właściwego, przy czym wartości uzyskane 30-go i 50-go dnia niewiele się od siebie różnią - tablica 7.1..

Świadczyć to może o pewnej stabilizacji - zakończonym dojrzewaniu osadu.

W przemywaniu I-stopniowym w przypadku wszystkich badanych osadów uzyskuje się jednakowe, w granicach błędu oznaczenia, wyniki w obu metodach przemywania. Jest to logiczne zważywszy, że przy przemywaniu I-stopniowym i tym samym założonym stosunku przemywania zarówno w procesie periodycznym jak i ciągłym osad jest płukany tą samą objętością wody.

W przypadku przemywania wielostopniowego zauważa się pewną prawidłowość polegającą na zmniejszaniu się wartości oporu wraz ze zwiększającym się stosunkiem i stopniem przemywania, jak również ze zwiększającym się czasem starzenia osadu - rysunki 7.1., 7.3., 7.5.

Wartości oporu właściwego filtracji dla obu metod przemywania są do siebie zbliżone /tabl. 7.1., 7.3., 7.5./, bez względu na czas starzenia badanych osadów. Największe różnice są obserwowane w przypadku osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ w przemywaniu II-stopniowym osadu kilkutygodniowego i w przypadku osadu $\text{Co}/\text{OH}/_2$ także w przemywaniu II-stopniowym, jednak w odróżnieniu od osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ dla dużo niższych stosunków przemywania. W pozostałych przypadkach badanych osadów odchylenia nie przekraczają 10 % wartości dla osadu świeżowytrąconego. Wydaje się, że wytłumaczenia tej małej różnicy we wpływie przemywania periodycznego i ciągłego na zmianę oporu właściwego filtracji szukać należy

nie w przyjętej objętości wody płuczającej, ale w wielokrotności zagęszczania w czasie całego procesu przemywania. W badaniach nad procesem sedymentacji zaobserwowano, że ten sam osad raz zagęszczony, powtórnie wymieszany sedymentuje szybciej niż poprzednio. Rodzi się przypuszczenie, że w procesie sedymentacji wodorotlenki metali zmieniają swoją strukturę /proces auto-koagulacji/, która umożliwia zwiększenie prędkości wtórnej sedymentacji. Zmiana struktury osadu może mieć znaczący wpływ na opór właściwy filtracji.

W przypadku osadu $\text{Co}/\text{OH}/_2$ w przemywaniu jedno i dwustopniowym zmiany oporu właściwego filtracji są mało zależne od czasu starzenia się osadu - rys. 7.3.. Jednak w układzie trzy i czterostopniowym uzyskuje się dużo korzystniejsze wyniki już przy niższych stosunkach przemywania dla osadów starszych /21, 30 dni po wytrąceniu/.

Podobnie jak w przypadku osadu $\text{Co}/\text{OH}/_2$ osady $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ przemywane po krótkim okresie starzenia/badane w 1-ym i 8-ym dniu po wytrąceniu/ wykazują jednakowe wartości oporu właściwego filtracji. Zmiany te widoczne są na rys. 7.5. Pomimo, że surowe osady jedno i ośmiodniowe mają różne wartości oporu właściwego filtracji to po procesie przemywania dla wszystkich badanych stosunków i stopni przemywania osady wykazują ten sam opór właściwy filtracji. Osad przemywany 14 dni po wytrąceniu dla wszystkich stosunków i stopni przemywania ma opór właściwy mieszczący się pomiędzy wartościami dla osadów kilkudniowych i osadów wielotygodniowych. Osady $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ badane 21-go i 30-go dnia po wytrąceniu wykazują podobny charakter zmian. Opory właściwe filtracji osadów surowych 21-go i 30-go dnia można przyjąć za porównywalne, uzyskane wartości po procesie przemy-

wania dla obu badanych metod za identyczne w granicach błędu oznaczenia.

Wszystkie badane osady kilkutygodniowe wykazują znaczny spadek oporu właściwego filtracji już przy niskich stosunkach przemywania rzędu 3 : 1, 4 : 1 - rys. 7.1., 7.3., 7.5.

Ciekawym wydaje się fakt, że pomimo wzrostu oporu osadu surowego wraz z czasem starzenia, w procesie przemywania opór osadu spada poniżej wartości dla osadu surowego świeżowytrąconego już dla najniższych stosunków przemywania - rys. 7.2., 7.4., 7.6. A zatem im wyższa wartość początkowa oporu właściwego filtracji tym większy jego spadek w procesie przemywania zwłaszcza dla stosunku 1 : 1. Oznacza to, że w procesie starzenia osad korzystnie zmienia swoją strukturę. Zwiększenie oporu właściwego filtracji osadu surowego w procesie dojrzewania wskazuje na zwiększenie stopnia krystalizacji, jednak duży spadek tego parametru w procesie przemywania świadczy o tym, że proces starzenia polepsza na tyle strukturę osadu, że oddaje on łatwiej wodę pod działaniem próżni /podobną zależność zaobserwowano w badaniach nad procesem sedymentacji - rozdz. 6/. Wyjątek stanowi osad $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, dla którego zmiany w procesie I-stopniowego przemywania opisano na początku tego rozdziału.

Wyniki badań nad koncentracją s.m. w placku filtracyjnym wskazują na ciągły jej wzrost po procesie przemywania wraz ze stopniem i stosunkiem przemywania - tabl. 7.2., 7.4., 7.6. Wyjątkiem jest tu także osad $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, dla którego po przemywaniu I-stopniowym uzyskujemy koncentrację s.m. w placku filtracyjnym mniejszą od koncentracji s.m. w placku dla osadów świeżowytrąconych. Wyniki takie korelują ze wzrostem oporu właściwego filtracji, jak również znacznym obniżeniem współ-

czynnika ściśliwości /rys. 7.2./ poniżej 0,8, gdy osad świetłowytępiony wykazuje współczynnik ściśliwości 1,25, co stawia go w rzędzie osadów ściśliwych pod działaniem ciśnienia. Po przemylaniu I-stopniowym w przypadku tego osadu rośnie także CSK, nawet w przypadku osadów starych.

We wszystkich przypadkach trudno jest obserwować pewną prawidłowość zmian współczynnika ściśliwości. W osadach o dużym współczynniku ściśliwości w procesie przemylania obserwuje się obniżanie jego wartości - przykładem jest osad $\text{Co}/\text{OH}/_2$ - rys. 7.4. Natomiast osady, dla których współczynnik ściśliwości był bliski 1,0, w procesie przemylania zarówno obniżają jak i podwyższają tę wartość bez żadnego powiązania z ilością zużywaney wody. Sugeruje to, że zmiany współczynnika ściśliwości są bardziej zależne od struktury wewnętrznej osadu niż warunków przemylania.

Średnie wartości parametrów filtracyjnych dla wszystkich badanych osadów wodorotlenków w procesie przemylania zmieniają się w następujący sposób:

Spadek oporu właściwego filtracji w stosunku do osadu świetłowytępnionego wynosi dla stosunków przemylania od 1 : 1 do 9 : 1 odpowiednio:

- dla osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ od 25,9 % do 51,4 %
- dla osadów $\text{Co}/\text{OH}/_2$ od 35,0 % do 74,3 %
- dla osadów $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ od 17,5 % do 42,4 %

Koncentracja s.m. w placku filtracyjnym zmienia się odpowiednio dla stosunków przemylania od 1 : 1 do 9 : 1:

- dla osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ od 90 % do 124 %
- dla osadów $\text{Co}/\text{OH}/_2$ od 121 % do 210 %
- dla osadów $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ od 122,1 % do 160 %

Spadek wartości CSK w stosunku do osadu świeżowytrąconego wynosi odpowiednio dla stosunków przemywania od 1 : 1 do 9 : 1:

- dla osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ od 42,6 % do 74,0 %
- dla osadów $\text{Co}/\text{OH}/_2$ od 21,3 % do 34,3 %
- dla osadów $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ od 31,6 % do 60,2 %

Współczynnik ściśliwości zmienia się w stosunku do wartości osadu świeżowytrąconego:

- dla osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ od 96 % do 128 %
- dla osadów $\text{Co}/\text{OH}/_2$ od 50 % do 80 %
- dla osadów $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ od 70 % do 90 %

W przypadku współczynnika ściśliwości zmiany nie są proporcjonalne do ilości zużywanej wody. Przykładowo najmniejszą wartość współczynnika ściśliwości dla osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ zauważono dla stosunku przemywania 3 : 1, dla osadów $\text{Co}/\text{OH}/_2$ dla stosunków 7 : 1 i 9 : 1, a dla osadów $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ dla stosunku przemywania 3 : 1. Największe zaś dla osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ dla stosunku przemywania 5 : 1, dla osadów $\text{Co}/\text{OH}/_2$ dla stosunku 1 : 1, zaś w przypadku osadów $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ dla stosunków przemywania od 4 : 1 do 6 : 1 i dla stosunku 8 : 1.

7.4. Wnioski

1. Obserwuje się zwiększanie oporu właściwego filtracji surowych osadów badanych wodorotlenków wraz z czasem starzenia się osadu. Po określonym czasie wartość tego parametru pozostaje niezmienna, co może świadczyć o zakończonym procesie dojrzewania.
2. Opór właściwy filtracji osadów maleje w procesie przemywania. Spadek oporu właściwego filtracji jest tym większy im

większy stopień i stosunek przemywania /wyjatek - jednostopniowe przemywanie osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3/$.

3. Opór właściwy filtracji osadów maleje w procesie przemywania wraz z wydłużaniem czasu starzenia się osadu przed procesem przemywania.
4. Metoda przemywania nie ma dużego wpływu na zmiany oporu właściwego filtracji. W procesie przemywania periodycznego i ciągłego uzyskuje się porównywalne wyniki.
5. Stężenie s.m. w placku filtracyjnym rośnie wraz ze stopniem i stosunkiem przemywania bez względu na zastosowaną metodę prowadzenia procesu.
6. Stężenie s.m. w placku filtracyjnym rośnie wraz z wydłużaniem czasu starzenia się osadów przed procesem ich przemywania.
7. CSK wykazuje podobne zmiany jak opór właściwy filtracji tzn. maleje w procesie przemywania wraz ze zwiększającym się stopniem i stosunkiem przemywania, jak również wraz z wydłużaniem się czasu starzenia osadu przed przemywaniem /z wyjątkiem osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ - podobnie jak w p. 2/.
8. Współczynnik ściśliwości jest najmniej przydatnym parametrem do określania zmian własności filtracyjnych osadów w procesie przemywania. Jego zmiany są nieregularne. Obserwuje się zarówno wzrost jak i spadek tego parametru bez względu na warunki prowadzenia doświadczenia.

UWAGA:

Wyniki badań uzyskane dla osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ sugerują, że świeżo-wytrącone jednokrotnie przemyte osady mają charakter osadów koloidalnych hydrofobowych. W przypadku takich osadów wg. [41] potrzeba znacznego stężenia elektrolitu, w tym wypadku NaOH,

a i wtedy tworzą się osady galaretowate, trudne do sączenia i przemywania. Być może, w wypadku osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, wytrącanie tych osadów z nadmiarem jonów wodorotlenowych spowodowałoby zmianę struktury i polepszenie podatności na przemywanie. Generalnie jednak w procesie przemywania osady wodorotlenków metali polepszają swoje własności filtracyjne. Największy spadek parametrów filtracyjnych /CSK, opór właściwy filtracji/ i wzrost stężenia s.m. obserwuje się w procesie dwu i trzystopniowym dla stosunków przemywania od 3 : 1 do 6 : 1 w zależności od badanego osadu.

8. WPŁYW PRZEMYWANIA NA ZMIANY PRZEWODNICTWA ELEKTROLITYCZNEGO OSADÓW

Wykonano oznaczenia przewodnictwa elektrolitycznego na osadach surowych i przemytych wodorotlenków $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$. Badaniom poddano osady przemywane w sposób periodyczny i ciągły po różnym czasie dojrzewania /1, 8, 14, 21, 30 dni po wytrąceniu, a także 50 dni po wytrąceniu w przypadku $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ /.

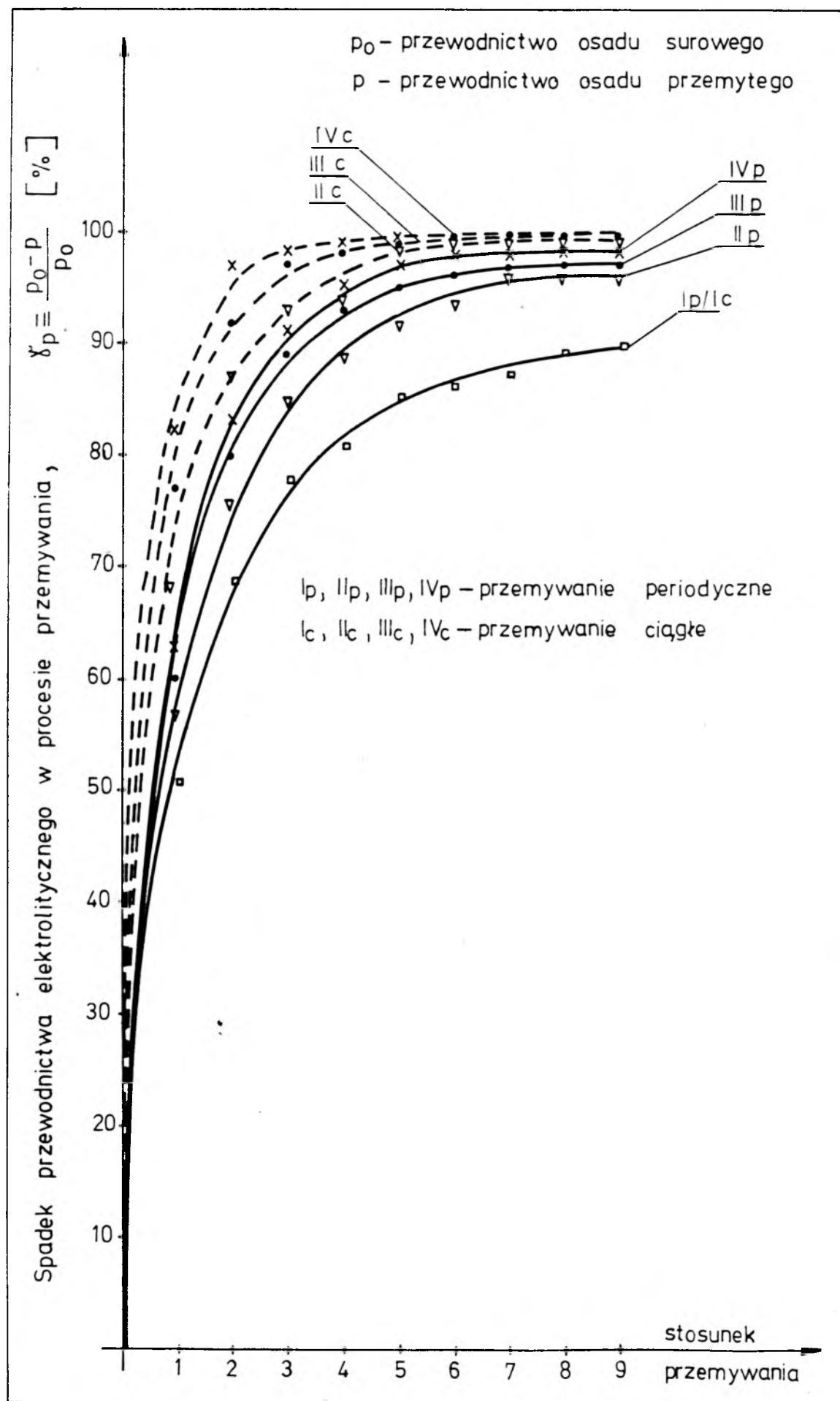
8.1. Metodyka analityczna

Przewodnictwo elektrolityczne mierzono metodą konduktometryczną PN-77/C-04542 w temp. 20°C . Wyniki podano w $\mu\text{S}/\text{cm}$.

8.2. Wyniki badań

Wyniki pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego w surowych i przemytych osadach $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ zestawiono w tablicy 8.1. Podano w niej wartości średnie dla każdej z metod

Rys. 8.1. Wpływ warunków przemycania na spadek przewodnictwa elektrolitycznego osadu



przemywania uzyskane dla poszczególnych osadów po różnych czasach dojrzewania osadu przed procesem przemywania. Wartość średnią liczone jako średnią arytmetyczną ze wszystkich pomiarów uzyskanych dla poszczególnych dni. Uzyskane wyniki dla osadów po różnym czasie dojrzewania, ale dla tych samych warunków prowadzenia procesu przemywania były porównywalne w granicach błędu oznaczenia. Na rysunku 8.1. przedstawiono krzywe spadku χ_p przewodnictwa w stosunku do wartości początkowej czyli wartości uzyskanej dla osadów świeżowytraconych. Spadek parametru zdefiniowano jako stosunek różnicy wartości parametru dla osadu surowego i osadu przemytego do wartości parametru dla osadu surowego:

$$\chi_p = \frac{p_o - p}{p_o}$$

gdzie: χ_p - spadek /redukcja/ przewodnictwa elektrolitycznego w procesie przemywania, %

p_o - wartość przewodnictwa elektrolitycznego dla osadu surowego, $\mu S/cm$

p - wartość przewodnictwa elektrolitycznego dla osadu przemytego, $\mu S/cm$

Krzywe te wykonano na podstawie średnich wyników uzyskanych dla wszystkich badanych osadów w funkcji zastosowanej metodyki, a także stopnia i stosunku przemywania, jak również czasu starzenia osadów przed procesem przemycia.

8.3. Analiza wyników badań

W procesie przemywania periodycznego dla wszystkich badanych osadów uzyskano znaczne zmniejszenie przewodnictwa elektrolitycznego, przy czym spadek przewodnictwa rośnie wraz ze wzrostem stosunku przemywania.

W przypadku przemywania I-stopniowego uzyskano maksymalnie 90 % spadek wartości przewodnictwa w osadzie surowym przy stosunku przemywania równym 9, dla II, III i IV-stopniowego przemywania periodycznego odpowiednio: 96 %, 97 % i 98 % przy stosunku przemywania ≥ 7 .

Przy zastosowanym przemywaniu ciągłym redukcja tego parametru dochodzi do ponad 99 % /przy stosunku przemywania ≥ 5 /, co jest równoznaczne z uzyskaniem w wodzie nadosadowej wielkości tła, czyli wartości dla wody płuczającej.

Zdecydowanie korzystniejsze efekty uzyskujemy w procesie przemywania ciągłego. Przykładowo dla stosunku przemywania 2 : 1 spadek wartości przewodnictwa w procesie II-stopniowym w układzie periodycznym wynosi 80 %, podczas gdy w procesie ciągłym także II-stopniowym wynosi już 87 %, a w ciągłym III-stopniowym aż 92 %.

8.4. Wnioski

1. W procesie dojrzewania osady wodorotlenków nie zmieniają swojego przewodnictwa /w granicach błędu oznaczenia/.
2. Czas dojrzewania osadu nie ma wpływu na zmianę wartości przewodnictwa elektrolitycznego w procesie przemywania.
3. W procesie przemywania periodycznego i ciągłego dla wszystkich osadów uzyskano dla tych samych warunków /stosunek

i stopień przemywań/ analogiczne spadki wartości badanego parametru.

9. BADANIA NAD WPŁYWEM PROCESU PRZEMYWANIA NA ZMIANĘ ZAWARTOŚCI JONÓW Na^+ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTYCH OSADÓW

9.1. Wyprowadzenie teoretycznych zależności na zmianę stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej.

9.1.1. Przemywanie periodyczne

Wychodząc z bilansów ładunków najprostszy przykład przemywania periodycznego jednostopniowego można przedstawić zależnością:

$$q \cdot z_o + Q \cdot z_w = (q + Q) \cdot z_t \quad (9.1.)$$

gdzie: q - ilość osadu surowego poddana przemywaniu, dm^3

z_o - stężenie jonów Na^+ w surowym osadzie, mg/dm^3

Q - ilość wody przemywającej zużytej w procesie, dm^3

z_t - stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej po przemyciu, mg/dm^3

z_w - stężenie jonów Na^+ w wodzie płuczacej, mg/dm^3

Dzieląc obie strony równania 9.1. przez q i podstawiając $\frac{Q}{q} = k$

/stosunek przemycia/ otrzymujemy zależność:

$$z_o + k \cdot z_w = (1 + k) \cdot z_t$$

$$\text{z tego: } z_t = \frac{z_o + k \cdot z_w}{1 + k} \quad (9.2.a)$$

$$\text{lub: } z_t = z_w + \frac{z_o - z_w}{1 + k} \quad (9.2.b)$$

Analogiczne zależności można przedstawić dla przemywania

dwustopniowego, dla którego w I-ym i II-im etapie zużywamy zgodnie z teorią Centera tę samą ilość wody $\frac{k}{2}$ na 1 objętość osadu.

Zatem po pierwszym etapie stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej wynosić będzie:

$$z_{t_1} = \frac{z_o + \frac{k}{2} \cdot z_w}{1 + \frac{k}{2}} = z_w + \frac{z_o - z_w}{1 + \frac{k}{2}}$$

zaś po drugim etapie:

$$\begin{aligned} z_{t_2} &= \frac{z_{t_1} + \frac{k}{2} \cdot z_w}{1 + \frac{k}{2}} = \frac{\frac{z_o + \frac{k}{2} \cdot z_w}{1 + \frac{k}{2}} + \frac{k}{2} \cdot z_w}{1 + \frac{k}{2}} = \\ &= \frac{z_o + \frac{k}{2} \cdot z_w + \frac{k}{2} \cdot z_w \left(1 + \frac{k}{2}\right)}{\left(1 + \frac{k}{2}\right)^2} = \frac{z_o + z_w \left(\frac{k}{2} + \frac{k}{2} + \frac{k^2}{4}\right)}{\left(1 + \frac{k}{2}\right)^2} = \\ &= \frac{z_o + z_n \left[\left(\frac{k}{2} + 1\right)^2 - 1\right]}{\left(1 + \frac{k}{2}\right)^2} = z_w + \frac{z_o - z_w}{\left(1 + \frac{k}{2}\right)^2} \quad (9.3.) \end{aligned}$$

Do udowodnienia pozostaje teza, że stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przy n-stopniowym przemycaniu po m stopniach przemycia, gdzie $m \leq n$, ma postać:

$$z_t(n, m) = z_w + \frac{z_o - z_w}{\left(1 + \frac{k}{n}\right)^m} \quad (9.4.)$$

Przeprowadzono dowód indukcyjny ze względu na m:

- dla $m = 1$, czyli dla przemycania n-stopniowego po pierwszym etapie przemycania, korzystając z równania (9.1.) można zapisać:

$$q \cdot z_0 + \frac{Q}{n} \cdot z_w = \left(q + \frac{Q}{n} \right) \cdot z_t(n, 1)$$

stąd:

$$z_t(n, 1) = z_w + \frac{z_0 - z_w}{1 + k/n}$$

$$\text{Zatem } z_t(n, 1) = z_w + \frac{z_0 - z_w}{1 + k/n} \text{ /zgodnie z 9.2.b/, czyli dla}$$

$m = 1$ zależność została udowodniona.

- Założono, że wzór 9.4. jest prawdziwy dla $m = s$ i sprawdzono jego poprawność dla $m = s + 1$

czyli:

$$z_t(n, s) \cdot q + \frac{Q}{n} \cdot z_w = \left(q + \frac{Q}{n} \right) \cdot z_t(n, s+1)$$

to:

$$z_t(n, s+1) = z_w + \frac{z_t(n, s) - z_w}{1 + k/n} = z_w + \frac{z_0 - z_w}{\left(1 + k/n\right)^{s+1}}$$

Wniosek: Teoretyczne stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej w osadzie przemytym n -stopniowo w układzie periodycznym jest określone zależnością:

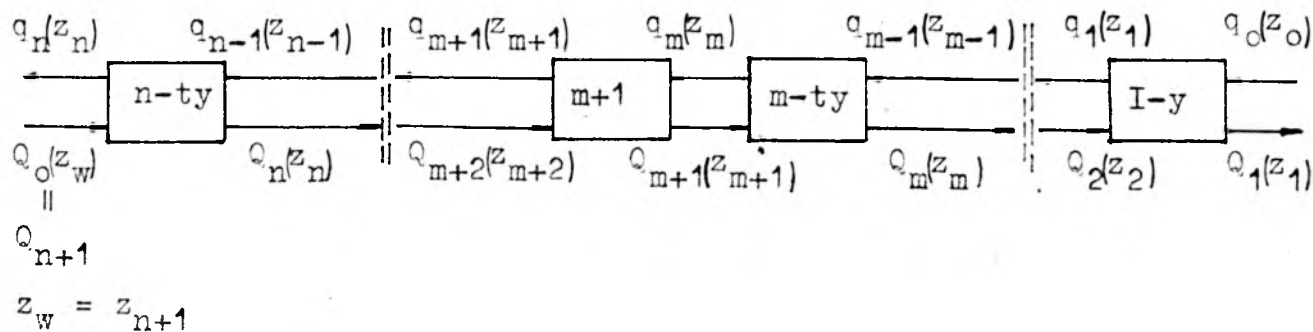
$$Z_t(n) = z_t(n, n) = z_w + \frac{z_0 - z_w}{\left(1 + k/n\right)^n} \quad (9.5.)$$

9.1.2. Przemywanie ciągłe

W przypadku przemywania ciągłego l -stopniowego należy spodziewać się tych samych wyników co dla przemywania l -stopniowego periodycznego.

$$\text{Zatem } z_{t1} = z_w + \frac{z_o - z_w}{1 + k} \quad (9.6.)$$

Ogólnie n-stopniowe przemywanie ciągłe przeciwnieprądowe można przedstawić przy użyciu następującego schematu



$$z_m = \frac{z_{m-1} + k \cdot z_{m+1}}{k + 1} \quad (9.7.)$$

Do udowodnienia pozostaje teza, że dla n-stopniowego przemywania ciągłego teoretyczne stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej po m etapach przemywania dla $m \leq n$, wynosi:

$$z_m = z_{m+1} + (z_o - z_{m+1}) \frac{k - 1}{k^{m+1} - 1} \quad (9.8.)$$

- Sprawdzono dla $m = 1$

Z równania 9.7:

$$\begin{aligned} z_1 &= \frac{z_o + k \cdot z_2}{k + 1} = \frac{z_o + (k + 1) \cdot z_2 - z_2}{k + 1} = z_2 + \frac{z_o - z_2}{k + 1} = \\ &= z_2 + (z_o - z_2) \frac{k - 1}{(k + 1)(k - 1)} = z_2 + (z_o - z_2) \cdot \frac{k - 1}{k^2 - 1} \end{aligned}$$

- Założono prawdziwość tezy dla $m = s$, sprawdzono prawdziwość zależności dla $m = s + 1$

$$z_{s+1} = \frac{z_s + k \cdot z_{s+2}}{k + 1}$$

$$\Rightarrow z_{s+1} \cdot (k + 1) = z_s + k \cdot z_{s+2}$$

Jako wartość z_s podstawiono wg. 9.8.:

$$z_s = z_{s+1} + (z_o - z_{s+1}) \cdot \frac{k-1}{k^{s+1} - 1}$$

Zatem:

$$z_{s+1} \cdot (k+1) = k \cdot z_{s+2} + z_{s+1} + (z_o - z_{s+1}) \cdot \frac{k-1}{k^{s+1} - 1}$$

$$z_{s+1} \left(k+1 - 1 + \frac{k-1}{k^{s+1} - 1} \right) = k \cdot z_{s+2} + z_o \cdot \frac{k-1}{k^{s+1} - 1}$$

$$z_{s+1} \left(\frac{k^{s+2} - k + k-1}{k^{s+1} - 1} \right) = (z_o - z_{s+2}) \cdot \frac{k-1}{k^{s+1} - 1} +$$

$$+ z_{s+2} \left(k + \frac{k-1}{k^{s+1} - 1} \right)$$

$$z_{s+1} \left(\frac{k^{s+2} - 1}{k^{s+1} - 1} \right) = (z_o - z_{s+2}) \cdot \frac{k-1}{k^{s+1} - 1} + z_{s+2} \cdot \frac{k^{s+2} - k + k-1}{k^{s+1} - 1}$$

$$z_{s+1} = z_{s+2} + (z_o - z_{s+2}) \cdot \frac{k-1}{k^{s+2} - 1}$$

Wniosek: Podstawiając $m = n$ otrzymano zależność:

$$z_t(n) = z_{n+1} + (z_o - z_{n+1}) \cdot \frac{k-1}{k^{n+1} - 1} \quad (9.9.)$$

ponieważ jednak $z_{n+1} = z_w$ to:

$$z_t(n) = z_w + (z_o - z_w) \cdot \frac{k-1}{k^{n+1} - 1} \quad (9.10.)$$

Uzyskane zależności 9.5. i 9.10. są analogiczne do wzorów podanych przez Gentera określających zmianę zasadowości cieczy osadowej w przemytych osadach pochodzących ze ścieków miejskich /zależności 4.9. - 4.11./.

Autor pracy stawia hipotezę, że doświadczalnie uzyskane wyniki

powinny oscylować wokół krzywych opisanych zależnością 9.5. w przypadku przemywania periodycznego i 9.10. w przypadku przemywania ciągłego przeciwpądowego. Hipoteza zakłada możliwość stosowania tych zależności do różnych osadów wodorotlenków metali bez względu na ich czas starzenia przed procesem przemywania.

9.2. Metodyka analityczna

Stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przemytych osadów oznaczano stosując metodę spektrofotometrii płomieniowej i wykorzystując aparat BECKMAN produkcji U.S.A z automatycznym pomiarem w próbce podający wyniki w molach/dm³ z dokładnością do 0,0001. Wyniki podane w pracy przeliczono na mg/dm³ Na^+ .

Oznaczenia prowadzono dla osadów przemywanych 1-go, 8-go, 14-go, 21-go dnia po wytrąceniu w przypadku osadów $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ oraz przemywanych 1-go, 8-go, 14-go, 21-go i 50-go dnia po wytrąceniu w przypadku osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$.

Wybór dnia 21-go w przypadku osadów $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ oraz 50-go w przypadku $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ jako najdłuższych okresów charakteryzujących czas dojrzewania osadów jest wynikiem analizy danych uzyskanych w badaniach nad wpływem czasu starzenia się osadów na ich własności filtracyjne. Uzyskane zależności /punkt 7/ wskazują, że dojrzewanie osadu $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ zostaje zakończone w ciągu 3 tygodni, natomiast w przypadku osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ okres ten wynosi 6 tygodni.

Badane osady przemywano w 5-ciu seriach pomiarowych oznaczonych A, B, C, D, E zgodnie z metodyką podaną w p.5. Dla każdej serii pomiarowej przeprowadzono oznaczenia stężenia jonów Na^+

w wodzie nadosadowej przemytych osadów.

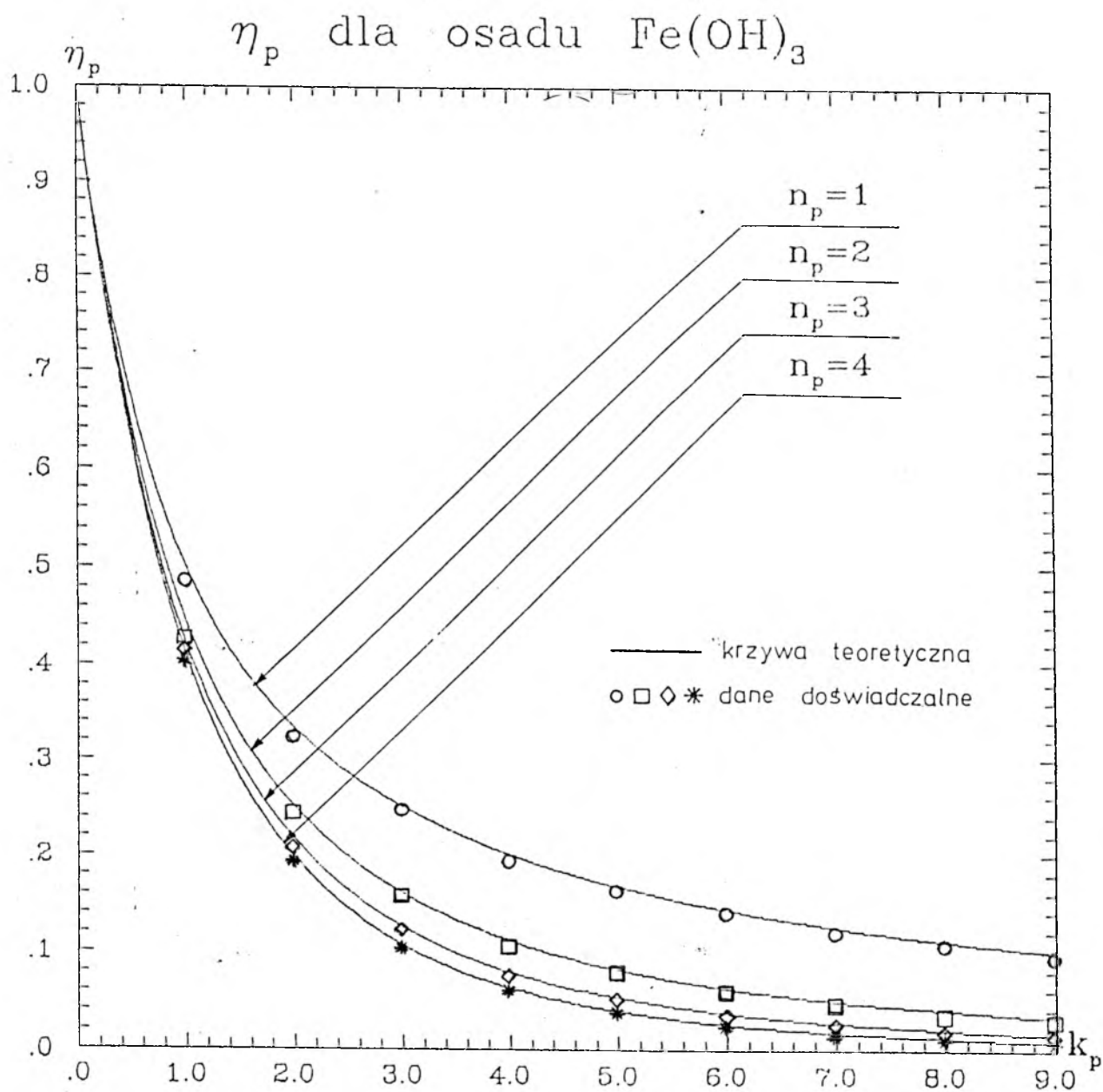
Dodatkowo określano stężenie jonów Na^+ w mg/g s.m.o w osadzie o określonym uwodnieniu stosując mineralizację próbki osadu przemytego według metodyki. Pobierano dokładnie 2 cm^3 próbki osadu o określonej wadze (g). Następnie dodawano do próbki 2 cm^3 stężonego kwasu siarkowego H_2SO_4 i rozcieńczano do 40 cm^3 wodą redestylowaną. Następnie w tak zmineralizowanej próbce oznaczano stężenie jonów Na^+ metodą spektrofotometrii płomieniowej uzyskując wynik w mg/dm^3 . Analogiczne oznaczenie stężenia jonów Na^+ prowadzono w tle czyli w mieszaninie 2 cm^3 H_2SO_4 i 36 cm^3 wody redestylowanej uzyskując wynik w mg/dm^3 . Znając uwodnienie i nawatkę próbki przeliczano uzyskane wyniki na g s.m. o. Tym samym chcieli sprawdzić, czy stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej może być parametrem pozwalającym dokładnie określić stężenie jonów Na^+ w osadzie o danym uwodnieniu. Świadczyłoby to o równym wypłukiwaniu jonów Na^+ z osadu proporcjonalnie do stosunku rozcieńczania, a zatem o niekumulacji tych jonów w masie osadu.

9.3. Wyniki badań

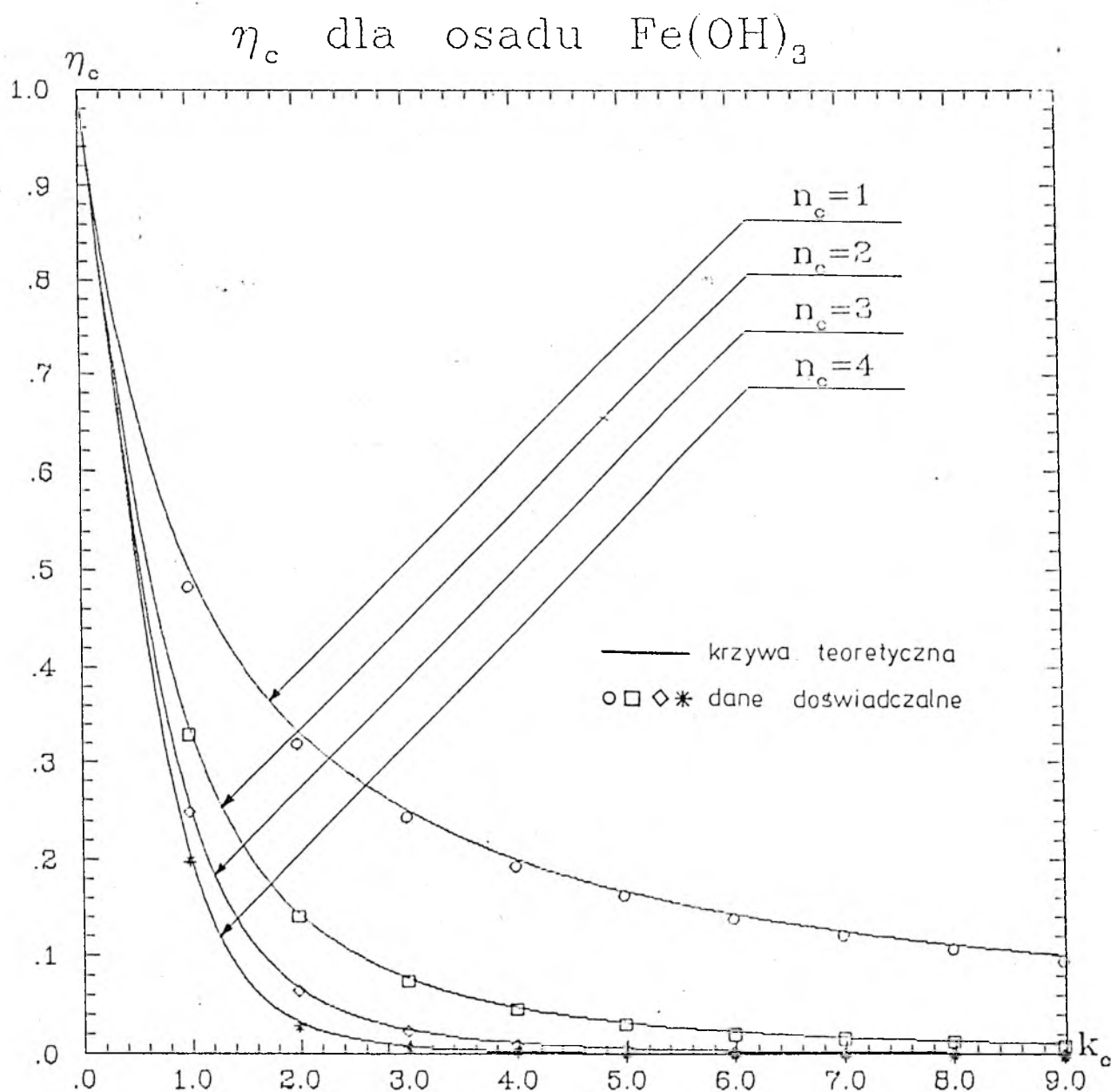
Uzyskane wyniki badań zestawiono w tablicy 9.1. w załączniku do pracy Nr 1, na rysunkach 9.1. - 9.6., a także w tablicach 9.2., 9.3., 9.4.

Tablica 9.1. zawiera zestawienie wyników badań stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przemytych osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ /w mg/dm^3 / podawanych dla założonej metody /periodyczna, ciągła/ i kolejnych dni po wytrąceniu osadów /starzenie osadu/.

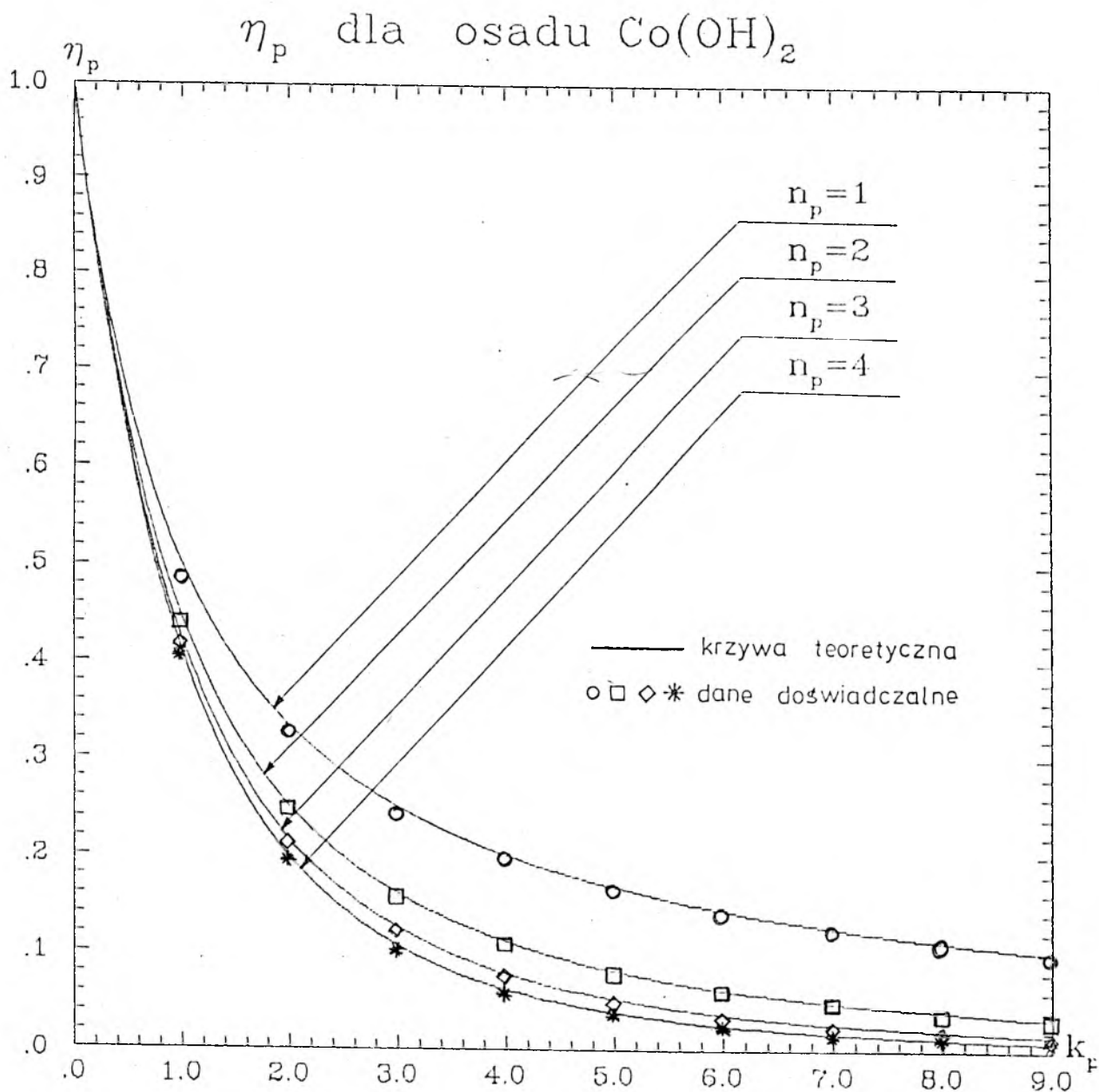
Rys. 9.1. Wpływ warunków przemywania periodycznego na współczynnik η_p zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$



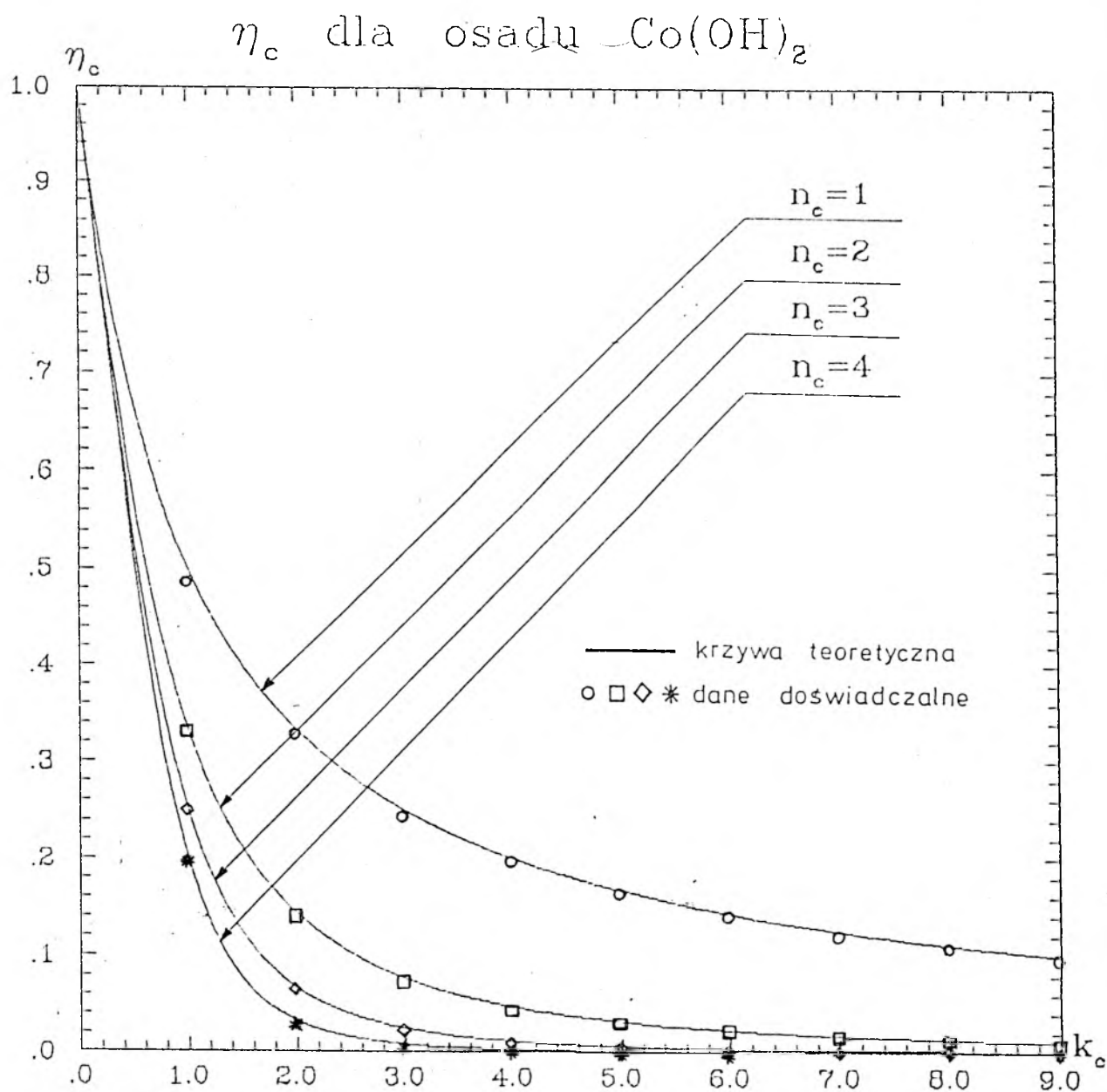
Rys. 9.2. Wpływ warunków przemywania ciągłego na współczynnik η_c zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$



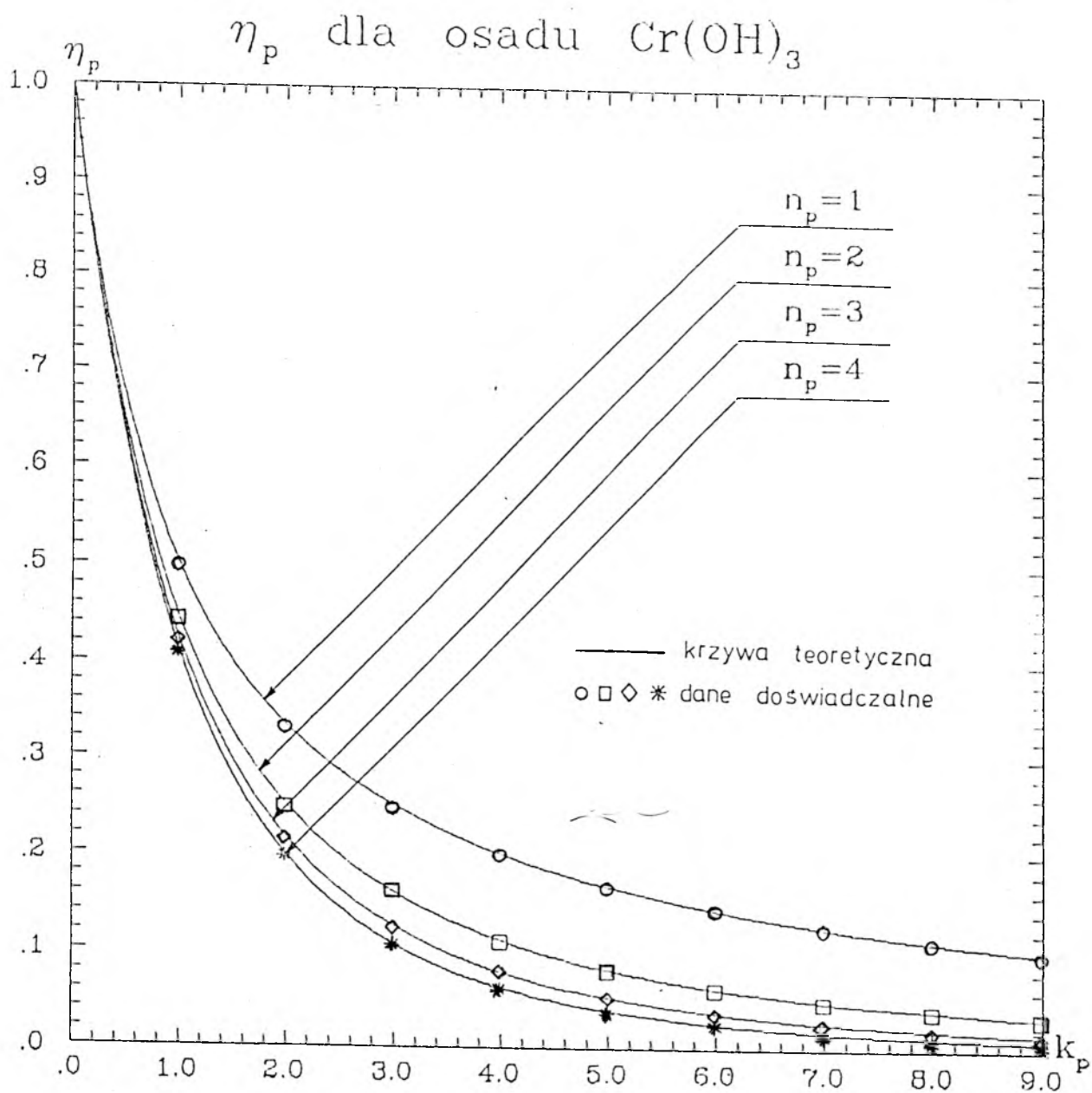
Rys. 9.3. Wpływ warunków przemywania periodycznego na współczynnik η_p zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadu Co(OH)_2



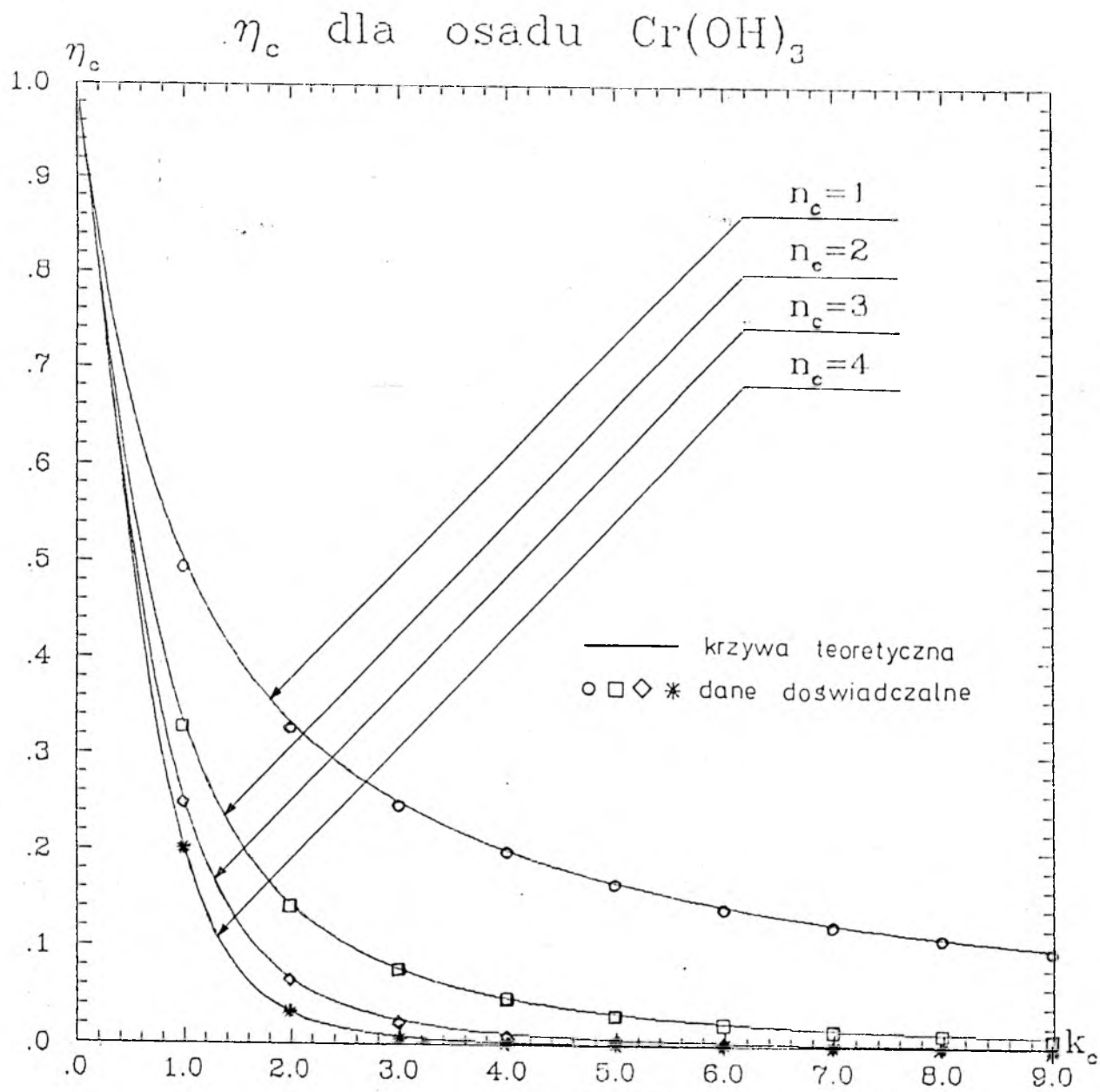
Rys. 9.4. Wpływ warunków przemywania ciągłego na współczynnik η_c zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadu $\text{Co}(\text{OH})_2$



Rys. 9.5. Wpływ warunków przemywania periodycznego na współczynnik η_p zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadu $\text{Cr}(\text{OH})_3$



Rys. 9.6. Wpływ warunków przemywania ciągłego na współczynnik η_c zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadu $\text{Cr}(\text{OH})_3$



Rysunki 9.1. - 9.6. pokazują teoretyczne zmiany stopnia zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej badanych osadów określone współczynnikiem η definiowanym w następujący sposób:

$$\eta = \frac{z_t - z_w}{z_o - z_w}$$

gdzie: z_t - stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przemytego osadu

z_o - stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadu surowego

z_w - stężenie jonów Na^+ w wodzie przemywającej

Na wykresach naniesiono punkty doświadczalne będące średnią wyników uzyskanych dla wszystkich badanych dni i serii dla wybranego osadu.

Teoretyczne stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przyjmuje wartości według zależności 9.5. w przypadku przemywania periodycznego i 9.10. w przypadku przemywania ciągłego przeciwpłukowego.

Zatem dla przemywania periodycznego:

$$\eta = \eta_p = \frac{z_t - z_w}{z_o - z_w} = \frac{\frac{z_o - z_w}{\left(1 + \frac{k}{n}\right)^n}}{z_o - z_w} = \frac{1}{\left(1 + \frac{k}{n}\right)^n}$$

Zaś dla przemywania ciągłego przeciwpłukowego:

$$\eta = \eta_c = \frac{(z_o - z_w) \cdot \frac{k-1}{k^{n+1} - 1}}{z_o - z_w} = \frac{k-1}{k^{n+1} - 1}$$

Jak widać współczynnik η jest niezależny od wartości stężenia jonów Na^+ w osadzie surowym i wodzie płuczającej, a jedynie od

warunków prowadzenia procesu, czyli stopnia i stosunku przemywania /n i k/ przy założonej metodzie prowadzenia procesu.

Zmiany współczynnika η przedstawione są w funkcji stosunku przemywania k i kolejnych stopni przemywania $n = 1, 2, 3, 4$ dla wszystkich badanych osadów.

Rysunki 9.1. i 9.2. przedstawiają zależności charakteryzujące przemywanie osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, rysunki 9.3. - 9.4. i 9.5. - 9.6. odpowiednio osadu $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$.

Tablice 9.2., 9.3., 9.4. zawierają wyniki badania stężenia jonów Na^+ w przemytych osadach $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ w mg/g s.m.o. przeliczone na określone uwodnienia osadu 90, 80 i 70 %

9.4. Analiza wyników badań

W ramach analizy wyników badań dokonano porównania danych doświadczalnych z wartościami teoretycznymi. Dla każdej kombinacji 5-ciu zmiennych /rodzaj osadu, czas starzenia, wybrana metoda przemywania oraz stopień i stosunek przemywania/ przeprowadzono $s = 5$ serii /A, B, C, D, E/ pomiarów z_i stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przemytych osadów.

Następnie obliczono:

- średnią z 5 pomiarów z serii A, B, C, D, E: $\bar{z} = \frac{\sum_{i=1}^s z_i}{s}$ (9.11.)

- wariancję $\sigma_z^2 = \frac{\sum_{i=1}^s (z_i - \bar{z})^2}{s - 1}$ (9.12.)

- odchylenie standardowe $\sigma_z = \sqrt{\sigma_z^2}$ (9.13.)

- średni błąd średniej arytmetycznej $\sigma_{\bar{z}} = \frac{\sigma_z}{\sqrt{s}}$ (9.14.)

Z każdej serii pomiarowej usuwano błędy grube, czyli takie wartości z_i , dla których $|\bar{z} - z_i| > 3 \sigma_{\bar{z}}$.

Następnie przy założonej metodzie przemywania dla każdego badanego osadu i każdego dnia /mierzonego od dnia wytrącenia osadu/ testowano hipotezę zgodności zależności teoretycznych z wynikami doświadczalnymi dla pełnej serii 36 pomiarów obejmującej 4 stopnie przemywania "n" i 9 stosunków przemywania "k", a zatem sprawdzono hipotezę, że:

$$\bigwedge_{k,n} \bar{z}(k,n) - f(k,n) = 0 \quad (9.15.)$$

gdzie: $f(k,n) = z_w + \frac{z_o - z_w}{(1 + k/n)^n}$ w przypadku przemywania

periodycznego (zgodnie z 9.5.)

oraz $f(k,n) = z_w + (z_o - z_w) \frac{k-1}{k^{n+1} - 1}$ w przypadku przemywa-

nia ciągłego (zgodnie z 9.10.)

Zgodnie z [50] suma

$$M = \sum_{n=1}^4 \sum_{k=1}^9 \frac{(\bar{z}(k,n) - f(k,n))^2}{\sigma_{k,n}^2} \quad (9.16.)$$

posiada rozkład χ^2 o 36 stopniach swobody, gdzie:

$\bar{z}(k,n)$ oznacza średnią wartość stężenia jonów Na^+ dla danego n-stopniowego przemywania i założonego stosunku przemycia k, $f(k,n)$ przyjmuje wartość zgodnie z zależnością 9.5. w przypadku przemywania periodycznego i zgodnie z zależnością 9.10.

w przypadku przemywania ciągłego, a $\sigma_{k,n}^2$ oznacza wariancję zmiennej losowej $\bar{z}(k,n) - f(k,n)$.

Wiadomo [50], że w takim wypadku

$$\sigma_{k,n}^2 = \sigma_{\bar{z}}^2 + \sigma_f^2 \quad (9.17.)$$

przez σ_f^2 oznaczono wariancję funkcji f spowodowaną błędem

σ_f przy mierzeniu stosunku przemywania k .

Zgodnie z prawem przenoszenia się błędów [50]

$$\sigma_f = \left| \frac{\partial f}{\partial k} \right| \cdot \left| \Delta k \right| \quad (9.18.)$$

W przypadku przemywania periodycznego funkcja f przyjmuje postać:

$$f = z_w + \frac{z_o - z_w}{\left(1 + \frac{k}{n}\right)^n}$$

czyli

$$\sigma_f = \left| \frac{z_o - z_w}{\left(1 + \frac{k}{n}\right)^{n+1}} \right| \cdot \Delta k = \left| \frac{f(k,n) - z_w}{1 + \frac{k}{n}} \right| \cdot \Delta k$$

Oszacowanie błędu Δk prowadzone przy następującym założeniu:

Ilość wody Q zużyta w całym procesie przemywania wynosi:

$$Q = k \cdot q = n \cdot Q_i \quad (9.19.)$$

gdzie Q_i jest objętością wody dodawaną w jednym stopniu przemywania. Ponieważ przemywanie periodyczne prowadzone w zlewkach o pojemności 2000 cm^3 i w każdym stopniu przemywania uzupełniano ilość osadu q wodą do objętości $Q_o = 2000 \text{ cm}^3$

$$Q_i = Q_o - q \quad (9.20.)$$

$$k = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i}{q}$$

Ponieważ błąd ΔQ_i jest równy dla każdego "i" jak też jest równy błędowi Δq /błąd odczytu podziałki na cylindrze lub zlewce/ oznaczono $\Delta Q_i = \Delta q = \Delta = 10 \text{ cm}^3$.

$$\Delta k = \left| \frac{\partial k}{\partial Q_i} \right| \cdot \Delta Q_i + \left| \frac{\partial k}{\partial q} \right| \cdot \Delta q =$$

$$= \frac{n}{q} \cdot \Delta + \frac{Q}{qz} \cdot \Delta = \frac{n+k}{q} \cdot \Delta$$

Z zależności 9.19. i 9.20. $q = \frac{Q_0}{1 + k/n}$

czyli: $\Delta k = (n+k) \left(1 + \frac{k}{n}\right) \cdot \frac{\Delta}{Q_0} = (n+k) \left(1 + \frac{k}{n}\right) \cdot \frac{1}{200}$

Zatem: $\sigma_{k,n}^2 = \sigma_z^2 + \left[\frac{(f_p(k,n) - z_w)(k+n)}{200} \right]^2$ (9.21.)

W przypadku przemywania ciągłego, dla którego $Q_0 = 1000 \text{ cm}^3$ i $f(k,n)$ zgodnie z 9.10. analogiczne obliczenia dają:

$$\sigma_{k,n}^2 = \sigma_z^2 + \left[\frac{(f_c(k,n) - z_w)^2}{z_0 - z_w} \cdot (1 + 2k + \dots + nk^{n-1}) \cdot \frac{(n+k)^2}{n} \cdot \frac{1}{100} \right]^2$$

(9.22.)

Obliczono wartości sumy M wg. wzoru (9.16.) dla każdego dnia i rodzaju osadu przy założonej metodzie. Wyniki zestawiono w tabelicy 9.5. Ponieważ zmienna M ma rozkład χ^2 o 36 stopniach swobody daje nam to możliwość zweryfikowania hipotezy zapisanej równaniem 9.15. Wybrano standardowy poziom istotności $\alpha = 0,1$ gdzie za poziom istotności przyjęto prawdopodobieństwo popełnienia błędu I-go rodzaju [50] tzn., że odrzuca się z prawdopodobieństwem α hipotezę zerową (9.15.) mimo, że jest ona prawdziwa. Gdyby zachodziła nierówność $M > \chi_{1-\alpha}^2$ to hipotezę

należałoby odrzucić.

Ponieważ dla każdego dnia, badanego rodzaju osadu i założonej metody wartość $M < \chi^2_{1-\alpha}$ nie ma podstaw do odrzucenia

hipotezy /dla 36 stopni swobody $\chi^2_{1-0,1} = \chi^2_{0,9} \approx 45/$.

Warto zauważyć, że nawet przyjęcie poziomu istotności $\alpha = 0,5$ nie spowoduje odrzucenia hipotezy zerowej $\chi^2_{0,5} \approx 35$

W związku z tym przyjmuje się, że zależności 9.5. i 9.10. w wystarczającym stopniu przybliżają zmiany w procesie przemysławania stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej dla każdego dnia, rodzaju osadu i założonej metody.

Wniosek: Zmiany stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej w procesie przemysławania są niezależne od czasu starzenia się osadu i porównywalne dla wszystkich badanych osadów przy założonej metodzie procesu.

Można postawić hipotezę, że stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej wszystkich wodorotlenków metali ciężkich zmienia się wg. omawianych zależności tzn. zależności 9.5. w przypadku przemysławania periodycznego i zależności 9.10. w przypadku przemysławania ciągłego przeciwnadobowego. Zdaniem autora postawienie tezy o takiej treści wymagałoby jednak dodatkowych badań na osadach wodorotlenków innych metali wytrączanych z roztworu ługiem sodowym.

9.5. Analiza porównawcza zużycia wody w przemysławaniu periodycznym i ciągłym

Przy założeniu, że osiągany jest taki sam efekt procesu, mierzone stężeniem jonów Na^+ w wodzie nadosadowej, można porównać

obie metody /przemywanie periodyczne i przemywanie ciągłe/ w oparciu o wzory teoretyczne. Zakładając, że obie metody przemywania różnią się tylko ilością zużywaną świętej cieczy przemywającej /przy różnych stopniach i stosunkach przemywania/ korzystając z zależności 9.5. i 9.10. można zapisać następującą równość:

$$z_w + \frac{z_o - z_w}{\left(1 + \frac{k_p}{n_p}\right)^{n_p}} = z_w + (z_o - z_w) \frac{\frac{k_c}{n_c} - 1}{\frac{n_c}{k_c} - 1}$$

gdzie indeks "p" oznacza odniesienie do przemywania periodycznego
indeks "c" do przemywania ciągłego.

Po odjęciu od obu stron z_w i podzieleniu przez $(z_o - z_w) > 0$ otrzymuje się:

$$\frac{1}{\left(1 + \frac{k_p}{n_p}\right)^{n_p}} = \frac{\frac{k_c}{n_c} - 1}{\frac{n_c}{k_c} - 1}$$

zatem:

$$\left(1 + \frac{k_p}{n_p}\right)^{n_p} = \frac{\frac{n_c}{k_c} - 1}{\frac{k_c}{n_c} - 1}$$

Logarytmując obie strony otrzymujemy:

$$\ln \left(1 + \frac{k_p}{n_p}\right) = \frac{1}{n_p} \ln \left(\frac{\frac{n_c}{k_c} - 1}{\frac{k_c}{n_c} - 1}\right)$$

$$1 + \frac{k_p}{n_p} = e^{\frac{1}{n_p} \ln \left(\frac{\frac{n_c}{k_c} - 1}{\frac{k_c}{n_c} - 1}\right)}$$

czyli:

$$k_p = n_p \left[\left(\frac{k_c^{n_c+1} - 1}{k_c - 1} \right)^{1/n_p} - 1 \right] \quad (9.23.)$$

Wynika stąd, że stosunek przemywania k_p jest funkcją

$$k_p = f(n_p, n_c, k_c).$$

Korzystając z zależności (9.23.) można przeprowadzić obliczenia porównawcze zużycia wody przy przemywaniu ciągłym i periodycznym, ponieważ stosunek zużycia wody przy obu metodach przemywania będzie odpowiadał ilorazowi wartości stosunków przemywania, tzn.

$$Q_p = \frac{k_p}{k_c} \cdot Q_c$$

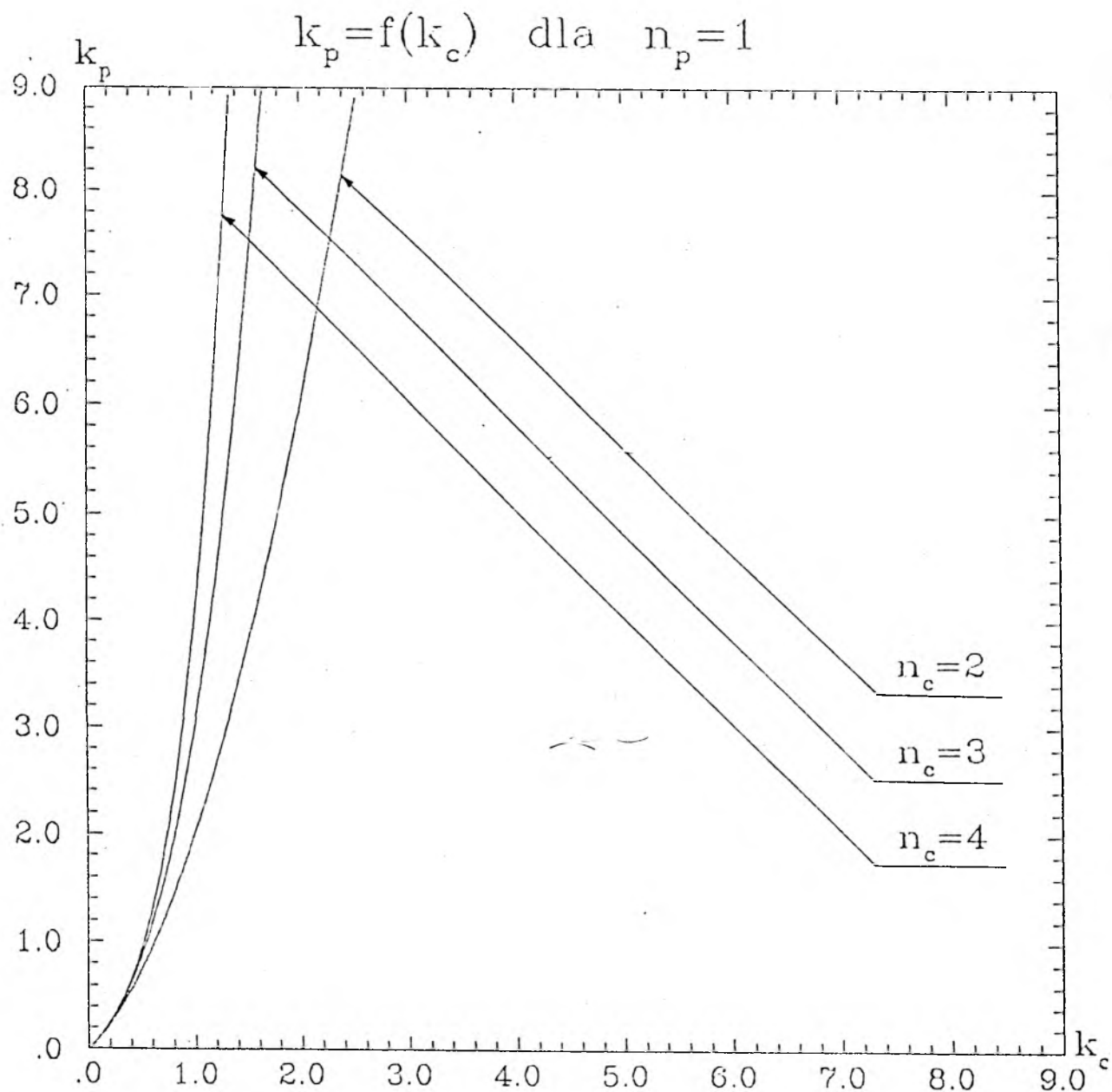
gdzie: Q_p, Q_c - zużycie wody odpowiednio przy przemywaniu periodycznym i ciągłym dla przyjętych wartości n_p oraz n_c

k_p, k_c - jak w poprzednich wzorach

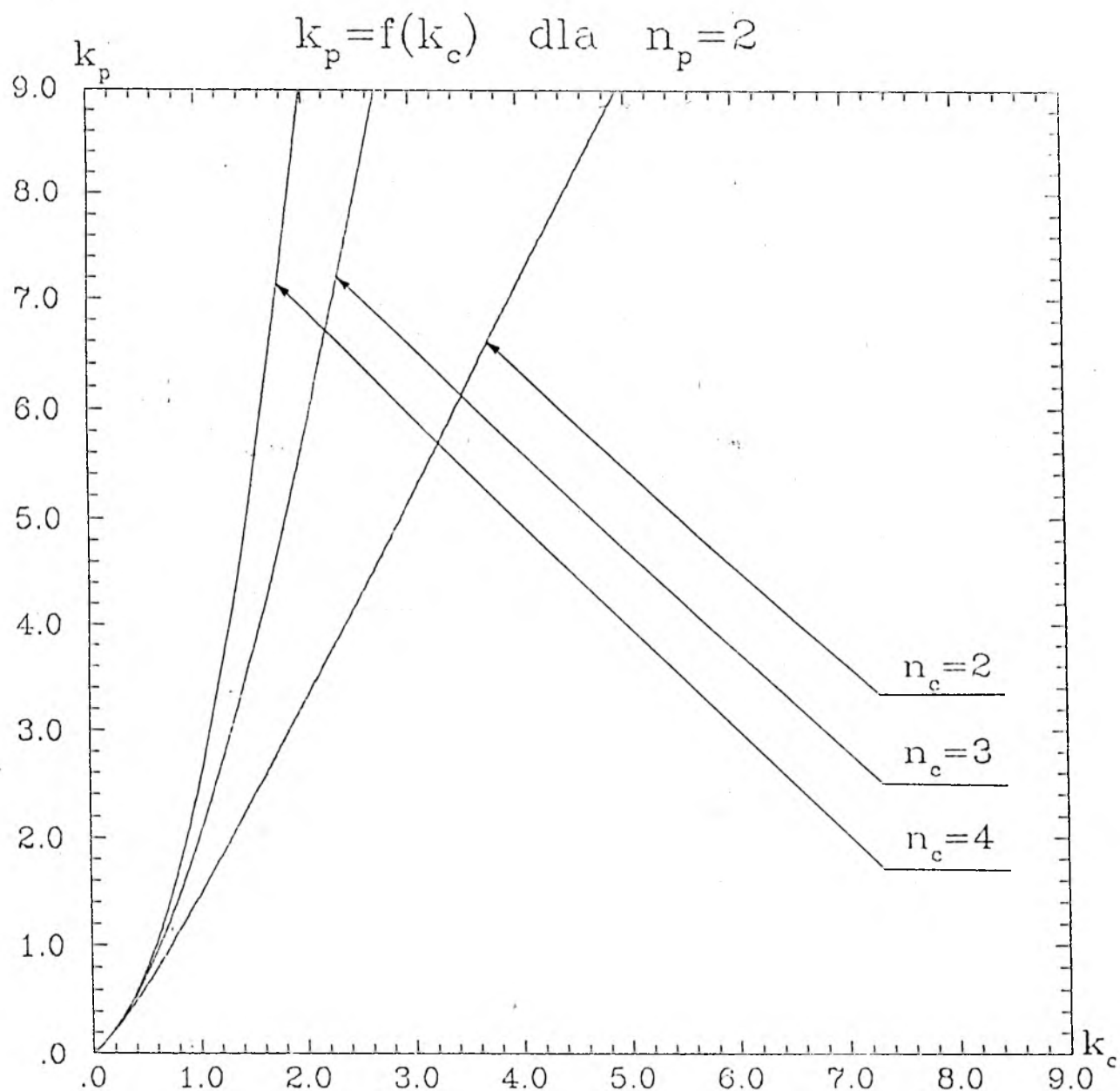
Na rysunkach 9.7. - 9.10. przedstawiono zależności do określania wartości $k_p = f_1(k_c)$ lub $k_c = f_2(k_p)$ przy różnych wartościach n_p i n_c .

Porównanie warunków przemywania przy założeniu uzyskania takiego samego efektu procesu nasuwa oczywisty wniosek, że najkorzystniejsze różnice w ilości zużywanej świeżej wody są przy zastępowaniu przemywania periodycznego jednostopniowego wielostopniowym przemywaniem ciągłym (rys. 9.7). Przykładowo jeśli założony zostanie stosunek przemycia w metodzie periodycznej $k_p = 9$, to w metodzie ciągłej przeciuprądowej zużycie wody w stosunku do przemywania okresowego będzie mniejsze

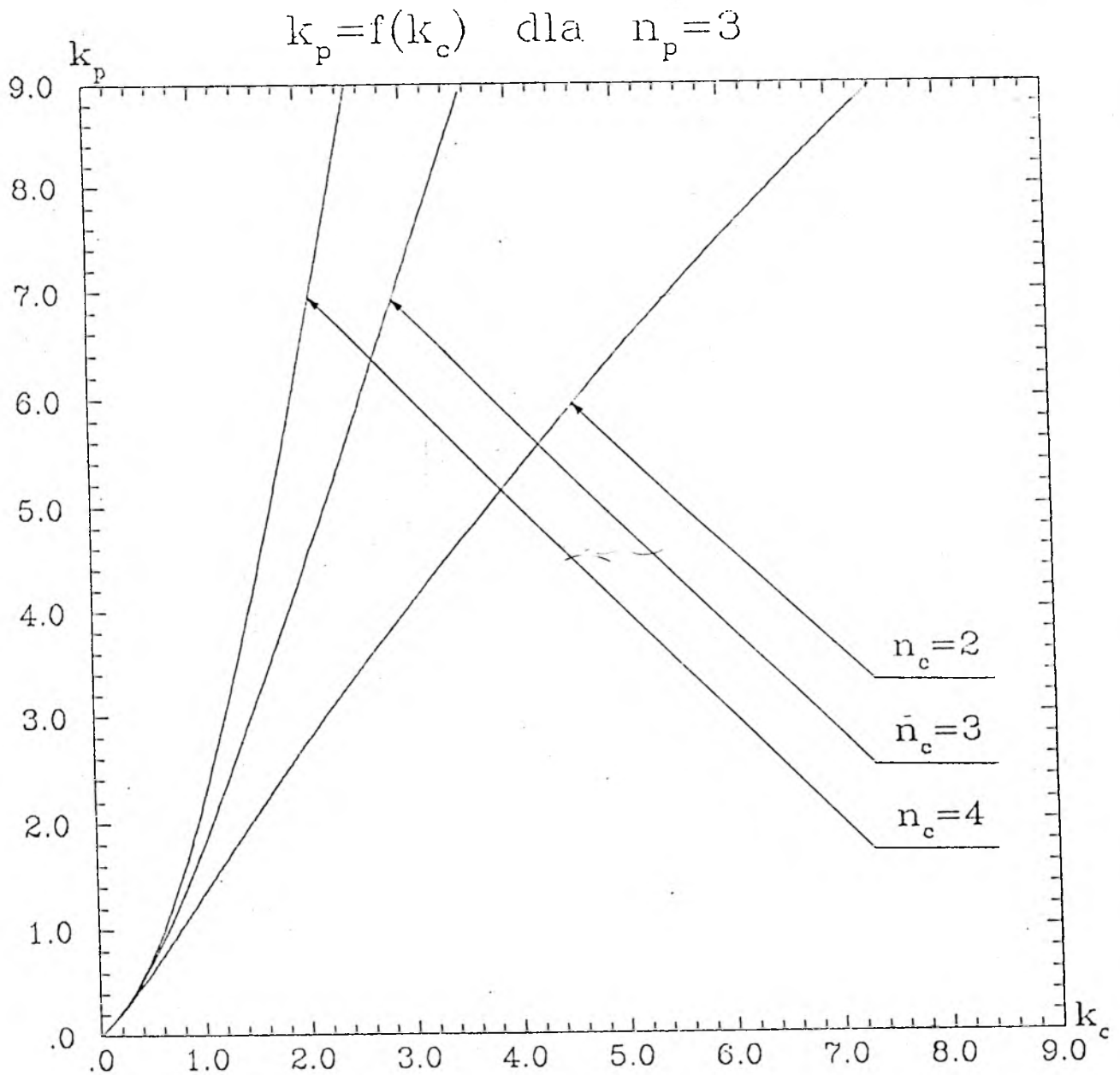
Rys. 9.7. Zależność zużycia wody w przemywaniu
 periodycznym jednostopniowym i wielostopniowym
 ciągłym przy założonym jednakowym efekcie
 procesu dla obu metod
 (Objaśnienia w tekście)



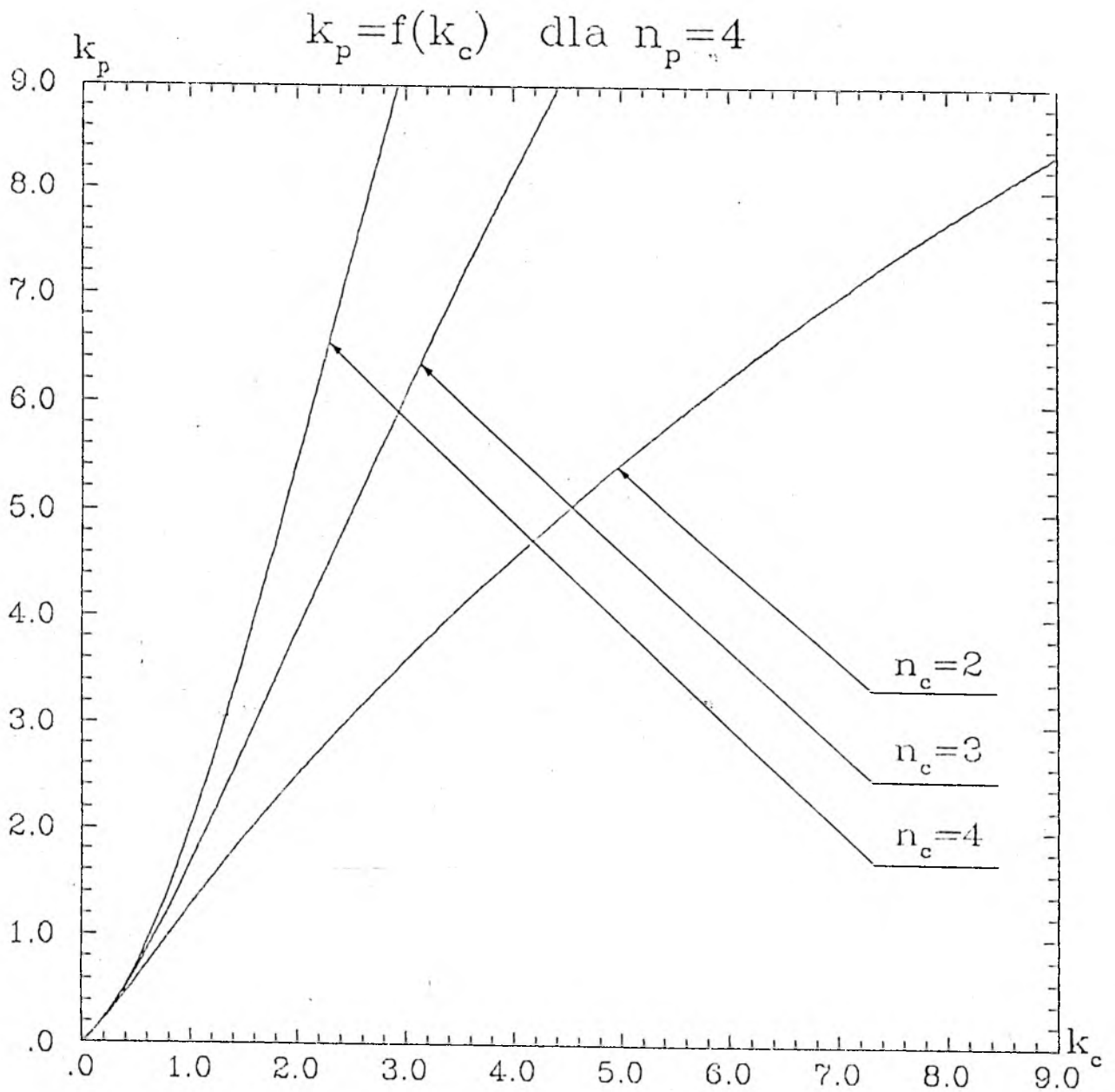
Rys. 9.8. Zależność zużycia wody w przemycaniu
 periodycznym dwustopniowym i wielostopniowym
 ciągłym przy założonym jednakowym efekcie
 procesu dla obu metod
 (Objaśnienia w tekście)



Rys. 9.9. Zależność zużycia wody w przemycaniu
 periodycznym trzystopniowym i wielostopniowym
 ciągłym przy założonym jednakowym efekcie
 procesu dla obu metod
 (Objaśnienia w tekście)



Rys. 9.10. Zależność zużycia wody w przemywaniu
 periodycznym czterostopniowym i wielostopniowym
 ciągłym przy założonym jednakowym efekcie
 procesu dla obu metod
 (Objaśnienia w tekście)



3,5-krotnie w przypadku układu dwustopniowego $/n_c = 2/$, ponad 5,5-krotnie w układzie trzystopniowym $/n_c = 3/$ i ponad 7-krotnie w przemywaniu czterostopniowym $/n_c = 4/$. Im mniejsze wartości k_p tym mniejsze różnice w wartościach stosunku k_c dla różnych stopni n_c . Jeśli założyć, że liczące się z punktu widzenia osiąganych efektów stosunki k_p powinny być większe bądź równe 4, oczywiście najkorzystniejsze jest przemycie trzy lub czterokrotne /różnice w k_c nieznaczne/, chociaż liczyć należy się z tym, że przy małych ilościach osadów jedynie przemycie dwustopniowe może okazać się ekonomicznie uzasadnione. Zależność zużycia wody w przemywaniu periodycznym jednostopniowym i dwustopniowym ciągłym jest równoważne tej samej zależności przy porównaniu przemywania periodycznego dwustopniowego i trzystopniowego ciągłego /rys. 9.7. i 9.8./. Z rysunku 9.9. wynika, że trzystopniowe przemywanie periodyczne jest prawie równoważne pod względem zużycia świętej wody przemywaniu ciągłemu dwustopniowemu, zaś rysunek 9.10. pokazuje, że dla stosunków przemywania $k_p > 7$ czterostopniowe przemywanie periodyczne jest korzystniejsze pod względem zużycia świętej wody niż przemywanie dwustopniowe ciągłe. Jest to jedyny przypadek spośród rozpatrywanych, kiedy zużycie wody w przemywaniu periodycznym jest mniejsze od ilości zastosowanej wody w metodzie ciągłej.

Zależności pokazane na rysunkach 9.7. - 9.10. mają charakter teoretyczny, jednak zważywszy doskonałą porównywalność uzyskanych wyników doświadczalnych z teorią mogą stanowić podstawę wyboru najwłaściwszych warunków przemywania przy założonym takim samym efekcie w obu metodach mierzonym stężeniem jonów Na^+ w wodzie nadosadowej.

9.6. Teoretyczna analiza zmian stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przemytych osadów przy założeniu stosowania zmodyfikowanej metody przemywania

9.6.1. Przemywanie periodyczne

Można rozważyć teoretycznie przypadek przemywania periodycznego n -stopniowego przy założeniu, że po I-szym i kolejnych stopniach przemywania osad jest zagęszczany do objętości mniejszej niż osad surowy. Oznacza to, że jeśli do przemywania brana jest ilość osadu surowego q , to zagęszczany jest on potem do objętości

$\beta \cdot q$ gdzie $0 < \beta < 1$. Taka zmiana technologiczna procesu może być przeprowadzona w zależności od własności przemywanych osadów bez wspomagania flokulantem bądź z jego zastosowaniem. Zgodnie z teorią Gentera dawka flokulantu stosowanego przed procesem mechanicznego odwadniania spada dla osadów przemytych w stosunku do osadów surowych. Biorąc pod uwagę koszty związane z zastosowaniem środków wspomagających, zastosowanie flokulantu po I-ym stopniu przemywania znacznie zmniejsza jego zużycie, a zatem obniża koszty samego procesu. Pojawia się problem możliwości sterowania objętością zużywanej cieczy przemywającej w poszczególnych stopniach przemywania przy założeniu jednokrotnego zastosowania flokulantu. Zgodnie z uzyskanymi danymi [45] flokulant wymywa się bardzo powoli nie obniżając efektu zagęszczania po kolejnych stopniach przemywania w stosunku do procesu po I-ym stopniu przemywania, nawet dla dużych wartości stosunku przemywania k bliskich 9.

Podobny efekt można uzyskać stosując pomiędzy kolejnymi przemywaniami odwadnianie mechaniczne, przy którym wartości β będą

uzyskiwały niższe wartości z przedziału $(0, 1)$.

Założmy więc n -stopniowy proces przemywania periodycznego przy założonym stosunku przemycia $k = Q/q_0$, gdzie Q - całkowita ilość wody zużyta w procesie n -stopniowym, q_0 - początkowa objętość osadu.

W kolejnych stopniach przemywania zużywamy objętość wody Q_1

$$Q_1 = \alpha_1 \cdot Q \quad \text{gdzie} \quad \sum_{i=1}^n \alpha_i = 1 \quad \text{dla} \quad \alpha_i > 0$$

W pierwszym stopniu przemywania bilans mas jest następujący:

$$q_0 \cdot z_0 + \alpha_1 \cdot Q \cdot z_w = (q_0 + \alpha_1 Q) \cdot z_1$$

gdzie: z_0 - stężenie jonów Na^+ w osadzie surowym /w wodzie nadosadowej/

z_w - stężenie jonów Na^+ w wodzie płuczacej

z_1 - stężenie jonów Na^+ w osadzie po I-ym stopniu przemywania

$$z_1 = \frac{z_0 + \alpha_1 \frac{Q}{q_0} \cdot z_w}{1 + \alpha_1 \frac{Q}{q_0}} = \frac{z_0 + \alpha_1 \cdot k \cdot z_w}{1 + \alpha_1 \cdot k} \quad (9.24.)$$

Po I-ym stopniu przemycia osad zagęszcza się do objętości

$$q = \beta \cdot q_0 \quad \text{dla} \quad 0 < \beta \leq 1$$

Założenie: W każdym stopniu przemycia $n > 1$ osad zagęszczany jest do stałej objętości q

Zatem:

$$z_2 = \frac{z_1 + \alpha_2 \frac{Q}{q} \cdot z_w}{1 + \alpha_2 \frac{Q}{q}} = \frac{z_1 + \frac{\alpha_2}{\beta} \cdot k \cdot z_w}{1 + \frac{\alpha_2}{\beta} \cdot k} =$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{z_0 + \alpha_1 \cdot k \cdot z_w}{1 + \alpha_1 \cdot k} + \frac{\alpha_2 \cdot k}{\beta} \cdot z_w \\
 = & \frac{z_0 - z_w + (1 + \alpha_1 \cdot k) \cdot z_w + (1 + \alpha_1 \cdot k) \cdot \frac{\alpha_2 \cdot k}{\beta} \cdot z_w}{1 + \frac{\alpha_2}{\beta} \cdot k} = \\
 & \frac{(1 + \alpha_1 \cdot k) \cdot \left(1 + \frac{\alpha_2}{\beta} \cdot k\right)}{\alpha_2 \cdot k} \cdot z_w \\
 = & \frac{z_0 - z_w + (1 + \alpha_1 \cdot k) \cdot \left(1 + \frac{\alpha_2}{\beta} \cdot k\right) \cdot z_w}{(1 + \alpha_1 \cdot k) \left(1 + \frac{\alpha_2}{\beta} \cdot k\right)}
 \end{aligned}$$

gdzie z_2 - stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadu po dwustopniowym przemywaniu

Twierdzenie: Stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej po n -stopniowym przemywaniu wynosi:

$$z_n = \frac{(z_0 - z_w) + (1 + \alpha_1 \cdot k) \cdot \left(1 + \frac{\alpha_2 \cdot k}{\beta}\right) \dots \left(1 + \frac{\alpha_n \cdot k}{\beta}\right) \cdot z_w}{(1 + \alpha_1 \cdot k) \left(1 + \frac{\alpha_2 \cdot k}{\beta}\right) \dots \left(1 + \frac{\alpha_n \cdot k}{\beta}\right)} \quad (9.25.)$$

Dowód: prowadzimy dowód przez indukcję:

Dla $n = 1$ zależność (9.25.) będąca tezą udowadnianego twierdzenia jest prawdziwa zgodnie z (9.24.)

Zakłada się prawdziwość tezy dla $n = m$ i sprawdza dla $n = m+1$

$$z_{m+1} = \frac{z_m + \alpha_{m+1} \cdot k / \beta \cdot z_w}{1 + \frac{\alpha_{m+1}}{\beta} \cdot k} =$$

$$\begin{aligned}
 & z_0 - z_w + (1 + \alpha_1 k) \cdot (\dots) \cdot \left(1 + \frac{\alpha_m \cdot k}{\beta}\right) \cdot z_w + (1 + \alpha_1 k) \dots \left(1 + \frac{\alpha_m \cdot k}{\beta}\right) \cdot \frac{\alpha_{m+1} \cdot k}{\beta} \cdot z_w \\
 & = \frac{\dots}{(1 + \alpha_1 k) \cdot \left(1 + \frac{\alpha_2 \cdot k}{\beta}\right) \dots \left(1 + \frac{\alpha_{m+1} \cdot k}{\beta}\right)} = \\
 & z_0 - z_w + (1 + \alpha_1 k) \left(1 + \frac{\alpha_2 \cdot k}{\beta}\right) \dots \left(1 + \frac{\alpha_{m+1} \cdot k}{\beta}\right) \cdot z_w \\
 & = \frac{\dots}{(1 + \alpha_1 k) \dots \left(1 + \frac{\alpha_{m+1}}{\beta} \cdot k\right)} ;
 \end{aligned}$$

Wniosek:

$$z_n = z_w + \frac{z_0 - z_w}{(1 + \alpha_1 \cdot k) \cdot \left(1 + \alpha_2 \frac{k}{\beta}\right) \dots \left(1 + \frac{\alpha_n \cdot k}{\beta}\right)} \quad (9.26.)$$

Zostaje do udowodnienia problem znalezienia objętości wody zużywanej w poszczególnych stopniach periodycznego przemywania n-stopniowego przy założeniu zagęszczania osadu po kolejnych stopniach przemywania do objętości βq_0 tak, aby uzyskać najlepszy efekt procesu mierzony spadkiem stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej.

Zatem dla danego $0 < \beta \leq 1$ należy znaleźć $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ /gdzie $\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = 1/$ takie, że z_n osiąga minimum. Jak widać dopuszcza się aby $\beta = 1$. Wówczas postawiony problem ogranicza się do sprawdzenia najkorzystniejszego rozdziału wody przemywającej na poszczególne etapy procesu przy założeniu, że osad po każdym etapie zagęszczany jest do objętości osadu surowego q_0 .

Funkcja z_n osiąga minimum, gdy mianownik M drugiego składnika wyrażenia po prawej stronie równości 9.26. osiąga maximum /ponieważ $z_0 - z_w > 0/$.

Wprowadzono oznaczenia:

$$x_i = \alpha_i \frac{k}{\beta} \quad i = 1 \dots n$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = \frac{k}{\beta} \quad x_i > 0$$

$$M(x) = (1 + \beta \cdot x_1) \cdot (1 + x_2) \dots (1 + x_n)$$

Zatem rozwiązanie zagadnienia polega na znalezieniu maximum

funkcji $M(x)$ przy warunku, że $\sum_{i=1}^n x_i = \frac{k}{\beta}$

Korzystając z metody mnożników Lagrange'a [51] szukamy maximum funkcji $G(x)$ gdzie:

$$G(x) := M(x) - \lambda \left(\sum_{i=1}^n x_i - \frac{k}{\beta} \right) \quad \lambda - \text{mnożnik Lagrange'a}$$

$$\text{przy warunku: } f(x) = \sum_{i=1}^n x_i - \frac{k}{\beta} = 0$$

Warunek konieczny na istnienie ekstremum funkcji $G(x)$ jest następujący:

$$\begin{cases} G'(x) = 0 \\ \sum_{i=1}^n x_i = k/\beta \end{cases}$$

Zatem:

$$\begin{cases} \frac{\partial G}{\partial x_1} = \beta \frac{M(x)}{1 + \beta x_1} - \lambda = 0 \\ \frac{\partial G}{\partial x_i} = \frac{M(x)}{1 + x_i} - \lambda = 0 \quad i = 2, \dots, n \\ \sum_{i=1}^n x_i = k/\beta \end{cases}$$

Widać, że $\lambda \neq 0$ czyli:

$$\frac{M(x)}{1/\beta + x_1} = \lambda \Rightarrow \frac{1}{\beta} + x_1 = \frac{M(x)}{\lambda} \Rightarrow x_1 = \frac{M(x)}{\lambda} - \frac{1}{\beta} \quad (9.27.)$$

$$\begin{aligned} \text{dla } i = 2 \dots n \quad \frac{M(x)}{1 + x_i} = \lambda &\Rightarrow 1 + x_i = \frac{M(x)}{\lambda} \Rightarrow x_i = \\ &= \frac{M(x)}{\lambda} - 1 \end{aligned} \quad (9.28.)$$

x_1 i x_i podstawiamy do warunku: $\sum_{i=1}^n x_i = k/\beta$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n x_i &= \frac{n M(x)}{\lambda} - (n-1) - \frac{1}{\beta} = k/\beta \\ n \left(\frac{M(x)}{\lambda} - 1 \right) &= k/\beta + \frac{1}{\beta} - 1 = \frac{k+1}{\beta} - 1 \\ \frac{M(x)}{\lambda} - 1 &= \frac{1}{n} \left(\frac{k+1}{\beta} - 1 \right) \end{aligned} \quad (9.29.)$$

Podstawiając prawą stronę wyrażenia 9.29. do 9.27. i 9.28.

uzyskujemy:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{M}{\lambda} - 1 + 1 - \frac{1}{\beta} = \frac{1}{n} \cdot \frac{k+1-\beta}{\beta} - \frac{1-\beta}{\beta} = \\ &= \frac{k}{n\beta} + \frac{1}{n} \cdot \frac{1-\beta}{\beta} - \frac{1-\beta}{\beta} = \\ &= \frac{k}{n\beta} - \frac{1-\beta}{\beta} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = \frac{1}{n\beta} \left[k - (1-\beta) \cdot (n-1) \right] \end{aligned}$$

czyli:

$$x_1 = \frac{1}{n\beta} \left[k - (1-\beta) \cdot (n-1) \right] \quad (9.30.)$$

$$x_i = \frac{1}{n} \cdot \frac{k+1-\beta}{\beta} \quad (9.31.)$$

Oznaczmy chwilowo prawą stronę wyrażenia 9.30. przez "a"

$$a = \frac{1}{n\beta} \cdot \left[k - (1 - \beta) \cdot (n - 1) \right] \quad (9.30')$$

i prawą stronę wyrażenia 9.31. przez "b"

$$b = \frac{1}{n} \cdot \frac{k + 1 - \beta}{\beta} \quad (9.31')$$

Znak wyrażenia b jest zawsze dodatni, czyli $x_1 > 0$

Natomiast $x_1 = a$ może mieć różny znak. Ponieważ $\frac{1}{n\beta}$ zawsze ma

znak dodatni zatem znak x_1 jest uzależniony od znaku wyrażenia w nawiasie kwadratowym. Załóżmy więc, że $[k - (1 - \beta) \cdot (n - 1)] \leq 0$. Sprawdzamy warunki nierówności kolejno dla $n = 2, 3, 4$.

- jeśli $n = 2 \Rightarrow k - 1 + \beta \leq 0$. Widać, że taka nierówność nie będzie spełniona nigdy
- jeśli $n = 3 \Rightarrow k - 2 + 2\beta \leq 0$. Nierówność jest prawdziwa dla $k < 2$, zatem $\beta \leq 1 - k/2$. Jest to przypadek mało interesujący, ze względu na niski efekt procesu przemywania dla tak małego stosunku przemywania
- jeśli $n = 4 \Rightarrow k - 3 + 3\beta \leq 0$. Nierówność jest prawdziwa dla $k < 3$ i $\beta \leq 1 - k/3$. Podobnie jak w przypadku dla $n = 3$ i tu dla $k < 3$ efekty procesu są mało interesujące ze względu na niewielki stopień zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przemytego osadu.

Pozostaje rozpatrzenie przypadku kiedy wyrażenie

$$[k - (1 - \beta) \cdot (n - 1)] > 0.$$

Jest to warunek konieczny, aby móc skorzystać z twierdzenia Lagrange'a.

Wykazać należy, że funkcja $G(x)$ posiada maximum. Oblicza się więc $G''(x)$, gdzie x jest punktem podejrzanym o ekstremum.

$$\frac{\partial^2 G}{\partial (x_i)^2} = \frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} = 0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_j} = \frac{M}{(1/\beta + x_1) \cdot (1 + x_j)} = \frac{M}{(1/\beta + a) \cdot (1+b)} \quad j \neq 1$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{M}{(1 + x_i) \cdot (1 + x_j)} = \frac{M}{(1 + b)^2} \quad i, j \neq 1$$

Należy sprawdzić znak wyrażenia

$$G''(h, h) : = \sum_{i, j=1}^n \frac{\partial^2 G(\bar{x})}{\partial x_i \partial x_j} h_i \cdot h_j$$

gdzie wektor $h \in \mathbb{R}^n$ musi spełniać warunek:

$$f'(\bar{x}) \cdot h = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(\bar{x})}{\partial x_i} \cdot h_i = 0$$

W rozpatrywanym przypadku $\sum_{i=1}^n h_i = 0$

$$G''(h, h) = \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 G(\bar{x})}{\partial x_1 \partial x_j} h_1 \cdot h_j + \sum_{i=2}^n \frac{\partial^2 G(\bar{x})}{\partial x_i \partial x_1} h_i \cdot h_1 +$$

$$+ \sum_{i, j=2}^n \frac{\partial^2 G(\bar{x})}{\partial x_i \partial x_j} h_i \cdot h_j =$$

$$= 2 \frac{M(\bar{x})}{(1/\beta + a) \cdot (1+b)} h_1 \sum_{j=2}^n h_j + \frac{M(\bar{x})}{(1+b)^2} \left(\sum_{i=2}^n h_i \right) \cdot \left(\sum_{j=2}^n h_j \right)$$

ale $\sum_{i=2}^n h_i = -h_1$, to:

$$G''(h, h) = \frac{2 M(\bar{x})}{(1/\beta + a) \cdot (1+b)} \cdot \left(-(h_1)^2 \right) + \frac{M(\bar{x})}{(1+b)^2} \cdot (h_1)^2 =$$

$$= (h_1)^2 \cdot \frac{M(\bar{x})}{(1+b)^2 \left(\frac{1}{\beta} + a \right)} \cdot \left[-2(1+b) + \frac{1}{\beta} + a \right]$$

Widać, że znak $G''(h, h)$ jest taki sam jak znak wyrażenia w nawiasie kwadratowym. Korzystając z 9.30' i 9.31' zbadano znak tego wyrażenia:

$$\begin{aligned} -2(1+b) + \frac{1}{\beta} + a &= -2 - \frac{2}{n} \cdot \frac{k+1-\beta}{\beta} + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{n\beta} \cdot k + \\ &- \frac{1}{n\beta} (1-\beta)(n-1) = -2 + \frac{1}{\beta} - \frac{k}{n\beta} - \frac{2}{n\beta} + \frac{2}{n} - \frac{1}{\beta} + 1 + \\ &+ \frac{1}{n\beta} - \frac{1}{n} = -1 + \frac{1}{n} - \frac{1}{n\beta} - \frac{k}{n\beta} = -1 - \frac{k}{n\beta} - \frac{1-\beta}{n\beta} \\ \text{Wyrażenie } -1 - \frac{k}{n\beta} - \frac{1-\beta}{n\beta} &< 0 \end{aligned}$$

Oznacza to, że w punkcie $\bar{x}$ $G''(h, h) < 0$ czyli badana funkcja M ma maximum.

Wynika stąd, że w przypadku kiedy spełniony jest warunek

$[k - (1-\beta) \cdot (n-1)] > 0$ optymalny rozdział wody w poszczególnych etapach periodycznego przemywania n -stopniowego jest następujący: (9.32.)

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{\beta}{k} \quad x_1 = \frac{1}{n} \left[1 - \frac{(1-\beta)(n-1)}{k} \right] = \frac{1}{n} \left(1 + \frac{1-\beta}{k} \right) - \frac{1-\beta}{k} \\ \alpha_i &= \frac{\beta}{k} \quad x_i = \frac{1}{n} \left(1 + \frac{1-\beta}{k} \right) \quad i = 2 \dots n \end{aligned} \quad (9.33.)$$

Widać więc, że jeśli $\beta < 1$ to w pierwszym etapie periodycznego przemywania n -stopniowego należy dodać wody mniej o

$$\frac{1-\beta}{k} \cdot Q \text{ niż w następnych etapach, przy czym we wszystkich}$$

etapach kolejnych należy dodawać już tę samą ilość wody.

Jeśli $\beta = 1$ to w każdym etapie dodawać należy tę samą ilość wody $\frac{Q}{n}$, zgodnie z metodyką podaną przez Gentera.

Ponieważ zgodnie z (9.26.)

$$z_n = z_w + \frac{z_o - z_w}{(1 + \alpha_1 \cdot k) \left(1 + \alpha_2 \cdot \frac{k}{\beta}\right) \dots \left(1 + \frac{\alpha_n k}{\beta}\right)}$$

$$a: 1 + \alpha_1 k = 1 + \frac{1}{n} [k - (1 - \beta) \cdot (n - 1)] =$$

$$= 1 + \frac{1}{n} (k - n + n\beta + 1 - \beta) =$$

$$= \frac{1}{n} (k + n\beta + 1 - \beta) = \beta + \frac{1}{n} (k + 1 - \beta)$$

$$i \quad 1 + \alpha_i \frac{k}{\beta} = 1 + \frac{1}{n\beta} (k + 1 - \beta) =$$

$$= \frac{1}{\beta} \left[\beta + \frac{1}{n} (k + 1 - \beta) \right]$$

po podstawieniu powyższych zależności do (9.26.) uzyskuje się ogólny wzór na stężenie jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przemitych osadów metodą periodyczną przy założeniu zagęszczania osadów po kolejnych stopniach przemywania do objętości $\beta \cdot q_0$ gdzie $\beta < 1$ i rozdziale wody płuczącej wg. zależności (9.32.) i (9.33.).

$$z_{t(n)} = z_w + \beta^{n-1} \frac{z_o - z_w}{\left[\beta + \frac{1}{n} (k + 1 - \beta) \right]^n} \quad (9.34.)$$

Jeśli $\beta = 1$, czyli zastosowana zostaje metodyka Gentera wzór (9.34.) przybiera postać wzoru (9.5.).

Rozpatrywany problem dotyczył przypadku, kiedy objętość zagęszczonego osadu po kolejnych stopniach przemywania będzie stała i wynosić będzie $\beta \cdot q_0$. W przypadku, kiedy po kolejnych

stopniach przemywania osad byłby zagęszczany do coraz mniejszej objętości zależność na zmianę stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przemytych osadów przyjąłaby postać /por. z 9.25./

$$z_{t(n)} = \frac{(z_0 - z_w) + (1 + \alpha_1 k) \left(1 + \frac{\alpha_2 k}{\beta_2}\right) \dots \left(1 + \frac{\alpha_n k}{\beta_n}\right) \cdot z_w}{(1 + \alpha_1 k) \left(1 + \frac{\alpha_2 k}{\beta_2}\right) \dots \left(1 + \frac{\alpha_n k}{\beta_n}\right)} \quad (9.35.)$$

gdzie: $\beta_2 \dots \beta_n$ - współczynniki zmniejszenia objętości osadu w stosunku do objętości osadu surowego po I-ym ... n-1 stopniach przemycia.
 $0 < \beta_2 \dots \beta_n < 1$

Na rysunkach 9.11. - 9.13. przedstawiono przestrzenne wykresy teoretycznych wartości współczynnika zmniejszenia stężenia

jonów Na^+ $\eta_p = \frac{z_{t(n)} - z_w}{z_0 - z_w}$ w wodzie nadosadowej wodoro-

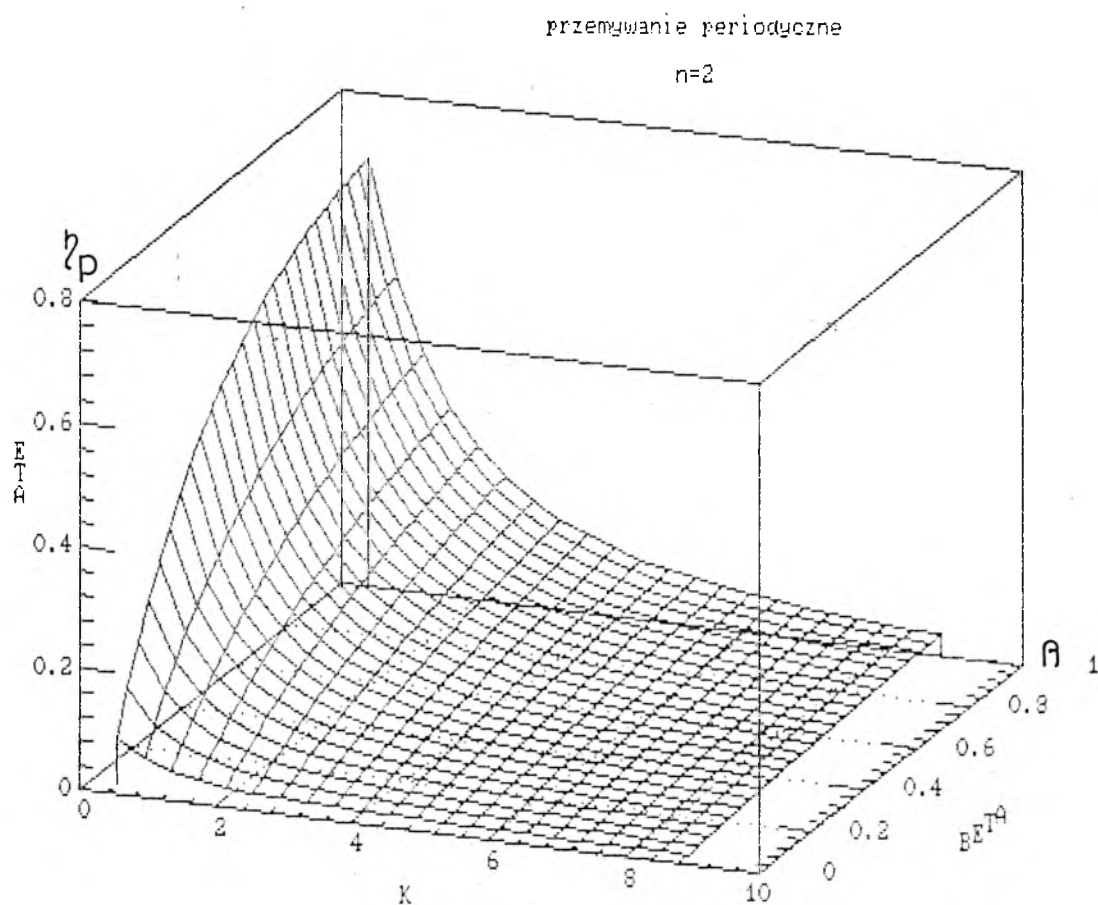
tlenków metali przemywanych metodą periodyczną przy założeniu możliwości zagęszczania osadów po każdym stopniu przemywania do stałej objętości $\beta \cdot q_0$ gdzie $0 < \beta \leq 1$.

Przedstawione przestrzenne siatki dają możliwość odczytania zmian współczynnika η_p dla każdej kombinacji k i β przy wartościach k z przedziału $< 1, 9 >$ podanych z dokładnością co 0,4 i β z przedziału $< 0, 1 >$ podanych z dokładnością co 0,04 dla przemywania jedno i wielostopniowego $n = 1, 2, 3, 4$.

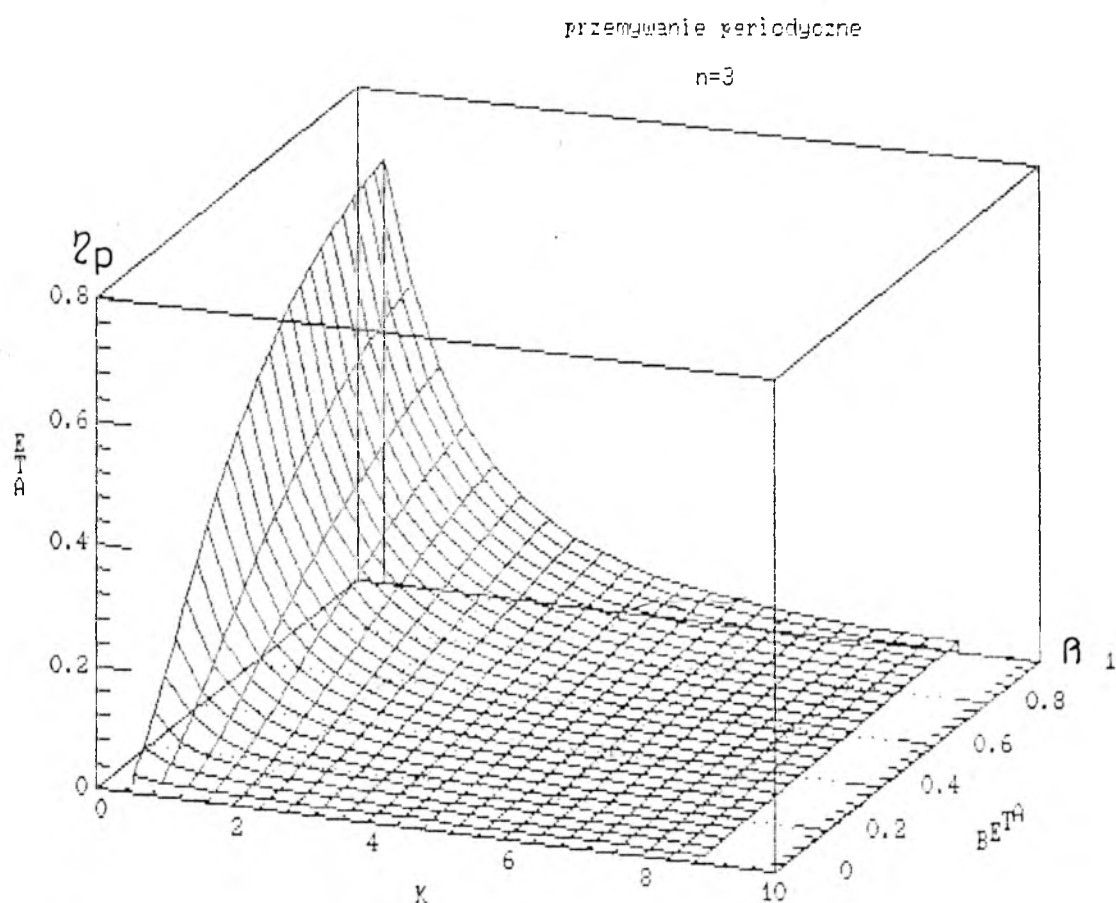
Współczynnik η_p przyjmuje wartości od 0 do 1, przy czym im większa wartość η_p tym mniejszy stopień wymycia jonów Na^+ .

Im większa wartość β , czyli im mniejszy stopień zagęszczania osadu po przemyciu, tym większy stosunek przemycia k potrzebny do osiągnięcia dużego stopnia wymycia jonów Na^+ z wody nadosadowej.

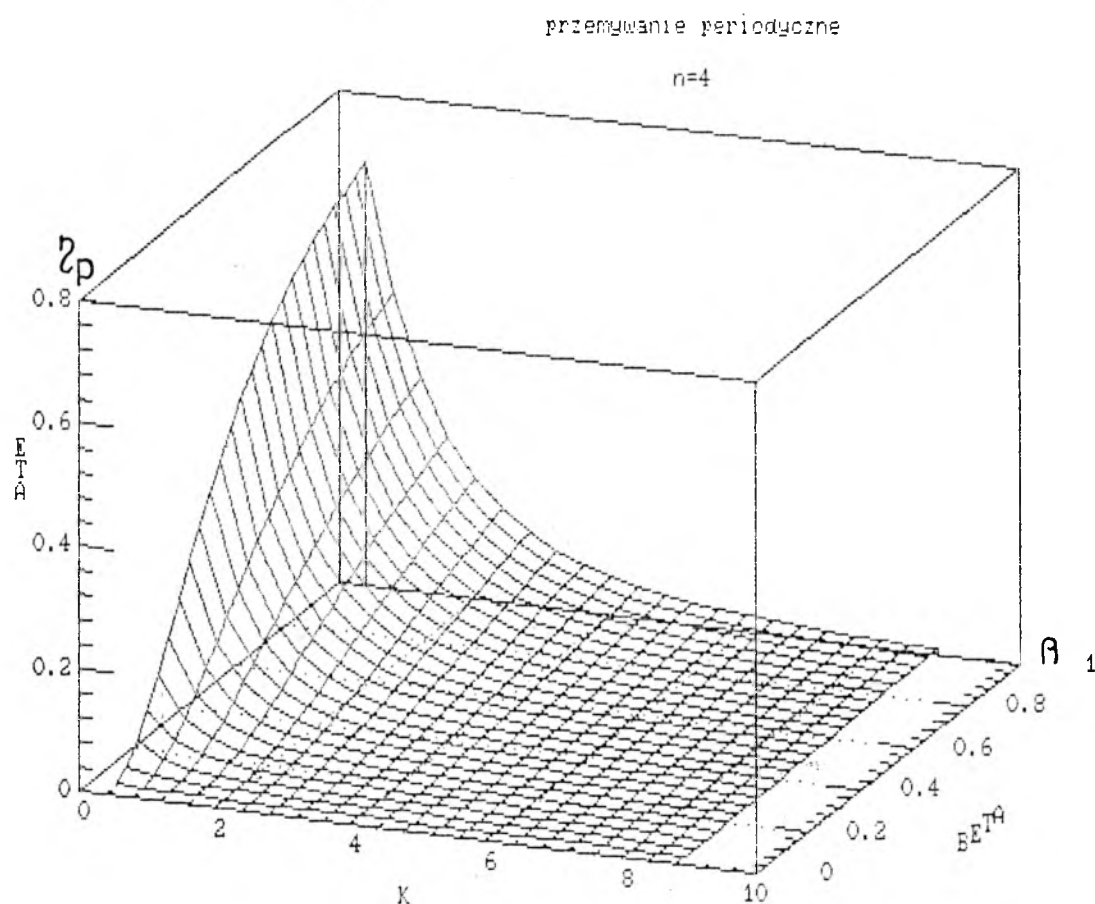
Rys. 9.11. Wpływ stosunku przemycia k i współczynnika zagęszczania β na współczynnik ζ_p zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadów przemytych okresowo w układzie dwustopniowym



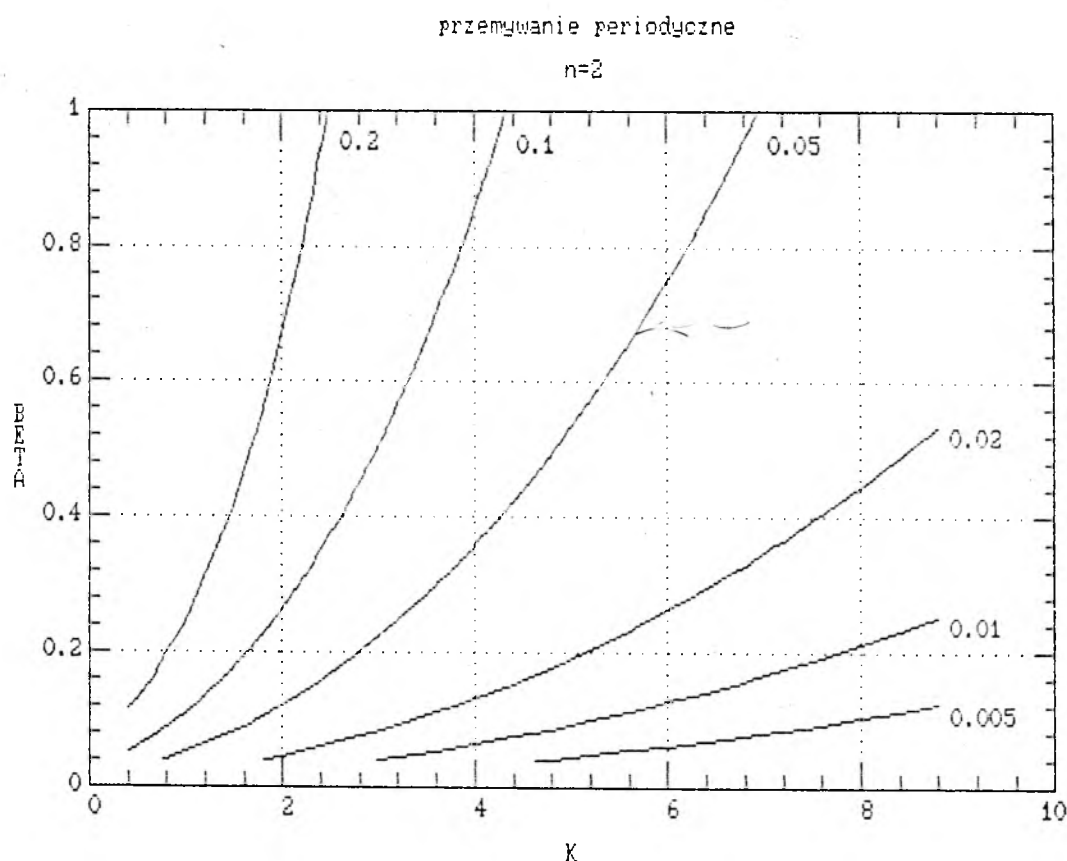
Rys. 9.12. Wpływ stosunku przemycia k i współczynnika zagęszczania β na współczynnik η_p zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadów przemitych okresowo w układzie trzystopniowym



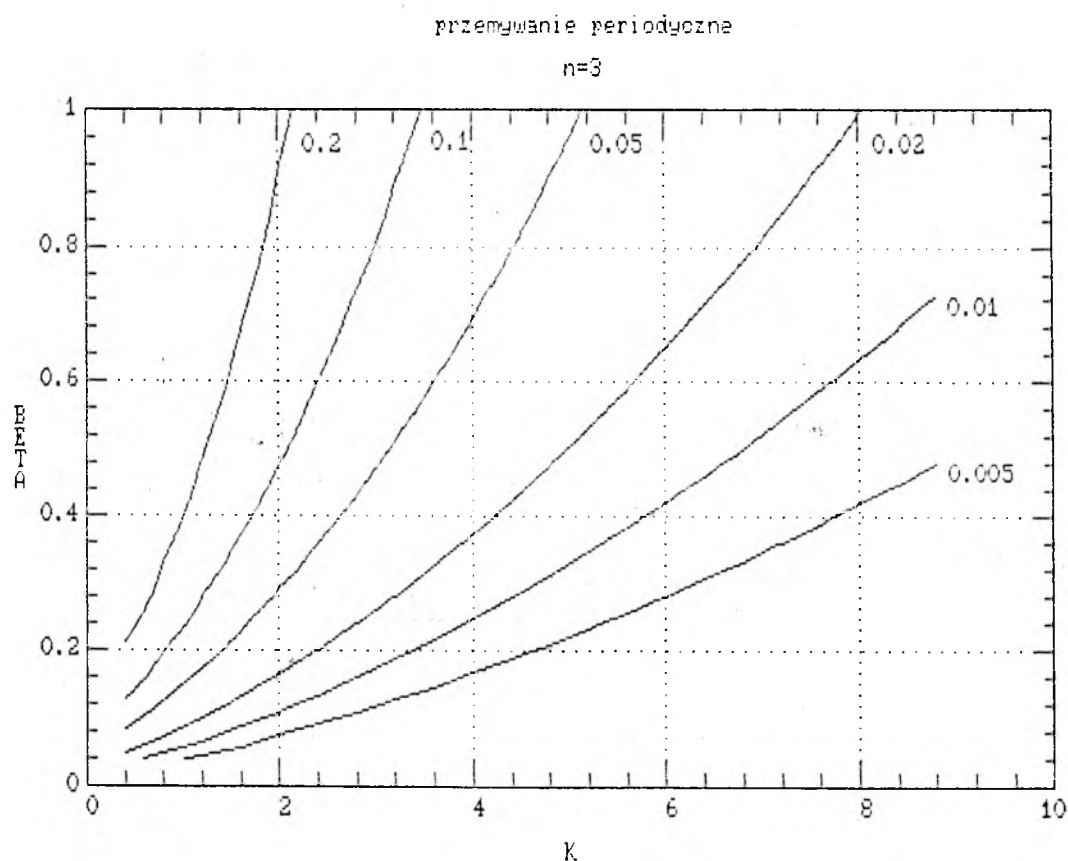
Rys. 9.13. Wpływ stosunku przemycia k i współczynnika zagęszczania β na współczynnik ζ_p zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadów przemitych periodycznie w układzie czterostopniowym



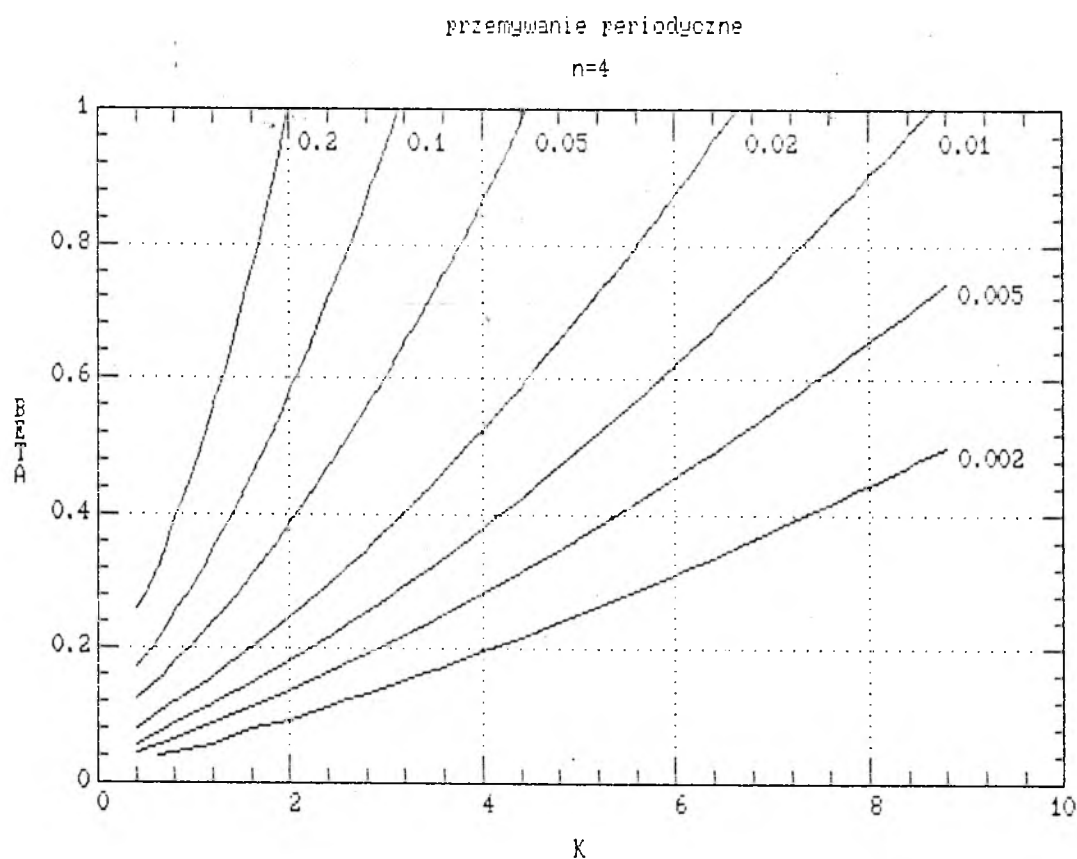
Rys. 9.14. Dobór stosunku przemycia k i stopnia zagęszczenia β dla założonych wartości współczynnika γ_p zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadów przemitych periodycznie w układzie dwustopniowym



Rys. 9.15. Dobór stosunku przemycia k i współczynnika zagęszczania β dla założonych wartości współczynnika ζ_p zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadów przemitych periodycznie w układzie trzystopniowym



Rys. 9.16. Dobór stosunku przemycia k i współczynnika zagęszczenia β dla założonych wartości współczynnika λ_p zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadów przemitych periodycznie w układzie czterostopniowym

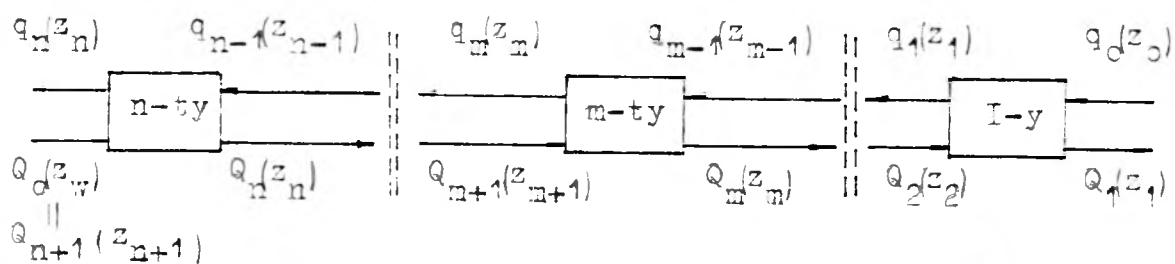


Rysunki 9.14., 9.15., 9.16. pokazują praktyczną możliwość doboru warunków przemywania /stosunek przemycia k i współczynnik zagęszczania β / dla założonych wartości η_p i stopni przemywania $n = 2, 3, 4$. Wartości η_p naniesione na płaską siatkę $/k \times \beta /$ są tu dobrane zupełnie przypadkowo - na zasadzie przykładu. Możliwe jest jednak wykreślenie krzywych przebiegu η_p dla każdej założonej wielkości. Praktycznie oznacza to, że znając możliwości zagęszczania danego osadu /zagęszczanie bez wspomagania lub z dodatkiem flokulantu/ i przy założonym współczynniku zmniejszenia stężenia kationów Na^+ /wartość narzucona przez wymogi dla surowca wtórnego/ można sterować zużyciem wody i pośrednio zużyciem energii poprzez dobór stosunku i stopnia przemycia.

9.6.2. Przemycanie ciągłe

Podobny przypadek można rozpatrywać dla przemycania ciągłego przeciwnieprądowego, kiedy po każdym stopniu przemycia osad jest zagęszczany do stałej objętości $\beta \cdot q_0$ gdzie $0 < \beta < 1$ i q_0 jest objętością osadu surowego.

Zgodnie z teorią Gentera wielostopniowe przemycanie ciągłe przeciwnieprądowe można przedstawić schematem /wg. punktu 9.1.2./



W takim przypadku bilans ładunków w m -tym stopniu przemycania można przedstawić zależnością

$$Q_{m+1} \cdot z_{m+1} + q_{m-1} \cdot z_{m-1} = z_m \cdot (q_m + Q_m)$$

Bilans mas zaś przybierze postać:

$$Q_{m+1} + q_{m-1} = Q_m + q_m ; \quad m = 1 \dots n$$

Powracając do rozpatrywanego przypadku dokonano następujących założeń:

Założenie 1: Ilość osadu surowego q_0 jest oznaczona dla ułatwienia przez q

$$q_0 = q$$

Objętości zagęszczonego osadu po kolejnych stopniach przemycia są sobie równe:

$$q_1 = q_2 = \dots = q_n = \beta \cdot q \quad \text{gdzie } 0 < \beta \leq 1$$

Założenie 2: Ilość zużywanej wody w kolejnych stopniach przemycania jest równa:

$$Q_1 = \alpha_1 \cdot Q_0$$

$$\text{oraz } \frac{Q_0}{q_0} = k \text{ czyli } Q_{n+1} = k \cdot q_0 = k \cdot q$$

Zatem dla stopnia przemycania $m = 1$ bilans mas można zapisać w postaci:

$$Q_2 + q_0 = Q_1 + q_1$$

Korzystając z założenia 1 i 2 powyższą równość można przekształcić:

$$\alpha_2 \cdot k \cdot q + q = \alpha_1 \cdot k \cdot q + \beta \cdot q$$

Dzieląc obie strony przez q otrzymuje się:

$$\alpha_2 \cdot k + 1 = \alpha_1 \cdot k + \beta \quad (9.36.)$$

Jak łatwo zauważyć jeśli $\beta < 1$ to $\alpha_1 > 1$

Bilans ładunków przyjmie postać:

$$\alpha_2 \cdot k \cdot q \cdot z_2 + q \cdot z_0 = z_1 (\alpha_1 \cdot k \cdot q + \beta \cdot q)$$

$$\text{czyli } \alpha_2 \cdot k \cdot z_2 + z_0 = z_1 (\alpha_1 \cdot k + \beta) \quad (9.37.)$$

Dla przemycania wielostopniowego, czyli $m > 1$ bilans mas da się

przedstawić zależnością:

$$\alpha_{m+1} \cdot k \cdot q + \beta \cdot q = \alpha_m \cdot k \cdot q + \beta \cdot q$$

czyli $\alpha_{m+1} \cdot k + \beta = \alpha_m \cdot k + \beta$

zatem: $\alpha_{m+1} = \alpha_m$ co oznacza, że w każdym stopniu przemywania stosuje się tę samą ilość wody Q_0 .

czyli: $\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \dots = \alpha_m = 1$

Bilans ładunków ma postać:

$$\alpha_{m+1} \cdot k \cdot z_{m+1} + \beta \cdot z_{m-1} = (\alpha_m k + \beta) \cdot z_m$$

Przy założeniu, że $\alpha_{m+1} = \alpha_m = 1$:

$$k \cdot z_{m+1} + \beta \cdot z_{m-1} = (k + \beta) \cdot z_m \quad (9.39.)$$

Korzystając z (9.37.) można zapisać:

$$\alpha_2 k (z_2 - z_1) = z_1 (\alpha_1 k + \beta - \alpha_2 k) - z_0$$

Ponieważ $\alpha_2 = 1$ to:

$$k (z_2 - z_1) = z_1 (\alpha_1 k + \beta - \alpha_2 k) - z_0$$

Wyrażenie w nawiasie z prawej strony równania można przekształcić korzystając z zależności (9.36.) przy założeniu, że

$$\alpha_2 = 1. \text{ Wówczas } \alpha_1 = \frac{k+1-\beta}{k}.$$

Zatem

$$\begin{aligned} \alpha_1 k + \beta - k &= k (\alpha_1 - 1) + \beta = k \left(\frac{k+1-\beta}{k} - 1 \right) + \beta = \\ &= k + 1 - \beta - k + \beta = 1 \end{aligned}$$

Oznacza to, że prawdziwa jest zależność:

$$z_1 - z_0 = \alpha_2 k (z_2 - z_1)$$

dla $\alpha_2 = 1$

$$z_1 - z_0 = k (z_2 - z_1)$$

Wprowadza się oznaczenie $k = \tilde{k} \cdot \beta$

$$\text{to: } z_1 - z_0 = \tilde{k} \cdot \beta \cdot (z_2 - z_1) \quad (9.39.)$$

Dla $m \geq 2$ korzystając z zależności (9.38.) można zapisać:

$$\tilde{k} \cdot z_{m+1} + z_{m-1} = (\tilde{k} + 1) \cdot z_m$$

$$\text{czyli: } z_m - z_{m-1} = \tilde{k} \cdot (z_{m+1} - z_m)$$

Można kolejno zapisać:

$$z_2 - z_1 = \tilde{k}^{m-1} \cdot (z_{m+1} - z_m) \quad (9.40.)$$

$$z_3 - z_2 = \tilde{k}^{m-2} \cdot (z_{m+1} - z_m) \quad (9.41.)$$

$$z_{m+1} - z_m = z_{m+1} - z_m \quad (9.42.)$$

Korzystając z zapisu (9.40.) zależność (9.39.) można zapisać w postaci (9.39') :

$$z_1 - z_0 = \tilde{k}^m \cdot \beta \cdot (z_{m+1} - z_m) \quad (9.39')$$

Dodając stronami 9.39' + 9.40. + 9.41. + 9.42. uzyskuje się:

$$z_{m+1} - z_0 = (1 + \tilde{k} + \dots + \tilde{k}^{m-1} + \tilde{k}^m \beta) \cdot (z_{m+1} - z_m)$$

Jeśli podstawimy się $m = n$ to: $z_m = z_n$ i $z_{m+1} = z_w$

$$\text{zatem: } z_{t(n)} = z_w + \frac{z_0 - z_w}{1 + \tilde{k} + \dots + \tilde{k}^{n-1} + \tilde{k}^n} \quad (9.43.)$$

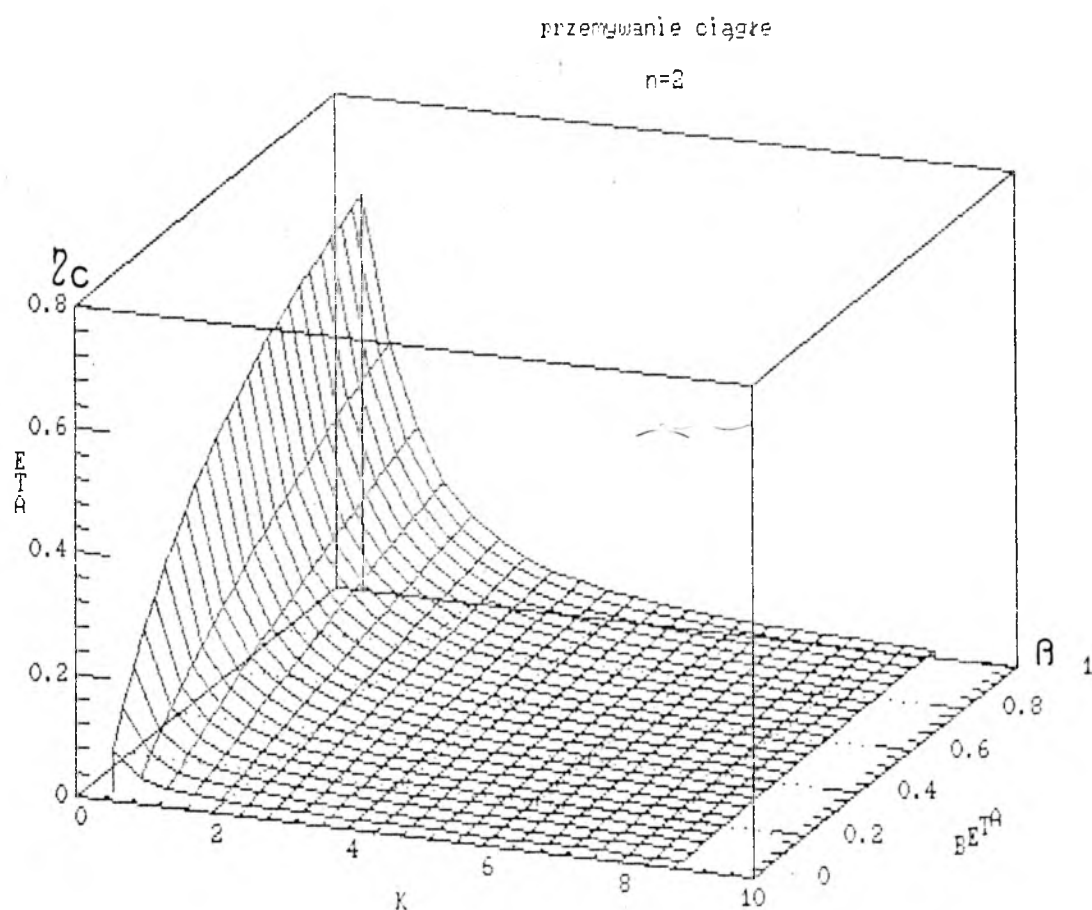
$$\text{gdzie: } \tilde{k} = \frac{k}{\beta}$$

Jest to zależność na zmianę stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadu przemywanego metodą ciągłą przeciwprądową w układzie n-stopniowym, przy założeniu, że objętość zagęszczanego osadu po każdym stopniu przemycia jest stała i wynosi $\beta \cdot q_0$. Na rysunkach 9.17., 9.18. i 9.19. przedstawiono przestrzenne siatki zmian współczynnika η_0 definiowanego jako:

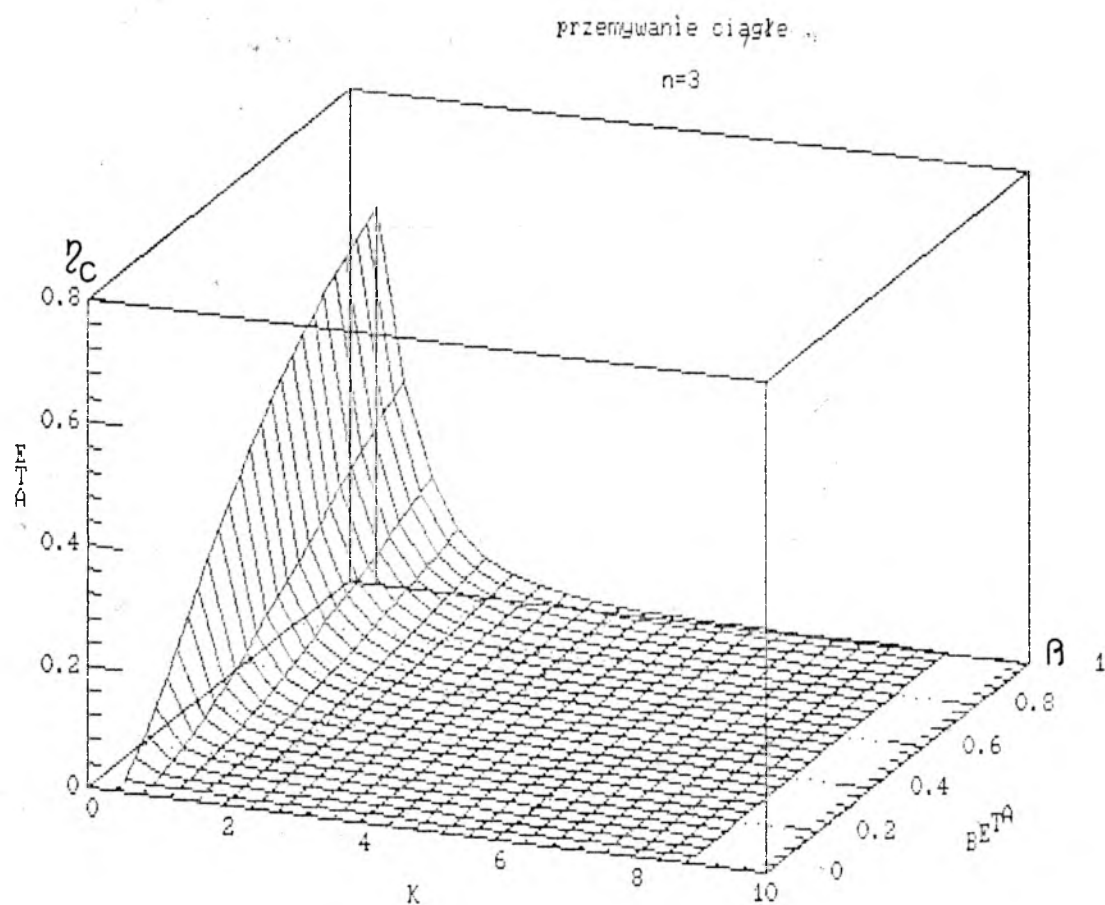
$$\eta_0 = \frac{z_{t(n)} - z_w}{z_0 - z_w} \quad \text{i określającego stopień zmniejszenia jonów}$$

Na^+ w wodzie nadosadowej przemywanych osadów w układzie ciągłym przeciwprądowym przy założeniu możliwości zagęszczania osadów

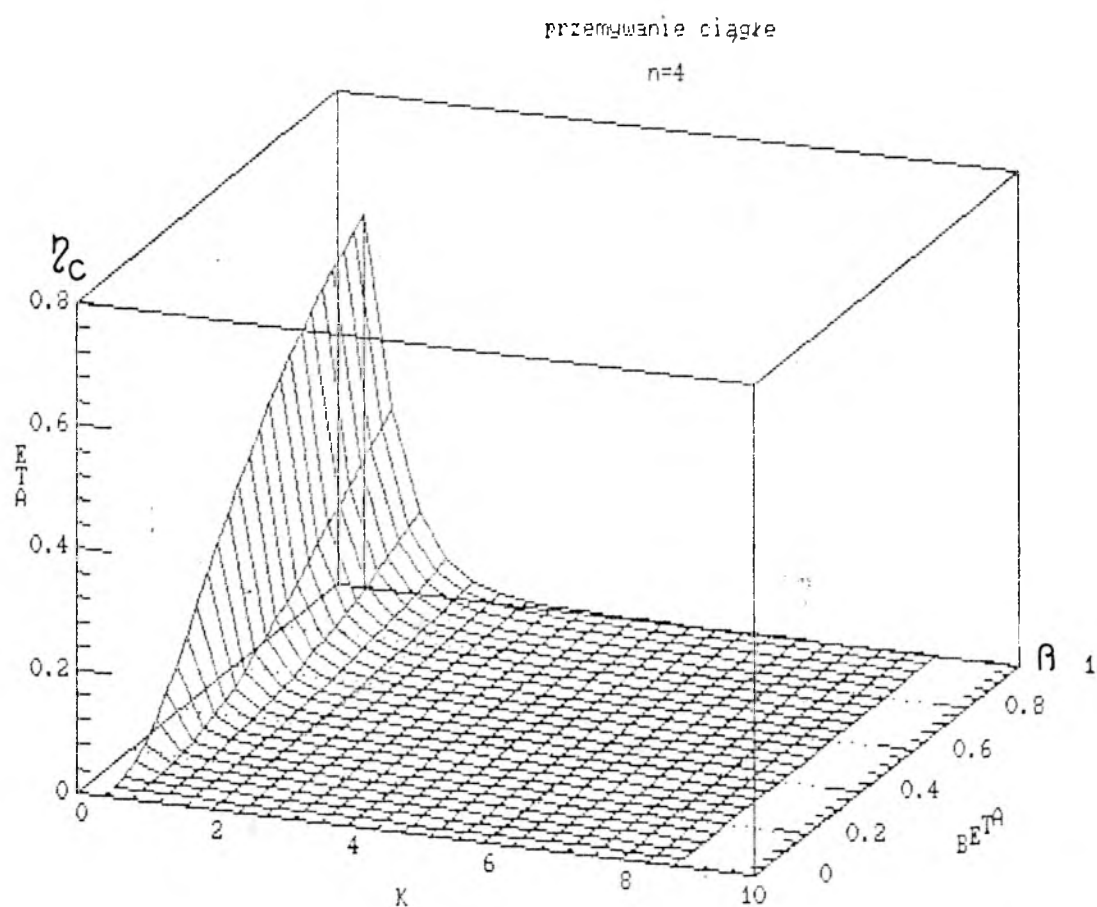
Rys. 9.17. Wpływ stosunku przemycia k i współczynnika zagęszczania β na współczynnik ζ_c zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadów przemytych metodą ciągłą, w układzie dwustopniowym



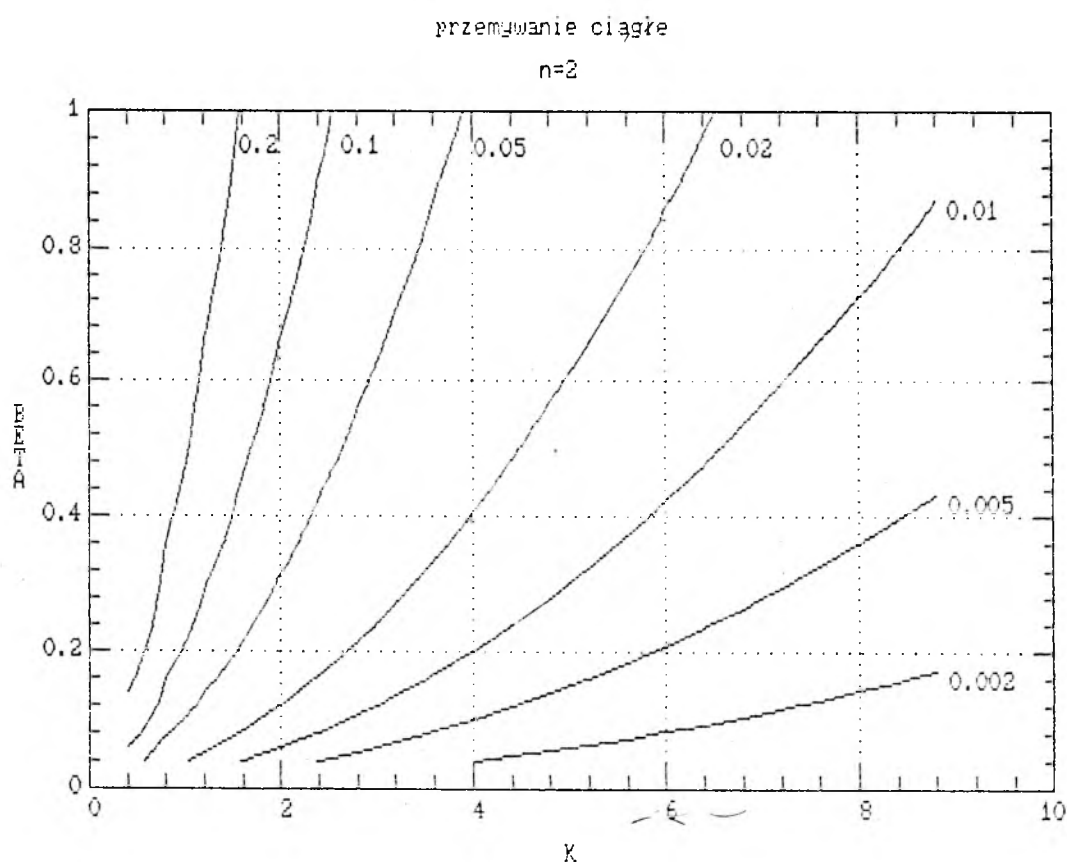
Rys. 9.18. Wpływ stosunku przemycia k i współczynnika zagęszczania β na współczynnik η_c zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadów przemytych metodą ciągłą, w układzie trzystopniowym



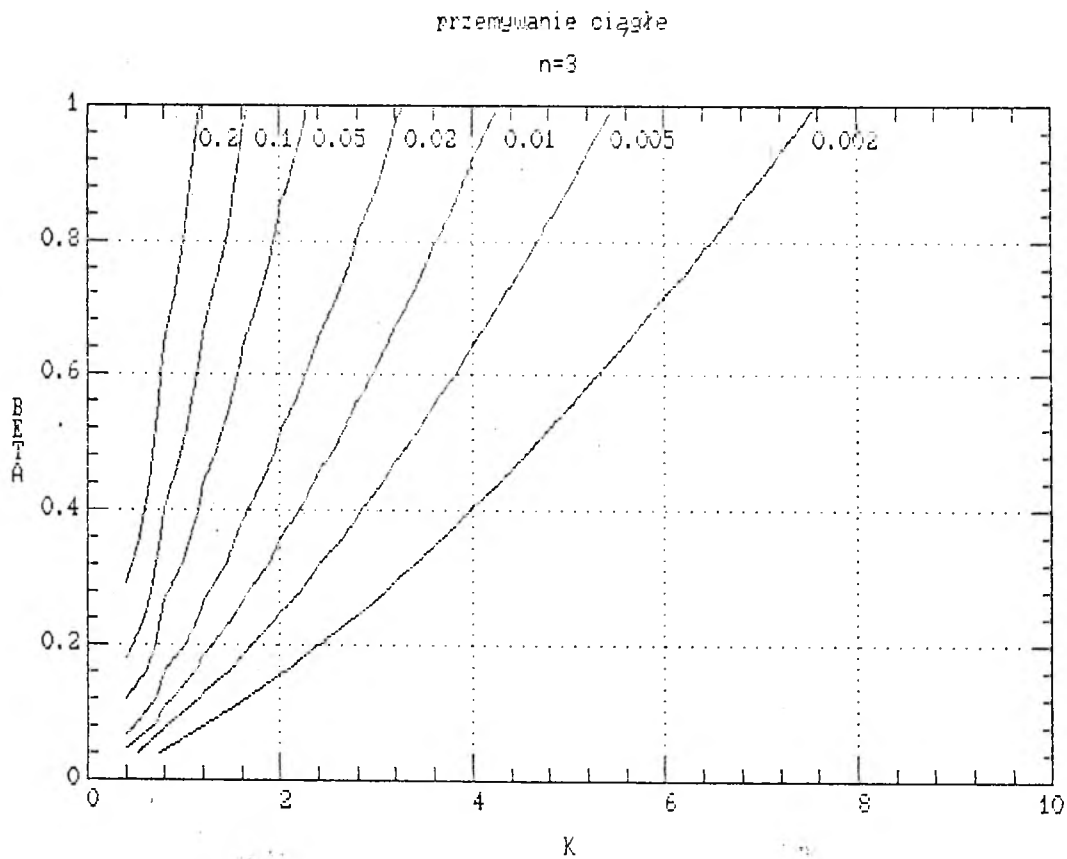
Rys. 9.19. Wpływ stosunku przemywania k i współczynnika zagęszczania β na współczynnik η_c zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadów przemytych metodą ciągłą w układzie czterostopniowym



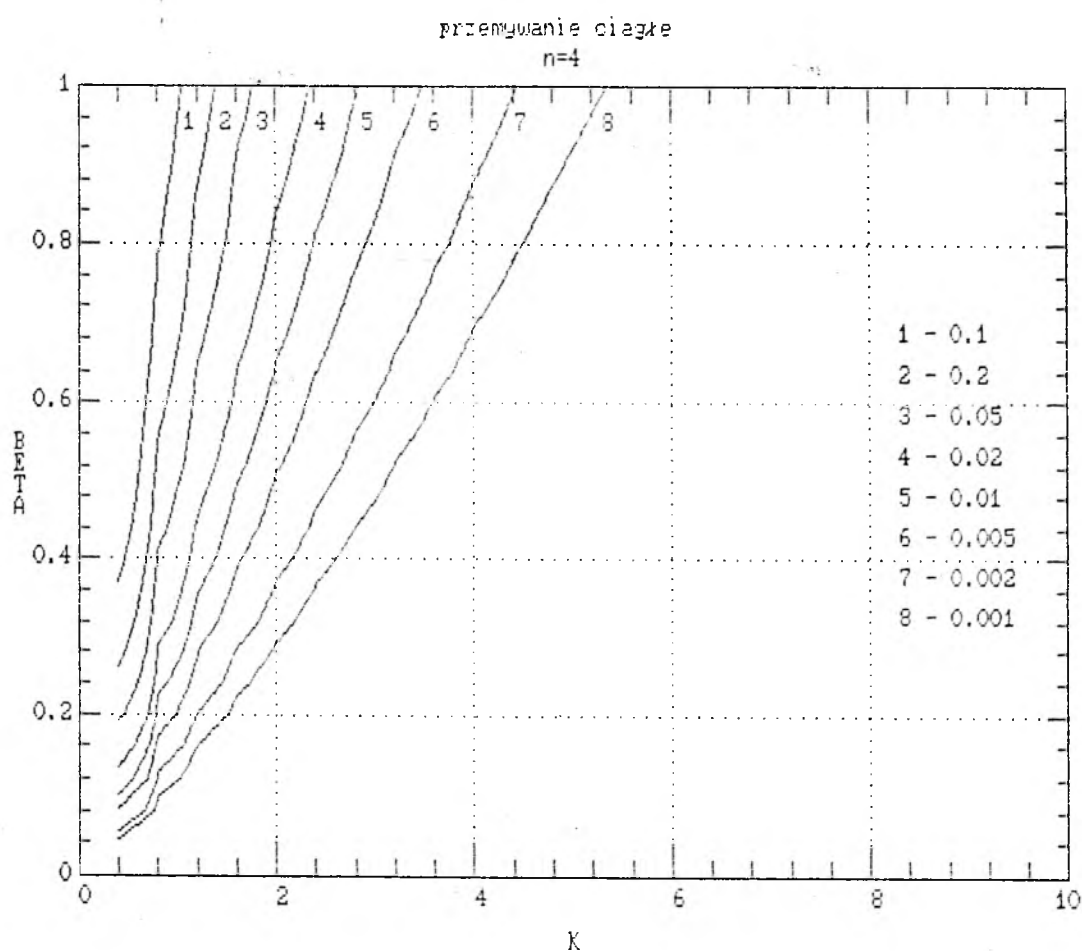
Rys. 9. 20. Dobór stosunku przemycia k i współczynnika zagęszczania β dla założonych wartości współczynnika η_c zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadów przemytych metodą ciągłą przeciwną, w układzie dwustopniowym



Rys. 9.21. Dobór stosunku przemycia k i współczynnika zagęszczania β dla założonych wartości współczynnika γ_c zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadów przemytych – metodą ciągłą, przeciwbieżną, w układzie trzystopniowym



Rys. 9.22. Dobór stosunku przemycia k i współczynnika zagęszczania β dla założonych wartości współczynnika η_c zmniejszenia stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej osadów przemytych metodą ciągłą przeciwbieżną w układzie czterostopniowym



po każdym stopniu przemycia do stałej objętości $\beta \cdot c_0$ gdzie $0 < \beta \leq 1$.

Rysunki 9.20., 9.21. i 9.22. prezentują praktyczną możliwość doboru warunków przemycania /stosunek przemycia k i współczynnik zagęszczania β / dla założonych wartości współczynnika zmniejszenia stężenia jonów Na^+ - η_c i stopień przemycania $n = 2, 3, 4$. Można problem odwrócić stwierdzając, że przy znanych możliwościach zagęszczania osadu i przy założonym współczynniku zmniejszenia stężenia jonów Na^+ sterujemy zużyciem wody i pośrednio zużyciem energii poprzez dobór stosunku i stopnia przemycia.

10. ANALIZA MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA PRZEMYTYCH OSADÓW W PRZEMYSŁE CERAMICZNYM

Celem pracy było wstępne określenie możliwości technologicznych odzysku metali z wybranych ścieków produkcyjnych z zastosowaniem metody przemycania. Badaniom poddane zostały osady poneutralizacyjne wodorotlenków: $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$, $\text{Cr}/\text{OH}/_3$. Zgodnie z zasadniczym założeniem pracy, polegającym na możliwości wtórnego wykorzystania przemitych osadów podjęto próbę sprawdzenia ich przydatności jako surowców do syntezy barwników w przemyśle ceramicznym.

Wraz z pogłębiającym się w ostatnich latach deficytem surowcowym napotyka się na coraz większe kłopoty zaopatrzeniowe w zakresie między innymi surowca chromowego i kobaltowego, co ogranicza możliwości pokrycia potrzeb krajowego przemysłu. Prowadzone w ostatnich latach przez Instytut Szkła i Ceramiki w Pruszkowie kompleksowe poszukiwania surowców do produkcji

pigmentów wykazały, że w kraju istnieje szereg wtórnych i odpadowych surowców z innych przemysłów, które mogą być źródłem surowców do tej produkcji. Jednak z szeregu przebadanych surowców chromowych jedynie katalizatory żelazowo-chromowe z przemysłu petrochemicznego spełniły wymagania dla niewielkiego asortymentu barwników spinelowych. Badania ze szlamami pogalwanicznymi wykazały, że również mogą być one stosowane do produkcji pigmentów w przypadku jeśli nie zawierają zanieczyszczeń wapniowych. Na podstawie dotychczasowych wyników badań ustalono wymagania dla surowców wtórnych pod kątem ich przydatności do syntezy barwników.

Dla surowców chromowych i kobaltowych są one następujące:

1. Powtarzalność składu chemicznego surowca:
2. Postać fizyczna: ciało stałe, drobnokrystaliczne.

Pozostałość na sicie o boku oczka kwadratowego 0,063 mm max. 1 %. Dopuszcza się, aby surowiec odpadowy miał postać szlamu. Rozdrobnienie fazy stałej jak wyżej.

3. Postać chemiczna: tlenek, wodorotlenek, węglan, zasadowy węglan.

4. Zanieczyszczenia:

- związki wapnia i magnezu niedopuszczalne
- związki żelaza - max. 0,5 %
- związki metali alkalicznych w przeliczeniu na tlenek - max. 2 %
- Co_4^{2-} - max. 0,5 %
- Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} - niedopuszczalne
- związki organiczne - max. 5 %

Na podstawie uzyskanych wyników badań i ustalonych wymogów dotyczących parametrów surowców do syntezy barwników wybrano

określone warunki procesu /przy założeniu zużycia minimalnej ilości wody/, w których przeprowadzono przemywanie, po czym próbki tak uzyskanych osadów zostały poddane badaniom w Instytucie Szkła i Ceramiki w Pruszkowie.

Osady wytrącono przy optymalnych wartościach pH, przy których nastąpiło całkowite usunięcie jonów metalu z roztworu /pH = 4,0 dla osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, pH = 8,5 dla $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i pH = 8,0 dla $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ /. Następnie osady poddano przemywaniu ciągłemu przeciwpłukowemu w następujących warunkach:

- osad żelazowy i osad kobaltowy: przemywanie III-stopniowe dla stosunku przemywania $k = 4$
- osad chromowy: przemywanie III-stopniowe dla stosunku przemywania $k = 5$

Przemyte i zagęszczone grawitacyjnie na tkaninie filtracyjnej osady miały uwodnienie rzędu 90 %. Przewodnictwo elektrolityczne wody nadosadowej dla osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ wynosiło odpowiednio: 1200, 1100, 1550 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Stężenie jonów Na^+ w przeliczeniu na g s.m.o wodorotlenku analogicznie: 12,9; 5,4 i 3,7 mg Na^+/g s.m.o.

Ocenę przydatności surowców: żelazowego, kobaltowego i chromowego zawiera załącznik Nr 2 do pracy. Ocena uzyskanych partii osadów wypadła pozytywnie pod względem przydatności do syntezy pigmentów ceramicznych. Uzyskane wyniki upoważniają do prowadzenia dalszych prób nad zastosowaniem tych surowców w pozostałych technologiach pigmentów po uprzednim wykonaniu badań w zakresie stabilności surowca. Postać szlamu jest dopuszczalna, jednak korzystniejsze byłoby dostarczanie surowca w postaci półsuchej, która z jednej strony umożliwiałaby niewprowadzanie zmian w oprzyrządowaniu stanowiska przygotowania zestawów surowcowych,

z drugiej zaś strony zmniejszyłaby koszty transportu.

Na celowość zagospodarowania i wykorzystania badanych osadów jako surowców wtórnych wskazuje następujący bilans ściekowo-osadowy. Ilość ścieków żelazowo-kobaltowych w zakładzie szacuje się na średnio $1 \text{ m}^3/\text{dobę}$. Przy 200 dniach roboczych daje to 200 m^3 zużytych roztworów w postaci ścieków. Jeśli przyjąć ilość kobaltu w ściekach dziennie rzędu 3 kg , to rocznie oznacza to 600 kg ; w przeliczeniu na $\text{Co}/\text{OH}/_2$ jest to $4,9 \text{ kg s.m.}$ dziennie, rocznie 980 kg s.m. W przypadku przyjętej ilości żelaza rzędu $4 \text{ kg}/\text{dobę}$, rocznie stanowi to 800 kg ; w przeliczeniu na $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ daje to 64 kg s.m. dziennie, rocznie 1530 kg s.m. W zakładzie, w którym powstają ścieki garbarskie z zawartością chromu, ich ilość szacuje się na $48 \text{ m}^3/\text{dobę}$. Średnia zawartość Cr_2O_3 wynosi w ściekach około $8 \text{ g}/\text{dm}^3$. Na tej podstawie ilość chromu odprowadzaną w ściekach określa się jako średnią w ciągu doby na $384 \text{ kg Cr}_2\text{O}_3$ czyli 263 kg Cr^{+3} . Po wytrąceniu chromu jako $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ daje to 536 kg s.m. osadu w ciągu doby i przy 260 dniach roboczych - 139350 kg s.m. osadu rocznie.

Powyższe zestawienie daje pogląd na wielkości bezpowrotnie traconych potencjalnych surowców wtórnych w małych zakładach, oczywiste staje się więc, że w zakładach produkujących duże ilości podobnych ścieków te ilości są znacznie większe.

Przemywanie jest więc procesem, który powinien znaleźć zastosowanie przy odzysku poneutralizacyjnych wodorotlenków metali w aspekcie ich wtórnego wykorzystania.

11. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Celem pracy było dokonanie kompleksowej oceny możliwości zastosowania procesu przemywania do polepszenia własności poneutralizacyjnych osadów wodorotlenków metali w aspekcie ich wtórnego wykorzystania.

Badania prowadzono w warunkach laboratoryjnych na osadach przemysłowych z zastosowaniem przemywania periodycznego i ciągłego przeciwpłukowego. Analiza dotyczyła wpływu warunków przemywania /metoda, stosunek i stopień przemywania/, jak również czasu starzenia osadu przed procesem przemywania na zmianę parametrów filtracyjnych i czystości wody nadosadowej.

Przemywanie jest procesem znanym i stosowanym skutecznie jednak głównie w odniesieniu do osadów pochodzących ze ścieków miejskich. Praca wykazała, że proces ten może znaleźć zastosowanie przy przeróbce osadów poneutralizacyjnych z zastrzeżeniem jednak, że pochodzą one ze ścieków zawierających w swoim składzie jony tylko jednego metalu, bądź metali różnych pod warunkiem, że zakresy odczynu ich wytrącania pozwalają na selektywne wytrącenie każdego z nich z osobna bez niebezpieczeństwa współstrącania.

Zbadano wpływ przemywania na zmianę parametrów filtracyjnych osadów: oporu właściwego filtracji, czasu ssania kapilarnego CSK, współczynnika ściśliwości, stężenia suchej masy w placku filtracyjnym po odwadnianiu próżniowym, a także na stopień zmniejszenia ogólnej zawartości jonów obecnych w wodzie nadosadowej /poprzez kontrolę przewodnictwa elektrolitycznego/.

W pracy określono zależności teoretyczne przebiegu zmian stężenia jonów H^+ , które stanowią jedno z głównych zanieczyszczeń tego

rodzaju osadów dyskwalifikujące jego zastosowanie np. w przemyśle ceramicznym. Zależności te zostały sprawdzone na drodze doświadczalnej.

Zaproponowano także predykatywne zależności zmian stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przy założeniu stosowania zmodyfikowanej metody Gentera polegającej na zagęszczaniu osadu po każdym stopniu przemycia do objętości mniejszej w stosunku do objętości osadu surowego. Przestrzenne i dwuwymiarowe wykresy ilustrujące te zależności i przedstawione w pracy pozwalają na dobór określonych warunków prowadzenia przemycania /metoda, stopień i stosunek przemycania, współczynnik zagęszczania/, co oznacza praktycznie możliwość sterowania zużyciem wody przy znanych możliwościach zagęszczania osadu.

Wyniki uzyskane w badaniach nad osadami poneutralizacyjnych wodorotlenków metali na przykładzie $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ pozwalają sformułować następujące wnioski końcowe:

1. Wytrącanie osadów wodorotlenków metali ze ścieków powinno odbywać się przy odczynie gwarantującym całkowite wytrącenie metalu z roztworu. W przypadku osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, $\text{Co}/\text{OH}/_2$, $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ wyrażony przez pH wynosi odpowiednio: 4,0; 8,5; 8,0.
2. Wodorotlenki metali zmieniają swoje własności filtracyjne w czasie. Dla każdego osadu określić można czas dojrzewania /czas starzenia/ osadu, po którym parametry te nie ulegają zmianie. W przypadku osadu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ wynosi on około 6 tygodni, zaś w przypadku osadów $\text{Co}/\text{OH}/_2$ i $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ 3 tygodnie.
3. W procesie starzenia zwiększa się wartość oporu właściwego filtracji i stężenie suchej masy w placku filtracyjnym.

Uwaga: Zwiększanie wartości oporu właściwego filtracji w procesie starzenia osadu nie przeszkadza w uzyskiwaniu korzy-

stniejszych efektów przemywania w porównaniu do osadów świeżowytrąconych. W zakładach produkujących małe objętości osadów w ciągu doby, korzystne może okazać się ich gromadzenie w zbiorniku, w którym następowałoby jego dojrzewanie, a następnie poddawanie przemywaniu znacznej partii, co mogłoby spowodować znacznie krótszy czas prowadzenia procesu bez zastosowania wysokoanionowych flokulantów niedostępnych na rynku krajowym.

4. Zastosowanie wysokoanionowych flokulantów skraca znacznie czas trwania procesu i może spowodować duże oszczędności zużywanej cieczy przemywającej. Ich użycie w przypadku osadów świeżowytrąconych powoduje skrócenie trwania procesu nawet poniżej czasu przemywania dla osadów starych /przy założeniu tych samych warunków prowadzenia technologii określanych stopniem i stosunkiem przemywania/.
5. Proces przemywania powoduje znaczne obniżenie oporu właściwego filtracji, a zatem polepszenie zdolności filtracyjnych osadów wodorotlenków metali ciężkich, które w postaci surowej /przed procesem przemywania/ są bardzo trudne do odwodnienia mechanicznego nawet przy zastosowaniu flokulantów.
6. Przemywanie obniża stężenie soli rozpuszczonych /zmniejszenie przewodnictwa elektrolitycznego/ w wodzie nadosadowej. W szczególności powoduje zmniejszenie znacznego stężenia kationów Na^+ obecnych w osadzie, przy wytrącaniu go z roztworu ługiem sodowym.
7. Zmiany stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej przemytych wodorotlenków metali /wg. metodyki Gentera/ określać można zależnościami:
 - w przypadku przemywania periodycznego:

$$z_{t(n)} = z_w + \frac{z_o - z_w}{\left(1 + \frac{k}{n}\right)^n}$$

- w przypadku przemywania ciągłego przeciwpłukowego:

$$z_{t(n)} = z_w + (z_o - z_w) \frac{k - 1}{k^{n+1} - 1}$$

gdzie: z_w - stężenie jonów Na^+ w cieczy przemywającej, mg/dm^3

z_o - stężenie jonów Na^+ w surowym osadzie, mg/dm^3

k - stosunek przemywania

n - stopień przemywania

Zależności te wobec sprawdzenia ich doświadczalnie mają charakter implikatywny.

8. Porównanie obu metod przemywania, z punktu widzenia technologicznego, wskazuje na lepsze efekty uzyskiwane w metodzie ciągłej przeciwpłukowej, przy założeniu tych samych warunków prowadzenia procesu /stosunek i stopień przemywania stały w obu metodach/.
9. Przy założeniu tego samego efektu przemywania mierzonego spadkiem stężenia jonów sodowych w wodzie nadosadowej, w przemywaniu ciągłym stosuje się dużo niższe objętości świeżej wody płuczającej, przy czym różnice te są tym większe im większa jest krotność przemywania.
10. Zmiany stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej wodorotlenków metali przemysłowych z zastosowaniem zmodyfikowanej metody Gentera określić można zależnościami o charakterze predykcyjnym:

- w przemywaniu periodycznym:

$$z_{t(n)} = z_w + \beta^{n-1} \frac{z_o - z_w}{\left[\beta + \frac{1}{n} (k + 1 - \beta)\right]^n}$$

- w przemywaniu ciągłym przeciwnieprądowym:

$$z_t(n) = z_w + \frac{z_o - z_w}{1 + \frac{k}{\beta} + \dots + \left(\frac{k}{\beta}\right)^{n-1} + \left(\frac{k}{\beta}\right)^n}$$

gdzie: z_w - stężenie jonów Na^+ w cieczy przemywającej

z_o - stężenie jonów Na^+ w osadzie surowym

k - stosunek przemywania

n - stopień przemywania

β - współczynnik zagęszczania osadu po kolejnych stopniach przemywania

Badania i rozważania teoretyczne zaprezentowane w pracy dały odpowiedź na podstawowe pytanie, dotyczące możliwości zastosowania procesu przemywania do poprawy właściwości poneutralizacyjnych osadów wodorotlenków metali w aspekcie ich wtórnego wykorzystania. Odpowiedź na to pytanie jest zdecydowanie twierdząca, niemniej jednak pozostały jeszcze nie rozwiązane niektóre zagadnienia, wśród których jako najważniejsze można wymienić:

- A. podjęcie próby optymalizacji warunków prowadzenia procesu z uwzględnieniem aspektów technicznych i ekonomicznych,
- B. sprawdzanie doświadczalnie predykatywnych zależności dotyczących zmiany stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej, przy wprowadzeniu zmiany metodycznej polegającej na prowadzeniu procesu zagęszczania osadu po kolejnych stopniach przemywania nie tylko do momentu osiągnięcia początkowej objętości osadu, ale dalej aż do osiągnięcia najwyższego obniżenia jego uwodnienia,
- C. przeprowadzenie doświadczeń nad mechanicznymi urządzeniami

do odwadniania przemitych osadów ściekowych wodorotlenków metali.

To ostatnie zagadnienie wymaga pewnego komentarza, ponieważ jak powszechnie wiadomo surowe osady poneutralizacyjnych osadów wodorotlenków metali, są osadami trudno odwadniającymi się, również na drodze mechanicznej. Do chwili obecnej nie znalazły zastosowania filtry ciśnieniowe wobec małej wytrzymałości kłaczków tych osadów na działanie wysokich ciśnień. Jedną z własności osadów wodorotlenków metali, a zwłaszcza wodorotlenku chromu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ jest tendencja do przechodzenia przez warstwy filtracyjne. Zastosowanie flokulantów zwiększa wytrzymałość kłaczków w wystarczającym stopniu do zatrzymania ich na filtrze podciśnieniowym, nie wystarcza jednak przy działaniu wysokiego ciśnienia. Badania laboratoryjne nad odwadnianiem na lejku Büchnera przemitych osadów sugerują znaczne polepszenie możliwości ich odwadniania pod próżnią. Próby takie powinny być wykonane w skali półtechnicznej i technicznej. Do osadów surowych nie znalazły zastosowania także wirówki. Część cząstek stałych /rzędu 20 %/ przechodzi do filtratu powodując konieczność jego recyrkulacji i ponownego wytrącania. Wirówki dają osad mocno uwodniony i trudny do zagospodarowania.

Z punktu widzenia uzyskanych i teoretycznie opracowanych wyników należy przewidywać, że najlepsze zastosowanie przy odwadnianiu osadów wodorotlenków metali znalazłyby filtry dynamiczne, w których ze względu na ich konstrukcję można przeprowadzać jednocześnie proces przemycania. Dają możliwość znacznego zagęszczania osadu po każdym stopniu przemycia pociągając za sobą zmniejszenie zużycia wody płuczającej i zmniejszając koszty procesu podnosząc jednocześnie jego efekt [38]



BIBLIOGRAFIA

1. Kieszkowski M., Jackson G.: "A clean water project in Poland". Environmental Sc. and Technology, 1978.8.
2. Praca zbiorowa: "Poradnik Galwanotechnika". WN-T 1985 wyd. II.
3. Weiner R.: Die Abwasser der Galvanotechnik und Metallindustrie. Ausg. 4. Saulgau /Wurttemberg Eugen G. Leuze - Verlag 1973.
4. Hartinger L.: Taschenbuch der Abwasserbehandlung. Munchen, Wien, Carl Hanser Verlag 1977.
5. Fukuoka, Hiroshi, Kameyama i inni: Patent RFN kl. C22B1/242 Nr 2728603,76 "Treatment of plating sludge".
6. Materiały US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 1973-80.
7. Harigaya, Tadashi: Patent Jap. 7409477,74r. "Treating sludge from wastes solutions of chromium plating".
8. Zievers J.F., Crain M.W., Borclay F.G.: "Metal Finishing Wastes: Methods of Disposal". Plating, Jan. 1970.
9. Tużnik F., Kunicki W.: National Conference on Hazardous and Toxic Wastes Management, Newark 1980.
10. Tużnik F., Lis A.: Powłoki ochronne 1974, 2/10/, 23-29.
11. Warner B.E.: "Electrolytic Treatment of Job Shop Metal Finishing Wastewater" E.P.A. Report No EPA 600/2-75-028, Sept. 1975.
12. Nihon Jiroku Senco inc.: Patent Jap. 831 351 38 A2, 83r. "Cobalt hydroxide and aqueous nickel sulfate".
13. Patterson J.W., Scala J., Allen H.E.: "Heavy Metals Treatment

- by Carbonate Precipitation" 30th Annual Purdue Industrial Waste Conference, May 1975.
14. Rorelle L.T. et al.: "New Membranes for Reverse Osmosis Treatment of Metal Finishing Effluent" EPA Report No EPA-660/2-73-033 DEC 1973.
 15. Tripler A.B. JR et al.: "Reclamation of Metal Values from Metal - Finishing Wastes Treatment Sludge" EPA No EPA 670/2-75-018, April 1975.
 16. Winnicki T.: Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska. Arkady 1978.
 17. Bohdziewicz J., Bodzek M.: "Zastosowanie procesu odwróconej osmozy do odzysku chromu ze ścieków pogalwanicznych". Praca doktorska, Gliwice, 1983.
 18. Bohdziewicz J., Bodzek M.: "Dobór acetylocelulozowej membrany do procesu zateżniania popłuczyn chromowych metodą odwróconej osmozy". Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Seria: Inżynieria Sanitarna Z. 25, 173, 1984.
 19. Bohdziewicz J., Bodzek M.: "Zastosowanie procesu odwróconej osmozy do odzysku chromu ze ścieków galwanotechnicznych" /cz. I i II/, Archiwum Ochrony Środowiska, 3 - 4, 1985.
 20. Bohdziewicz J., Bodzek M.: "Zastosowanie odwróconej osmozy do przerobu ścieków chromowych". Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Seria: Inżynieria Sanitarna Z. 25 Nr kol. 790, 1984.
 21. Landrigan R.B. et al.: "Removal of Chromium from Plating Rinse Water Using Activated Carbon" EPA Report No EPA-670/2-75-055.

22. Novak J.T., Ghosh M.M., Knoche W.C. i inni: "Metal Hydroxides from Electroplating Sludge Characterisation and Metal Recovery". Report 1979 AFESC/ESL-TR-79-09; Order No. AD-A070233, From Gov. Rep. Announce.
23. Tels M., Lotens J.P.: "Recovery of Pure Metal Salts from Mixed Metal Hydroxides Sludges" Proc. Natl. Waste Process Conf. 1980 Vol: 9th p. 109-119.
24. Cherry R.H. JR: "Removing Chromium and Cyanide and Treating Electroplating Sludges" Finishers Management, July 1971.
25. Cernesson H.: "Use of Electroplating Wastes as Primary Material in the Vitrification Industry". Demande Fr. 2, 490, 113 /Cl. B09B 3/100/, 1982.
26. Thomas M.S. Theis T.L.: "Effect of Selected Ions on the Removal of Chrome /III/ Hydroxide" Journal Water Pollution Control Feder. 8 : 48, 1976.
27. Stumm W., Morgan J.J.: Aquatic Chemistry, Wiley - Interscience, N.York 1970.
28. Minczewski J., Marzenko Z.: "Chemia analityczna" t. 1 "Analiza jakościowa", PWN 1978.
29. Abgarowicz E., Pietraszek P., Podedworna J.: "Zagospodarowanie ścieków kobaltowych powstałych przy produkcji diamentów sztucznych", Mat. Inst. Technologii Materiałów Elektronicznych, luty 1987.
30. Orth H.: "Die Sedimentation von Metallhydroxiden" Galvanotechnik D-7968 Saulgau 74 /1983/ No 12.

31. Calkins J.: "Characterisation of Chemical Sludges"
M.S. Thesis University of Missouri Columbia, Missouri 1972,
32. Stumm W., Morgan J.J.: "Chemical Aspects of Coagulation"
Journal American Water Works Association 8:54, 1962.
33. Luttrell M.E.: "Heating and Aging of Chemical Sludge"
M.S. Thesis University of Missouri Columbia, Missouri 1972.
34. Feitknecht W., Schindler P.: "Pure and Applied Chemistry"
6:130-199, 1963.
35. Eckenfelder W.W.: "Water Quality Engineering for Practicing Engineers" Barnes and Noble, N.York 1970.
36. Gale Q.S.: "Filtration Theory with Special Reference to Sewage Sludge" Water Pollution Control 66, 622, 1967.
37. Kępiński J.: "Technologia chemiczna nieorganiczna" PWN - 1974.
38. Wroński S., Molga E.: "Analiza procesów przemysłu zawieszin z zastosowaniem filtrów dynamicznych" Mat. III Ogólnopolskiego Seminarium nt.: "Rozdzielanie zawieszin ciał stałych w płynach", Maj 1987.
39. Kaleta A.: "Modele przemysłu osadów filtracyjnych"
Praca doktorska, Warszawa 1983. Inżynieria Chemiczna P.W.
40. Kempa E.: "Zmniejszanie zasadowości cieczy osadowej w procesie przemysłu osadów ściekowych", Gaz, Woda i Technika Sanitarna" 1964.
41. Rich L.G.: "Unit operations of Sanitary Engineering"
N.York 1961, 210.
42. Genter A.L.: "Computing coagulant requirements in sludge conditioning" Transaction of the American Society of Civil Engineers 7/1946/, 111, 635.

43. Genter A.L., Kennedy R.M.: "Vacuum filtration heat drying and incineration of sewage sludge in USA", Journal and Proceeding /1957/ 4-361.
44. Genter A.L.: "Sludge elutration", Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes Vol. 2, N.York 1958, 261.
45. Pietraszek P., Podedworna J., Tużnik E.: "Opracowanie optymalnych warunków usuwania chromu ze ścieków metodą PKJA", maszynopis. Opracowanie Instytutu Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1983.
46. Pietraszek P., Podedworna J.: "Opracowanie założeń technologiczno-technicznych instalacji do oddzielania i odzysku wodorotlenku glinu w Zakładach "ELWRO" w Warszawie. Cz.I "Badania laboratoryjne", maszynopis, Warszawa 1984.
47. Schaefer R.R.: "Sludge characterization and dewatering process performance" M.S. Thesis University of Missouri Columbia, Missouri 1977.
48. O'Brien J.H.: "Prediction of polymer performance in sludge dewatering" M.S. Thesis University Missouri Columbia, Missouri 1974.
49. Gale R.S., Baskerville R.C.: "Capillary Suction Method for Determination of the Filtration Properties of a Solid Liquid Suspension" Chemistry and Industry 1967, pp. 355-356.
50. Brandt S.: "Metody statystyczne i obliczeniowe analizy danych", PWN 1976.
51. Maurin K.: "Analiza" cz. I - "Elementy", PWN 1974, wyd. II.

Załącznik Nr 1

T A B L I C E

Tablica 2.1. Teoretyczne zużycie reagentów przy wytrącaniu
metali najczęściej spotykanych w ściekach
/ w przeliczeniu na 100 g metalu/

Reagenty	Wytracany metal								
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Al ³⁺
	Zużycie reagentów g								
NaOH	143	215	126	231	122	136	71	136	445
Na ₂ CO ₃	190	285	167	306	162	181	94	180	589
CaO	100	150	88	162	86	96	50	95	311
Ca(OH) ₂	132	199	117	213	114	126	66	125	412
MgO	72	108	63	116	62	69	36	68	224

Tablica 3.1. Wpływ odczynu wytrącania i czasu starzenia na własności filtracyjne osadów: Fe/OH/3, Co/OH/2, Cr/OH/3

Dzień	Fe/OH/3					Co/OH/2					Cr/OH/3				
	pH=2,5	pH=3,0	pH=3,5	pH=4,0	pH=4,5	pH=5,0	pH=7,5	pH=8,0	pH=8,5	pH=8,75	pH=9,0	pH=7,0	pH=7,5	pH=8,0	pH=9,0
Stężenie s.m. w płacku filtracyjnym, g															
1	12,0	9,0	8,0	10,9	14,0	15,0	7,5	8,0	9,5	9,2	9,2	17,0	15,3	14,2	12,5
8	10,4	8,2	7,6	11,2	13,4	16,0	6,6	7,2	9,8	9,0	9,5	16,5	14,8	14,0	13,4
21	14,8	11,9	8,8	10,4	15,4	15,4	7,0	8,3	8,8	9,6	9,0	18,5	15,5	13,5	13,9
Opór właściwy filtracji, m/kg x 10 ¹¹															
1	10,0	6,7	13,5	26,5	40,0	40,0	55,0	91,8	74,2	60,0	110,0	8,9	5,5	4,5	6,0
8	14,1	9,8	15,0	32,1	46,0	46,0	52,1	86,0	188,0	112,0	90,0	5,5	4,5	6,4	5,8
21	39,0	37,5	43,0	46,0	48,3	48,5	156,1	159,0	160,0	168,0	159,0	10,0	9,5	8,5	8,5
Współczynnik ścisłości															
1	0	0	1,5	1,75	1,70	1,25	1,20	0	1,20	0,90	1,30	1,60	0	0,70	-0,60
8	0,25	0,40	0,40	0,90	0,90	1,10	0,50	0,60	2,10	2,45	2,15	0,75	0,20	0,25	0,55
21	1,40	1,60	1,20	1,30	1,40	1,60	1,95	1,75	2,25	1,90	1,95	1,00	1,10	1,00	1,20

Tablica 6.1. Zestawienie wartości parametrów rzeczywistych funkcji $V(t) = V_0 + p [1 - \exp(-at)] + - q [1 - \exp(-bt)]$ opisującej przebieg krzywej zagęszczania osadów przemytych w stosunku przemywania $k = 4$

Osad	Stopień przemywania n	a	b	p	q	M
Fe/OH/3	0	0,0324	0,0197	1088,7	1690,8	7,4
	1	0,0220	0,0257	-2903,4	-2583,2	27,9
	2	0,0860	0,0100	-124,7	639,6	16,1
	3	0,0842	0,0246	137,7	857,8	4,4
	4	0,0855	0,0215	-52,1	698,3	9,4
Co/OH/2	0	0,0591	0,0467	1940,7	2386,2	2,9
	1	0,0612	0,0550	6085,5	8757,9	7,9
	2	0,1989	0,0416	310,3	994,7	23,4
	3	0,1997	0,0488	361,4	1110,8	26,0
	4	0,2359	0,0841	924,3	1676,3	67,9
Cr/OH/3	0	0,0829	0,0031	1,7	84,6	2,3
	1	0,0958	0,0346	-37,7	705,1	11,5
	2	0,0903	0,0276	-130,6	696,6	6,1
	3	0,0856	0,0201	-422,0	438,7	8,7
	4	0,1416	0,0212	-413,9	458,2	11,4

UWAGA: n = 0, osad surowy /bez przemywania/

Tablica 7.1. Wpływ warunków przemylwania na wartość oporu właściwego filtracji osadu Fe(OH)₃

Dzień przemyl- wania	stopień przemyl- cia	metoda przemylcia F-period. C-ciągła	opór właściwy filtracji osadu Fe(OH) ₃ , m/kg · 10 ¹¹								
			stosunek przemylwania k = Q : q								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
opór wł.fil. osadu sur. 40,65	I	P C	41,26 41,70	43,95 43,80	47,19 46,95	48,16 47,52	49,20 49,60	50,08 49,85	50,97 50,80	50,12 50,00	50,87 50,90
	II	P C	41,12 40,31	39,86 42,37	39,10 38,05	36,17 32,62	34,39 36,22	34,95 33,18	33,01 30,76	32,80 30,07	29,07 28,11
	III	P C	37,11 34,35	34,98 30,11	33,72 30,20	31,79 26,76	30,57 26,70	28,96 26,01	27,98 24,85	26,69 24,70	26,70 23,59
	IV	P C	38,90 32,77	34,80 30,01	31,16 28,15	28,97 25,08	28,05 23,79	26,17 22,32	27,08 20,97	22,19 20,86	23,11 20,05
opór wł.fil. osadu sur. 46,15	I	P C	45,33 45,62	46,67 46,18	48,03 47,95	50,13 49,85	50,08 50,15	50,11 50,23	49,33 49,08	48,34 47,96	49,32 48,99
	II	P C	34,12 35,34	33,34 37,29	31,29 36,21	29,36 28,05	26,15 30,04	24,28 25,36	24,35 26,71	24,31 26,50	22,67 25,34
	III	P C	35,27 32,66	32,65 28,16	26,69 28,22	25,37 22,35	22,75 19,54	20,06 18,41	20,11 18,03	19,89 16,29	19,01 14,65
	IV	P C	35,33 31,15	31,67 27,38	26,59 25,36	23,34 21,74	20,08 18,25	19,96 17,94	18,29 16,58	18,00 16,01	17,27 16,05
opór wł.fil. osadu sur. 47,25	I	P C	43,29 43,32	42,36 42,08	43,32 43,30	40,03 39,88	40,00 40,01	42,59 42,63	40,18 40,20	41,31 40,99	41,98 41,87
	II	P C	38,42 36,05	32,18 34,68	33,37 28,99	31,72 26,21	24,82 24,11	21,71 21,68	21,50 20,52	21,39 20,50	18,97 18,29
	III	P C	28,64 26,68	24,71 22,66	23,38 21,29	21,16 17,48	18,64 14,29	16,78 13,98	16,64 14,35	17,32 12,76	16,12 11,87
	IV	P C	27,32 24,68	25,31 22,61	22,71 20,87	19,85 16,68	18,74 14,72	15,31 11,32	14,67 10,69	14,06 10,00	13,98 10,01
opór wł.fil. osadu sur. 48,36	I	P C	33,29 33,25	35,34 35,29	34,65 35,01	28,32 28,30	26,67 26,58	24,71 24,62	24,70 24,59	29,32 29,38	24,13 24,18
	II	P C	30,18 28,91	28,67 24,10	26,74 24,08	23,35 18,00	23,25 20,66	20,74 17,78	19,03 16,31	20,11 16,29	18,69 16,28
	III	P C	24,70 14,68	20,00 17,31	18,33 15,07	18,39 12,72	14,03 11,29	12,67 10,01	12,65 10,00	12,01 10,00	12,21 10,08
	IV	P C	22,73 19,67	20,18 16,71	17,31 14,08	16,18 12,59	16,23 11,29	13,41 10,68	12,81 8,76	12,02 7,56	12,00 7,38
opór wł.fil. osadu sur. 49,09	I	P C	29,16 28,90	21,67 22,08	22,37 21,15	22,50 22,35	20,08 19,98	20,05 20,16	18,11 18,15	16,73 16,71	16,70 16,75
	II	P C	27,31 23,36	21,43 19,38	21,35 15,31	21,30 15,30	18,02 12,00	17,35 12,03	16,00 12,00	16,06 10,69	16,01 8,69
	III	P C	22,70 20,13	18,67 16,00	16,33 14,05	15,36 10,73	10,09 8,06	10,00 7,37	9,29 9,00	9,66 6,36	8,07 5,96
	IV	P C	21,10 17,28	17,31 15,34	16,68 16,63	14,52 11,32	12,71 9,31	10,69 9,00	9,31 8,11	9,26 7,33	9,20 6,29
opór wł.fil. osadu sur. 50,18	I	P C	28,61 28,70	20,66 20,52	23,31 23,30	23,30 23,30	21,33 21,28	18,71 18,80	20,01 20,00	17,65 17,70	17,70 17,68
	II	P C	28,02 22,68	20,67 19,31	22,00 16,66	20,02 16,01	17,31 10,71	17,30 10,69	18,11 12,03	18,06 9,30	18,00 7,66
	III	P C	21,36 19,61	19,38 16,18	17,38 12,57	14,06 12,50	12,69 8,72	9,32 7,36	7,31 6,03	8,16 4,68	8,15 4,65
	IV	P C	20,06 16,64	17,42 14,53	15,29 13,29	13,41 7,48	11,38 9,31	8,62 8,02	7,24 6,65	7,25 6,65	7,25 6,50

Tablica 7.2. Wartości średnie /dla wszystkich stopni przemawania i obu metod/
parametrów filtracyjnych osadu $Fe(OH)_3$

	stosunek przemawania $k = Q:q$	dzień przemawania	r_o	r_d	stężenie s.m. w płacku filtracyjnym	czas ssania kapilarnego C.S.K.	współczynnik ściśliwości
	-	-	%	%	%	s	-
- spadek wartości oporu właściwego filtracji w stosunku do osadów świeżowytrąconych r_o - spadek wartości oporu właściwego filtracji w stosunku do osadu badanego r	1:1	1 8 14 21 30 50 śr.	5,4 18,9 17,5 36,2 34,7 42,9 25,9	5,4 28,6 29,0 46,4 46,0 53,7 34,9	10,0 13,0 13,5 14,0 15,3 15,0 13,5	280 280 275 260 250 250 266	1,5 1,5 1,5 1,2 1,2 1,2 1,4
	2:1	1 8 14 21 30 50 śr.	7,8 25,8 15,7 39,3 53,3 54,3 32,7	7,8 34,6 27,5 50,1 61,3 63,0 40,7	14,0 14,0 14,7 15,4 16,0 16,0 15,0	280 275 270 254 240 230 258	1,3 1,3 1,2 1,2 1,1 1,1 1,2
	3:1	1 8 14 21 30 50 śr.	9,4 16,9 27,1 43,0 55,8 55,8 34,7	9,4 26,8 37,2 52,1 63,3 64,2 42,2	14,5 15,0 15,0 15,9 16,5 16,5 15,6	270 270 260 240 240 230 252	1,6 1,6 1,5 1,5 1,4 1,4 1,5
	4:1	1 8 14 21 30 50 śr.	14,8 23,1 34,5 51,5 59,0 60,0 40,5	14,8 32,2 43,6 59,2 66,0 67,6 47,2	15,9 15,9 16,2 17,7 18,2 18,0 17,0	260 260 250 232 220 210 239	1,6 1,6 1,5 1,5 1,4 1,4 1,5
	5:1	1 8 14 21 30 50 śr.	14,3 27,1 39,3 53,9 66,1 65,3 44,3	14,3 35,8 47,8 61,2 71,9 71,9 50,5	16,5 17,0 17,0 18,2 19,0 19,0 17,8	245 240 230 218 210 210 226	1,7 1,7 1,6 1,6 1,5 1,5 1,6
	6:1	1 8 14 21 30 50 śr.	16,5 28,9 42,5 49,3 70,0 69,0 46,0	16,5 37,4 50,5 65,2 75,1 74,9 53,3	16,5 17,0 17,0 18,2 19,0 19,0 17,8	240 230 220 211 205 205 219	1,6 1,5 1,5 1,4 1,4 1,4 1,5
	7:1	1 8 14 21 30 50 śr.	18,1 31,6 45,0 60,4 69,2 70,1 49,1	18,1 39,7 52,7 66,8 74,5 75,7 54,6	17,0 17,0 17,0 18,2 19,0 19,0 17,9	220 220 210 206 200 180 206	1,4 1,4 1,4 1,3 1,3 1,3 1,4
	8:1	1 8 14 21 30 50 śr.	20,8 26,9 44,6 58,0 69,2 72,5 48,7	20,8 35,6 52,3 64,7 74,5 77,7 54,3	18,0 18,5 18,0 17,8 19,0 19,5 18,5	219 215 210 204 180 160 198	1,3 1,3 1,3 1,4 1,2 1,2 1,3
	9:1	1 8 14 21 30 50 śr.	22,4 34,4 43,8 61,6 73,0 73,1 51,4	22,4 42,2 51,6 67,7 77,7 78,2 56,6	18,0 18,0 18,0 18,4 19,5 19,5 18,6	215 214 210 203 180 160 197	1,3 1,3 1,4 1,3 1,2 1,2 1,5

Tablica 7.3. Wpływ warunków przemywania na wartość oporu właściwego filtracji osadu $Co/OH/2$

Dzień prze- mywania	Sto- pień przemycia	Metoda przemycia F-period. C-ciągła	Opór właściwy filtracji osadu $Co/OH/2$ m/kg · 10 ¹¹								
			stosunek przemywania $k = Q : q$								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 opór wł.fil. osadu sur. 110,00	I	P C	99,00 94,60	78,10 77,90	66,10 62,70	56,70 51,70	45,10 47,30	44,00 42,78	42,90 41,80	41,80 39,60	41,80 39,50
	II	P C	82,50 75,90	61,60 55,01	51,70 46,80	45,10 40,70	41,80 37,40	39,60 35,20	37,95 33,00	36,85 31,90	36,85 29,15
	III	P C	79,75 70,40	59,40 50,60	48,40 40,70	42,90 37,40	39,05 34,10	37,29 30,81	34,10 30,80	34,10 27,50	31,90 26,40
	IV	P C	67,10 58,30	53,90 46,20	42,90 35,20	38,50 33,00	34,10 30,80	31,90 27,50	30,85 27,50	28,60 25,30	27,50 24,20
8 opór wł.fil. osadu sur. 91,20	I	P C	88,60 84,35	79,05 78,01	66,75 62,75	56,70 52,00	45,20 47,30	44,32 43,00	43,00 42,11	42,00 39,80	41,80 39,50
	II	P C	82,60 75,90	62,06 55,12	52,00 46,10	45,00 40,70	42,01 37,45	39,75 35,34	38,11 33,10	37,01 32,05	37,00 29,20
	III	P C	78,00 70,50	59,40 50,60	48,35 40,82	43,00 37,10	39,00 34,10	37,35 30,80	34,25 30,80	34,15 27,65	32,00 26,36
	IV	P C	67,20 58,15	53,80 46,10	42,90 35,00	39,00 33,00	34,20 30,80	32,00 28,00	30,90 27,00	28,50 25,35	27,80 24,30
14 opór wł.fil. osadu sur. 140,60	I	P C	98,15 94,60	78,00 77,80	66,00 62,80	56,50 51,80	45,10 43,50	44,00 42,90	43,00 41,85	41,80 40,00	41,80 39,50
	II	P C	82,55 75,85	62,00 55,00	52,11 46,15	45,30 40,80	42,03 38,00	39,70 35,30	38,00 33,10	37,00 32,10	37,00 29,00
	III	P C	78,00 70,50	59,30 51,00	47,20 40,80	42,56 37,00	38,50 34,00	37,30 31,00	35,00 31,00	34,20 27,60	32,01 26,50
	IV	P C	67,50 58,30	54,01 46,09	42,80 35,00	39,06 33,00	34,20 31,00	32,00 28,15	31,04 27,26	28,60 25,20	27,90 24,20
21 opór wł.fil. osadu sur. 158,35	I	P C	96,80 91,41	71,94 71,90	59,62 59,40	49,50 47,08	44,99 41,80	42,46 39,60	40,92 36,96	38,39 35,09	37,40 32,01
	II	P C	78,10 67,15	58,30 44,05	48,36 39,62	40,15 29,70	37,40 26,95	33,12 25,85	30,25 23,10	27,50 23,10	26,40 22,00
	III	P C	51,70 42,90	34,10 30,80	30,82 26,40	26,41 23,65	23,65 19,80	22,00 18,70	20,90 17,60	18,70 15,40	18,70 15,40
	IV	P C	38,50 34,10	27,50 20,90	24,20 19,80	20,90 15,40	19,80 15,40	18,70 12,10	16,50 12,10	15,40 12,00	15,30 11,80
30 opór wł.fil. osadu sur. 160,20	I	P C	96,70 91,50	71,96 71,80	60,11 59,30	50,18 47,15	44,80 42,00	42,40 40,00	40,80 36,90	38,45 35,10	38,11 32,00
	II	P C	78,10 67,20	58,50 44,00	48,50 39,60	40,00 30,00	37,50 27,00	33,00 26,11	30,30 23,00	27,60 23,10	26,45 22,00
	III	P C	51,75 42,85	34,10 30,80	31,00 26,50	26,50 23,60	23,65 20,00	22,00 18,75	21,00 17,65	18,90 15,45	18,70 15,40
	IV	P C	38,55 34,10	27,55 20,90	24,00 19,95	20,91 15,40	20,00 15,50	18,70 12,00	16,50 12,00	15,50 12,00	15,50 12,00

Tablica 7.4. Wartości średnie /dla wszystkich stopni przemywania i obu metod/
parametrów filtracyjnych osadu Co/OH/2

stosunek przemywa- nia k = Q:q	dzień przemywa- nia	r _o	r _d	stężenie s.m. w placku filtracyjnym	czas ssania kapilarnego C.S.K.	współczynnik ściśliwości
-	-	%	%	%	s	-
1:1	1	28,7	28,7	9,1	290,5	1,0
	8	31,2	17,0	9,9	280,0	2,0
	14	28,9	44,4	10,1	250,4	2,0
	21	43,1	60,5	12,8	230,5	1,5
	30	43,1	60,9	12,8	230,0	1,5
	śr.	35,0	42,3	10,9	256,0	1,6
2:1	1	45,1	45,1	9,8	300,0	1,0
	8	45,0	33,6	11,6	293,0	1,8
	14	45,1	57,0	12,1	210,5	1,8
	21	59,5	71,6	13,8	170,5	1,3
	30	59,5	71,9	13,8	170,0	1,3
	śr.	50,8	55,8	12,2	229,0	1,4
3:1	1	55,2	55,2	10,5	240,0	0,9
	8	55,2	45,9	12,0	250,0	1,6
	14	55,4	65,1	14,0	190,8	1,7
	21	65,0	75,7	15,2	146,0	1,2
	30	64,9	75,9	15,2	146,3	1,2
	śr.	59,1	63,6	13,4	194,0	1,3
4:1	1	60,7	60,7	12,0	220,0	0,8
	8	60,6	52,5	16,0	210,0	1,5
	14	60,7	69,2	18,0	160,0	1,5
	21	71,3	80,0	19,2	117,5	1,2
	30	71,2	80,2	19,2	117,5	1,2
	śr.	64,9	68,5	16,9	165,0	1,2
5:1	1	64,8	64,8	13,3	190,0	1,0
	8	64,8	57,5	18,5	150,0	1,6
	14	64,7	72,4	19,8	140,0	1,5
	21	73,9	81,8	20,2	102,0	1,3
	30	73,8	82,0	20,2	98,0	1,3
	śr.	68,4	71,7	18,4	136,0	1,3
6:1	1	67,1	67,1	14,0	170,0	0,8
	8	67,0	60,2	19,0	160,0	1,0
	14	67,0	74,2	20,0	130,0	1,3
	21	75,8	83,2	20,5	95,0	1,3
	30	75,8	83,4	20,5	90,0	1,3
	śr.	70,5	73,6	18,8	129,0	1,1
7:1	1	68,4	68,4	14,0	160,0	0,7
	8	68,3	61,7	19,0	140,0	0,7
	14	68,2	75,1	20,0	100,0	1,0
	21	77,5	84,3	20,7	90,0	1,3
	30	77,5	84,5	20,7	90,0	1,3
	śr.	72,0	74,8	18,9	116,0	1,0
8:1	1	69,8	69,8	14,1	160,0	0,9
	8	69,7	63,5	19,1	140,0	1,0
	14	69,7	76,3	20,0	100,0	1,2
	21	78,9	85,3	20,9	90,0	1,3
	30	78,9	85,5	20,9	90,0	1,3
	śr.	73,4	76,1	19,0	116,0	1,1
9:1	1	70,8	70,8	14,0	162,0	0,9
	8	70,7	64,6	19,0	140,0	1,0
	14	70,7	77,1	20,1	100,0	0,8
	21	79,7	85,9	20,7	90,0	1,2
	30	79,5	85,9	20,7	90,0	1,2
	śr.	74,3	76,9	18,9	116,0	1,0

r_o - spadek wartości oporu właściwego filtracji w stosunku do osadów świeżowytrąconych

r_d - spadek wartości oporu właściwego filtracji w stosunku do osadu badanego

Tablica 7.5. Wpływ warunków przemylwania na wartość oporu właściwego filtracji osadu Cr/OH/3

dzień przemylwa- nia	stopień przemylwa- nia	Metoda przemylwa- nia	opór właściwy filtracji osadu Cr/OH/3 , m/kg · 10 ¹¹								
			stosunek przemylwania k = Q : q								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 opór wz. fil. osadu sur. 5,60	I	P	5,58	5,56	5,50	5,39	5,34	5,28	5,17	5,12	5,03
		C	5,56	5,50	5,43	5,35	5,29	5,20	5,15	5,09	4,97
	II	P	5,56	5,52	5,48	5,36	5,31	5,26	5,15	5,06	4,88
		C	5,50	5,45	5,28	5,23	5,17	5,12	4,89	4,78	4,62
8 opór wz. fil. osadu sur. 6,32	III	P	5,49	5,39	5,34	5,23	5,12	4,89	4,78	4,61	4,45
		C	5,45	5,36	5,31	5,19	5,06	4,84	4,67	4,50	4,34
	IV	P	5,40	5,37	5,28	5,12	5,00	4,83	4,61	4,39	4,11
		C	5,37	5,30	5,22	5,06	4,89	4,67	4,44	4,23	3,89
14 opór wz. fil. osadu sur. 7,5	I	P	5,59	5,56	5,51	5,39	5,35	5,29	5,17	5,13	5,04
		C	5,57	5,51	5,43	5,35	5,30	5,21	5,15	5,10	4,99
	II	P	5,57	5,52	5,49	5,37	5,31	5,27	5,15	5,07	4,89
		C	5,51	5,45	5,29	5,25	5,18	5,13	4,90	4,78	4,63
21 opór wz. fil. osadu sur. 8,31	III	P	5,50	5,40	5,34	5,24	5,13	4,90	4,78	4,62	4,46
		C	5,45	5,37	5,32	5,19	5,07	4,84	4,68	4,51	4,35
	IV	P	5,40	5,38	5,30	5,14	5,10	4,84	4,62	4,39	4,13
		C	5,38	5,32	5,23	5,08	4,91	4,68	4,45	4,25	3,90
30 opór wz. fil. osadu sur. 8,25	I	P	5,38	5,17	5,00	4,84	4,67	4,56	4,45	4,39	4,34
		C	5,34	5,12	4,98	4,73	4,56	4,39	4,28	4,23	4,11
	II	P	5,28	5,00	4,73	4,56	4,34	4,23	4,11	4,00	3,99
		C	5,18	4,89	4,67	4,39	4,17	4,00	3,89	3,78	3,73
30 opór wz. fil. osadu sur. 8,31	III	P	5,17	4,84	4,50	4,23	4,00	3,78	3,61	3,45	3,44
		C	5,15	4,78	4,39	4,11	3,84	3,56	3,39	3,22	3,11
	IV	P	5,15	4,78	4,39	4,06	3,73	3,50	3,28	3,11	3,00
		C	5,11	4,67	4,28	3,95	3,61	3,34	3,11	2,89	2,78
30 opór wz. fil. osadu sur. 8,31	I	P	4,39	3,84	3,50	3,22	2,95	2,78	2,61	2,50	2,50
		C	4,17	3,61	3,34	3,06	2,78	2,67	2,50	2,39	2,34
	II	P	3,73	3,39	3,06	2,84	2,67	2,50	2,34	2,22	2,17
		C	3,50	3,17	2,89	2,67	2,45	2,34	2,22	2,11	2,06
30 opór wz. fil. osadu sur. 8,25	III	P	3,17	2,95	2,72	2,50	2,34	2,22	2,06	2,00	1,95
		C	2,95	2,67	2,50	2,34	2,17	2,01	2,00	1,83	1,83
	IV	P	2,78	2,50	2,39	2,22	2,06	1,95	1,89	1,78	1,73
		C	2,56	2,34	2,17	2,06	1,95	1,83	1,72	1,61	1,56
30 opór wz. fil. osadu sur. 8,25	I	P	4,39	3,83	3,50	3,20	2,95	2,78	2,61	2,50	2,50
		C	4,18	3,60	3,35	3,10	2,77	2,66	2,50	2,39	2,34
	II	P	3,73	3,39	3,05	2,84	2,66	2,50	2,35	2,21	2,17
		C	3,50	3,17	2,90	2,65	2,45	2,35	2,22	2,10	2,06
30 opór wz. fil. osadu sur. 8,25	III	P	3,17	2,95	2,70	2,50	2,33	2,21	2,06	2,03	1,95
		C	2,94	2,67	2,51	2,35	2,15	2,01	2,01	1,82	1,83
	IV	P	2,77	2,49	2,39	2,22	2,05	1,95	1,89	1,79	1,75
		C	2,55	2,35	2,17	2,05	1,95	1,83	1,70	1,61	1,56

Tablica 7.6. Wartości średnie /dla wszystkich stopni przemywania i obu metod/
parametrów filtracyjnych osadu Cr/OH/3

stosunek przemy- wania k=Q:q	dzień przemywa- nia	r _o	r _d	stężenie s.m. w płacku filtracyjnym	czas ssania kapilarnego C.S.K.	współczynnik ściśliwości
-	-	‰	‰	‰	s	-
1:1	1	2,0	2,0	15,3	85	0,8
	8	1,7	13,0	16,0	74	0,3
	14	6,8	30,0	17,0	62	0,8
	21	39,3	59,0	18,5	57	1,0
	30	39,3	59,0	18,5	56	1,0
	śr.	17,8	32,6	17,1	67	0,8
2:1	1	3,0	3,0	16,5	76	0,8
	8	2,9	13,9	17,0	68	0,3
	14	12,0	34,5	18,0	59	0,8
	21	45,0	63,0	19,0	51	1,0
	30	45,0	62,9	19,0	51	1,0
	śr.	21,6	35,5	17,9	61	0,8
3:1	1	4,2	4,2	17,6	70	0,8
	8	4,2	15,2	18,0	60	0,5
	14	17,5	38,4	18,0	52	0,8
	21	49,6	66,1	19,5	47	0,8
	30	49,6	65,8	19,8	47	0,8
	śr.	25,0	38,0	18,6	55	0,7
4:1	1	6,4	6,4	18,0	67	0,9
	8	6,2	16,9	19,0	55	0,7
	14	22,1	41,9	19,0	49	0,9
	21	53,4	68,6	21,0	43	1,0
	30	53,4	68,4	21,0	43	1,0
	śr.	28,3	40,4	19,6	52	0,9
5:1	1	8,0	8,0	20,0	56	0,9
	8	7,7	18,2	20,0	47	1,0
	14	26,4	45,1	21,3	45	1,0
	21	56,8	70,9	22,0	39	0,9
	30	56,8	70,8	22,0	39	0,9
	śr.	31,1	42,6	21,1	45	0,9
6:1	1	10,5	10,5	20,5	45	0,8
	8	10,4	20,6	20,5	45	0,7
	14	30,0	47,7	21,8	42	0,9
	21	59,1	72,4	22,0	35	1,0
	30	59,0	70,8	22,5	36	1,0
	śr.	33,8	44,4	21,5	41	0,9
7:1	1	13,2	13,2	21,5	45	0,9
	8	13,2	23,1	21,8	45	1,0
	14	32,7	49,7	22,0	42	0,8
	21	61,3	73,9	22,5	38	0,8
	30	61,3	73,7	22,8	36	0,7
	śr.	36,3	46,7	22,1	41	0,8
8:1	1	15,7	15,7	21,8	45	0,8
	8	15,4	25,0	21,6	43	1,0
	14	35,2	51,6	22,5	40	1,0
	21	63,2	75,2	23,0	35	0,9
	30	63,2	75,0	23,0	35	0,7
	śr.	38,5	48,5	22,4	40	0,9
9:1	1	18,9	18,9	21,6	43	0,7
	8	28,8	36,9	22,0	40	0,7
	14	36,4	52,5	22,5	38	0,9
	21	63,9	75,7	23,0	37	1,0
	30	63,9	75,5	23,0	35	0,9
	śr.	42,4	51,9	22,4	39	0,8

r_o - spadek wartości oporu właściwego filtracji w stosunku do osadów świeżowytrąconych

r_d - spadek wartości oporu właściwego filtracji w stosunku do osadu badanego

Tablica 8.1. Wpływ warunków przemysławania na zmiany przewodnictwa elektrolitycznego wodorotlenków: Fe/OH/3, Co/OH/2, Cr/OH/3

Osad	stopień przemysławania	Metoda period. ciągła	Przewodnictwo elektrolityczne, $\mu S/cm$ Wartości średnie dla osadów przemysławanych po różnym okresie dojrzewania stosunek przemysławania $k = Q : q$								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe/OH/3 osad surowy 58000	I	P C	27840 28450	17980 18000	12760 12750	11050 11000	8700 8700	8120 8150	7550 7500	6400 6400	5850 5800
	II	P C	24950 18560	13900 7600	8700 4100	6400 3500	4650 2350	3500 1750	2350 1750	2300 1750	2300 1750
	III	P C	23200 13350	11600 3500	6350 1750	4050 1200	1750 900	1200 650	1100 650	1100 650	1100 650
	IV	P C	21500 10450	9300 1750	5250 700	2900 650	1750 650	1200 650	1100 650	1100 650	1100 650
Co/OH/2 osad surowy 74000	I	P C	36350 36260	22940 22900	16290 16250	14050 14050	11150 11100	10370 10350	9630 9630	8140 8100	7450 7350
	II	P C	31830 23700	17760 9650	11100 5190	8150 4450	5940 2950	4450 2220	2970 2220	2950 2210	2950 2200
	III	P C	29650 17020	14900 4450	8150 2230	5250 1100	3750 1100	2960 1100	2220 1100	2210 1100	2210 1100
	IV	P C	27380 13350	12590 2220	6680 1150	3750 1100	2230 1100	1480 1100	1470 1100	1470 1100	1460 1100
Cr/OH/3 osad surowy 102000	I	P C	49500 49500	31600 31600	22500 22450	19400 19450	15300 15300	14300 14350	13350 13300	11350 11300	10200 10200
	II	P C	43900 32700	24500 13250	15300 7150	11250 6150	8200 4080	6150 3050	4100 3000	4100 3000	4100 3000
	III	P C	40850 23460	20500 6150	11250 3050	7150 2050	5150 1550	4080 1550	4080 1550	4050 1550	4050 1550
	IV	P C	37750 18360	17350 3050	8200 1530	5100 1050	3050 1000	2050 1000	2000 1000	2000 1000	2000 1000

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na^+ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTNYCH OSADÓW, mg/dm^3

osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$		metoda periodyczna								
seria	stosunek przemawiania $k=0:4$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1 dzień po wytrąceniu										
przemawianie I-stopniowe										
A	6595.2	4459.8	3588.9	2774.3	2369.5	2074.5	1823.1	1656.4	1500.3	
B	6580.6	4446.6	3437.1	2773.0	2361.6	2078.4	1805.9	1653.7	1488.4	
C	6629.5	4478.4	3458.3	2775.6	2364.2	2078.4	1805.9	1640.5	1496.3	
D	6548.8	4451.9	3531.1	2779.6	2396.0	2093.0	1840.3	1651.1	1493.7	
E	6477.4	4359.0	3353.8	2706.9	2324.5	1985.8	1738.4	1628.6	1476.5	
F	6566.3	4439.1	3473.8	2761.9	2363.2	2062.0	1802.7	1646.1	1491.0	
G	57.5	46.4	90.2	30.8	25.6	43.2	38.7	11.5	9.2	
przemawianie II-stopniowe										
A	5871.5	3440.3	2315.3	1633.9	1270.1	1025.3	859.9	703.8	641.6	
B	5814.6	3408.1	2263.7	1607.5	1262.1	1025.3	836.1	701.2	633.7	
C	5818.6	3408.1	2265.3	1607.5	1258.9	1016.1	840.1	676.1	628.4	
D	5856.8	3454.4	2325.8	1624.6	1263.5	1012.1	848.0	685.3	628.4	
E	5786.8	3414.7	2288.9	1628.6	1267.4	1018.7	833.5	701.2	635.0	
F	5829.7	3425.1	2288.0	1619.6	1266.4	1019.5	843.5	693.5	633.4	
G	34.2	21.1	30.0	13.4	3.4	5.9	10.7	12.2	5.5	
przemawianie III-stopniowe										
A	5636.0	2925.2	1823.1	1230.4	912.9	701.2	575.5	489.5	430.0	
B	5649.2	2980.5	1831.0	1230.4	911.6	702.5	574.2	486.9	430.0	
C	5675.7	2982.0	1844.3	1235.7	915.5	708.5	575.5	490.8	436.6	
D	5671.7	2982.0	1839.0	1230.4	906.3	703.8	575.5	490.8	436.6	
E	5676.7	2984.1	1841.6	1233.0	919.5	707.8	574.2	489.5	432.6	
F	5661.7	2970.8	1835.8	1232.0	913.2	704.4	575.0	489.5	433.2	
G	18.1	25.5	8.7	2.4	4.9	2.7	0.7	1.6	3.3	
przemawianie IV-stopniowe										
A	5523.5	2757.1	1591.6	1031.9	727.7	555.7	453.8	387.6	344.0	
B	5524.9	2755.8	1591.6	1034.6	729.0	559.6	454.4	387.6	344.0	
C	5532.8	2759.5	1608.8	1039.9	732.9	559.6	459.1	390.3	341.3	
D	5548.7	2791.6	1611.4	1039.9	735.6	563.6	456.4	390.3	345.3	
E	5556.6	2763.8	1611.4	1042.5	738.2	564.9	456.4	390.3	347.9	
F	5537.3	2765.6	1603.0	1037.8	732.7	560.7	456.4	389.2	344.5	
G	14.7	14.9	10.4	4.4	4.4	3.7	1.9	1.5	2.4	
8 dzień po wytrąceniu										
przemawianie I-stopniowe										
A	6567.1	4434.6	3417.5	2775.1	2359.6	2062.0	1806.3	1654.8	1501.2	
B	6473.2	4356.1	3356.2	2778.6	2368.8	1989.7	1843.1	1662.1	1500.8	
C	6551.3	4450.2	3529.2	2705.9	2360.8	2078.4	1824.1	1645.2	1478.6	
D	6628.5	4478.7	3459.1	2760.5	2395.9	2064.5	1830.3	1626.2	1490.1	
E	6565.5	4400.0	3387.9	2748.2	2365.2	2091.8	1796.1	1611.1	1465.2	
F	6557.1	4423.9	3430.0	2753.9	2370.9	2057.3	1820.0	1639.9	1487.2	
G	55.5	47.4	67.2	29.5	14.7	39.6	18.8	21.0	15.4	
przemawianie II-stopniowe										
A	5833.6	3424.2	2311.6	1628.2	1290.1	1030.1	856.2	701.0	632.1	
B	5712.5	3518.1	2250.5	1633.3	1275.8	1015.6	822.2	699.4	630.3	
C	5812.3	3527.3	2268.1	1610.2	1250.4	1013.3	828.4	690.7	636.1	
D	5736.1	3380.9	2305.6	1608.1	1230.5	1014.4	870.0	675.1	642.2	
E	5798.2	3390.1	2270.5	1618.2	1245.1	1012.7	874.7	670.8	646.6	
F	5778.5	3448.1	2281.3	1619.5	1262.4	1017.2	850.3	687.4	637.5	
G	51.8	70.0	26.2	11.0	23.0	893.6	23.9	13.8	6.9	
przemawianie III-stopniowe										
A	5660.5	2939.2	1835.2	1231.1	915.2	706.5	576.2	490.7	425.2	
B	5673.4	2931.8	1845.1	1233.6	906.1	704.3	535.4	485.2	431.3	
C	5678.3	2983.1	1881.2	1227.6	894.1	699.6	586.2	483.2	435.5	
D	5631.9	2950.9	1872.1	1246.1	927.3	700.8	545.1	493.1	437.5	
E	5671.4	2945.2	1830.0	1200.0	930.2	708.3	572.5	490.0	436.4	
F	5663.1	2952.0	1852.7	1227.7	914.6	703.9	563.1	488.4	433.2	
G	18.6	20.4	22.7	17.0	15.0	3.7	21.7	4.1	5.0	
przemawianie IV-stopniowe										
A	5534.2	2765.6	1590.7	1036.8	732.6	560.3	458.3	390.4	350.1	
B	5537.3	2764.2	1592.2	998.9	732.9	539.1	457.4	389.4	346.2	
C	5532.7	2736.7	1610.5	1041.1	739.1	571.8	464.8	388.3	350.0	
D	5522.9	2764.8	1616.2	1038.2	740.2	540.2	462.9	375.9	339.2	
E	5523.6	2750.8	1614.7	1039.9	735.0	536.3	469.0	378.8	349.7	
F	5530.1	2754.4	1604.9	1031.0	736.0	549.5	460.9	384.0	347.0	
G	6.5	11.9	12.4	16.0	3.5	15.7	5.1	6.3	4.7	

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na^+ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTYCH OSADÓW, mg/dm^3

osad Fe(OH) ₃		metoda periodyczna								
seria	stosunek przemycania k=9:1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
14 dzień po wytrąceniu										
przemycanie I-stopniowe										
A	6574.3	4458.9	3587.9	2710.7	2369.6	2078.2	1825.2	1654.7	1475.2	
B	6581.4	4474.2	3530.1	2758.4	2360.5	2065.1	1806.8	1658.6	1490.2	
C	6631.5	4451.9	3461.2	2770.1	2390.8	1999.7	1745.1	1651.3	1481.4	
D	6549.2	4350.0	3418.4	2781.2	2360.7	2059.5	1803.3	1645.3	1491.3	
E	6480.3	4434.7	3588.9	2759.6	2326.0	2049.8	1805.7	1629.3	1482.5	
$\bar{x}$	6567.3	4433.9	3517.3	2756.0	2361.5	2048.5	1797.2	1647.8	1484.1	
σ	56.9	49.0	76.2	26.9	23.4	34.4	30.4	11.5	6.7	
przemycanie II-stopniowe										
A	5876.8	3412.4	2318.4	1635.4	1268.1	1023.3	859.4	702.9	641.7	
B	5816.7	3226.5	2264.5	1616.3	1260.3	1024.4	838.2	701.2	638.4	
C	5794.2	3178.6	2326.4	1628.2	1265.1	1012.1	840.3	701.4	629.2	
D	5785.1	3354.8	2271.3	1624.2	1259.1	1018.4	833.7	687.5	628.8	
E	5838.5	3416.2	2280.9	1608.2	1264.2	1015.9	832.9	690.5	635.1	
$\bar{x}$	5822.3	3317.7	2292.3	1622.5	1263.4	1018.8	840.7	696.7	634.6	
σ	36.9	109.2	28.2	10.5	3.7	5.1	10.4	7.1	5.7	
przemycanie III-stopniowe										
A	5638.2	2920.9	1825.2	1230.3	916.2	710.2	570.6	490.2	480.2	
B	5670.5	2936.5	1830.4	1231.4	914.4	703.4	574.3	487.3	429.4	
C	5645.2	2899.2	1835.5	1232.5	921.3	706.5	570.3	491.3	435.2	
D	5639.7	3001.3	1840.1	1198.9	908.1	705.4	576.3	489.2	432.1	
E	5637.4	2968.1	1836.2	1199.8	908.8	702.9	571.3	479.2	436.1	
$\bar{x}$	5646.2	2945.2	1833.5	1218.6	913.8	705.7	572.6	487.4	442.6	
σ	13.9	40.2	5.8	17.6	5.5	2.9	2.6	4.8	21.2	
przemycanie IV-stopniowe										
A	5525.2	2750.8	1610.2	1030.9	726.5	560.8	457.1	390.2	345.2	
B	5495.2	2791.6	1611.4	1039.1	729.2	563.2	459.1	387.6	343.2	
C	5536.4	2768.7	1603.1	1041.6	736.4	564.5	458.4	390.3	341.5	
D	5542.2	2770.0	1599.8	1038.2	738.5	560.7	456.4	390.3	341.5	
E	5530.2	2749.2	1598.6	1036.4	740.3	559.8	453.4	386.1	346.9	
$\bar{x}$	5525.8	2766.1	1604.6	1037.2	734.2	561.8	456.9	388.9	343.7	
σ	18.3	17.3	5.9	4.0	6.0	2.0	2.2	1.9	2.4	
21 dzień po wytrąceniu										
przemycanie I-stopniowe										
A	6608.3	4421.2	3421.2	2782.2	2360.8	2069.1	1825.5	1660.2	1478.2	
B	6610.2	4387.4	3398.2	2731.4	2360.7	1999.8	1799.9	1658.1	1458.1	
C	6585.2	4501.1	3418.2	2794.2	2299.1	2100.0	1830.4	1665.3	1462.8	
D	6536.2	4465.2	3436.1	2790.2	2408.1	2035.2	1826.5	1638.1	1432.1	
E	6548.1	4478.1	3435.2	2756.3	2358.2	2049.5	1799.9	1649.9	1478.2	
$\bar{x}$	6577.6	4450.6	3421.8	2770.9	2357.4	2050.5	1816.5	1654.3	1461.9	
σ	34.1	45.8	15.4	26.5	38.7	37.8	15.2	10.6	18.9	
przemycanie II-stopniowe										
A	5830.2	3417.4	2310.8	1628.2	1287.1	1028.1	850.2	699.0	630.2	
B	5738.4	3398.2	2299.9	1631.5	1290.1	1030.1	829.3	705.2	626.4	
C	5841.2	3426.3	2394.2	1636.2	1257.2	1015.2	829.8	703.1	638.4	
D	5850.2	3490.2	2368.2	1600.0	1261.1	1030.0	830.7	646.1	649.5	
E	5827.2	3476.4	2370.2	1671.4	1265.1	1005.1	874.5	668.2	662.5	
$\bar{x}$	5817.4	3441.7	2348.7	1633.5	1272.1	1021.7	842.5	684.3	641.4	
σ	45.1	39.6	41.0	25.5	15.3	11.2	20.1	26.1	14.8	
przemycanie III-stopniowe										
A	5671.4	2942.2	1832.2	1236.8	920.1	710.5	584.1	485.3	423.1	
B	5708.4	2935.2	1885.2	1242.4	908.7	682.7	590.1	491.2	430.1	
C	5680.2	2890.1	1880.2	1257.4	876.4	714.3	579.2	492.3	430.2	
D	5675.1	3009.1	1876.3	1239.5	898.5	709.9	587.5	478.2	427.2	
E	5660.3	2778.9	1798.9	1249.2	920.1	712.9	591.9	480.3	427.3	
$\bar{x}$	5679.1	2911.1	1854.6	1245.1	904.8	707.3	586.6	485.5	427.6	
σ	17.9	85.3	37.6	8.3	18.2	10.5	5.1	6.3	2.9	
przemycanie IV-stopniowe										
A	5540.2	2778.1	1586.9	1038.1	736.9	572.2	461.1	387.5	350.8	
B	5486.2	2685.4	1592.2	1110.1	735.7	535.1	458.1	378.5	351.2	
C	5490.4	2690.4	1613.5	1005.4	745.9	532.2	436.9	361.2	357.1	
D	5484.2	2790.2	1610.3	1025.3	746.8	528.2	474.8	359.1	350.2	
E	5612.2	2774.2	1609.9	1030.1	732.8	536.3	472.9	397.0	339.0	
$\bar{x}$	5522.6	2743.7	1602.6	1041.8	739.6	540.8	460.8	376.7	349.7	
σ	55.2	51.3	12.1	40.0	6.3	17.8	15.2	16.4	6.6	

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na^+ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTYCH OSADÓW, mg/dm^3

osad Fe(OH)_3		metoda periodyczna								
seria	stosunek przemywania $k=Q:q$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
50 dzień po wytrąceniu ¹										
przemywanie I-stopniowe										
A	6548.9	4478.3	3458.3	2779.6	2361.6	2078.4	1840.3	1653.7	1493.4	
B	6566.0	4438.7	3353.8	2762.0	2324.5	1985.8	1803.2	1628.7	1476.5	
C	6565.5	4450.2	3529.2	2778.7	2368.8	2078.7	1806.4	1626.3	1490.2	
D	6473.2	4424.4	3417.5	2748.2	2369.2	2091.8	1819.9	1639.9	1500.8	
E	6480.4	4474.2	3580.9	2759.6	2361.6	1989.7	1749.2	1651.3	1475.2	
$\bar{x}$	6526.8	4453.2	3467.9	2765.6	2357.1	2044.9	1803.8	1640.0	1487.2	
σ	46.2	23.0	89.7	13.4	18.6	52.5	33.8	12.6	11.1	
przemywanie II-stopniowe										
A	5816.8	3226.5	2280.9	1635.4	1259.1	1023.3	840.3	701.4	641.6	
B	5785.1	3416.3	2292.2	1628.2	1263.3	1018.5	832.9	696.6	634.8	
C	5736.2	3518.1	2250.5	1618.2	1262.2	1030.2	869.9	675.1	636.1	
D	5779.4	3390.2	2270.5	1628.2	1275.8	1014.4	850.2	700.9	637.4	
E	5819.6	3454.4	2268.9	1628.6	1262.2	1016.1	840.1	676.1	635.1	
$\bar{x}$	5787.2	3401.1	2272.6	1627.7	1264.5	1020.5	846.7	690.0	637.0	
σ	33.6	108.8	15.5	6.1	6.5	6.4	14.4	13.3	2.8	
przemywanie III-stopniowe										
A	5671.7	2925.3	1844.3	1230.4	915.5	703.9	575.5	489.5	436.6	
B	5661.7	2984.7	1835.8	1233.1	919.5	706.5	574.2	490.4	433.2	
C	5678.4	2960.9	1881.3	1200.0	927.3	700.8	535.5	490.1	431.3	
D	5671.4	2935.2	1852.8	1233.6	914.8	703.9	572.5	488.6	425.1	
E	5637.4	2936.4	1825.1	1199.9	909.7	705.8	570.6	490.2	432.1	
$\bar{x}$	5664.1	2948.5	1847.9	1219.4	917.4	704.2	565.7	489.8	431.7	
σ	16.1	24.1	21.3	17.8	6.6	2.2	17.0	0.7	4.2	
przemywanie IV-stopniowe										
A	5534.1	2754.2	1592.2	1036.8	739.1	540.2	460.8	383.7	349.7	
B	5530.1	2750.8	1604.7	999.1	732.6	560.3	457.3	390.4	347.2	
C	5556.6	2759.7	1591.6	1039.8	727.6	555.6	456.4	390.2	341.4	
D	5537.3	2765.6	1602.9	1037.7	738.2	564.9	453.7	387.6	344.6	
E	5612.2	2685.4	1613.5	1030.1	746.8	535.2	436.9	359.1	350.2	
$\bar{x}$	5554.1	2743.1	1601.0	1028.7	736.9	551.2	453.0	382.2	346.6	
σ	34.1	32.8	9.2	16.9	7.2	12.9	9.4	13.2	3.7	

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na^+ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTYCH OSADÓW. mg/dm^3

osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$	metoda ciągła								
seria	stosunek przemycania $k=0:q$								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 dzień po wytrąceniu									
przemycanie I-stopniowe									
A	6565.8	4436.6	3417.6	2768.2	2360.2	2051.1	1830.2	1649.1	1500.9
B	6468.2	4358.1	3408.1	2770.2	2358.4	2046.8	1790.5	1651.1	1490.6
C	6556.4	4468.1	3448.2	2745.4	2357.3	2038.1	1816.5	1611.0	1487.2
D	6550.4	4399.9	3380.2	2752.1	2361.4	2027.2	1828.2	1616.2	1468.5
E	6469.2	4428.8	3391.3	2749.5	2360.9	1919.9	1829.3	1617.8	1501.2
$\bar{x}$	6522.0	4418.3	3409.1	2757.1	2359.6	2016.6	1818.9	1629.0	1489.7
σ	49.0	41.5	26.2	11.3	1.7	54.8	16.8	19.4	13.4
przemycanie II-stopniowe									
A	4565.7	2086.4	1233.0	849.4	652.2	529.2	455.1	408.9	374.4
B	4563.0	2083.7	1230.4	846.7	652.2	531.9	453.8	410.1	370.4
C	4548.5	2078.4	1229.1	844.1	648.3	527.9	452.5	398.2	370.4
D	4564.4	2085.1	1230.4	848.0	652.2	529.2	455.1	407.5	371.8
E	4568.3	2087.7	1233.0	848.0	649.6	530.5	452.5	407.5	373.1
$\bar{x}$	4562.0	2084.3	1231.2	847.2	650.9	529.7	453.8	406.4	372.0
σ	7.8	3.6	1.7	2.0	1.8	1.5	1.3	4.7	1.7
przemycanie III-stopniowe									
A	3475.5	1091.5	551.7	379.7	312.2	281.8	263.3	251.4	248.7
B	3480.8	1094.1	553.0	382.4	312.2	281.8	261.9	251.4	247.4
C	3442.5	1080.9	530.5	377.1	309.6	280.5	259.3	250.1	246.1
D	3479.5	1095.4	554.3	382.4	313.5	281.8	263.3	251.4	247.4
E	3463.6	1092.8	553.0	377.1	312.2	280.5	260.6	250.4	246.1
$\bar{x}$	3468.4	1090.9	548.5	379.7	311.9	281.3	261.7	250.9	247.1
σ	16.0	5.9	10.1	2.7	1.4	0.7	1.7	0.6	1.1
przemycanie IV-stopniowe									
A	2823.3	624.5	334.7	268.6	246.1	238.1	235.5	231.5	230.2
B	2828.6	625.8	337.4	265.9	247.4	239.5	236.8	232.8	231.5
C	2832.5	628.4	337.4	271.2	250.1	239.5	236.8	232.9	232.9
D	2819.3	620.5	329.4	264.6	243.4	236.8	235.5	231.5	230.2
E	2829.9	627.1	336.0	267.3	247.4	239.5	234.2	231.5	228.9
$\bar{x}$	2826.7	625.3	335.0	267.5	246.9	238.7	235.8	232.0	230.7
σ	5.3	3.0	3.3	2.5	2.4	1.2	1.1	0.7	1.5
8 dzień po wytrąceniu									
przemycanie I-stopniowe									
A	6549.2	4445.4	3420.8	2769.1	2370.1	1998.9	1828.2	1610.3	1460.1
B	6554.4	4368.6	3410.5	2780.2	2401.1	2036.1	1788.1	1625.4	1451.2
C	6474.1	4398.8	3450.1	2790.2	2358.7	2051.2	1836.4	1651.4	1497.3
D	6550.8	4400.0	3398.9	2754.6	2386.1	2028.6	1836.6	1638.1	1490.4
E	6536.4	4460.1	3384.8	2739.5	2349.5	2057.5	1830.3	1620.8	1499.1
$\bar{x}$	6533.0	4414.6	3413.0	2766.7	2373.1	2034.4	1823.9	1629.2	1477.6
σ	33.6	37.4	24.7	20.2	20.8	23.0	20.4	15.9	20.8
przemycanie II-stopniowe									
A	4561.8	2085.2	1231.5	845.8	661.2	525.1	458.8	408.0	370.7
B	4564.3	2070.2	1198.9	843.3	658.1	499.9	452.8	411.0	371.7
C	4560.3	2069.5	1206.5	851.7	648.2	531.1	453.3	399.2	373.4
D	4498.9	2094.1	1264.1	849.6	643.9	528.8	455.1	402.7	372.7
E	4499.2	2078.8	1220.8	847.1	650.2	520.6	456.1	403.6	372.1
$\bar{x}$	4536.9	2079.6	1224.4	847.5	652.3	521.1	455.2	404.9	372.1
σ	34.6	10.4	25.5	3.3	7.2	12.5	2.4	4.6	1.0
przemycanie III-stopniowe									
A	3474.5	1089.8	560.2	380.8	310.9	280.9	262.5	250.5	248.3
B	3442.7	1096.1	534.4	378.4	311.5	281.8	263.1	249.8	247.9
C	3463.6	1092.6	549.3	376.3	313.2	280.6	262.0	251.2	247.5
D	3468.2	1087.2	550.4	381.5	319.1	280.4	263.7	250.7	246.9
E	3439.6	1090.9	553.2	376.4	317.4	279.2	264.1	249.8	246.4
$\bar{x}$	3457.7	1091.3	549.5	378.7	314.4	280.6	263.1	250.4	247.4
σ	15.7	3.3	9.4	2.4	3.6	0.9	0.9	0.6	0.8
przemycanie IV-stopniowe									
A	2825.6	625.1	335.1	268.7	246.1	239.1	235.4	231.5	230.4
B	2828.4	627.4	336.2	271.2	250.3	238.9	236.9	231.7	231.0
C	2819.4	624.8	328.7	273.5	251.3	239.3	237.1	232.8	232.1
D	2799.8	626.7	329.0	265.2	241.3	239.0	235.1	231.9	232.1
E	2805.1	626.1	330.3	266.4	242.3	239.0	235.1	232.9	231.2
$\bar{x}$	2815.7	626.0	331.9	269.0	246.3	239.1	235.9	232.2	231.4
σ	12.6	1.1	3.5	3.4	4.5	0.2	1.0	0.6	0.7

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na^+ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTNYCH OSADÓW. mg/dm^3

osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$		metoda ciągła									
seria		stosunek przemywania $k=0:0$									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
14 dzień po wytrąceniu											
przemywanie I-stopniowe											
A	6564.8	4431.3	3416.5	2715.6	2365.1	2052.1	1832.5	1648.9	1485.3		
B	6672.2	4398.6	3409.1	2698.4	2332.4	2036.4	1831.9	1653.5	1476.3		
C	6472.2	4396.2	3486.2	2764.2	2365.8	2048.3	1792.1	1615.3	1468.3		
D	6481.5	4436.6	3486.2	2781.1	2362.4	2039.9	1821.1	1613.2	1503.2		
E	6538.4	4421.1	3458.3	2752.1	2351.2	2061.1	1820.2	1618.5	1491.1		
Z	6545.8	4416.8	3451.3	2742.3	2355.4	2047.6	1819.6	1629.9	1484.8		
σ	80.5	18.5	37.0	34.4	14.1	9.8	16.4	19.6	13.4		
przemywanie II-stopniowe											
A	4538.3	2091.3	1236.2	851.1	652.3	530.2	460.8	406.1	372.3		
B	4572.2	1996.5	1224.1	846.7	652.2	529.2	439.1	412.6	378.1		
C	4499.9	2106.1	1231.5	948.2	650.9	531.2	444.7	407.2	371.5		
D	4526.2	2068.2	1238.4	847.3	648.1	534.9	451.2	410.2	375.8		
E	4560.4	2048.1	1236.2	836.1	639.9	521.1	450.3	405.2	370.9		
Z	4539.4	2062.0	1233.3	845.9	648.7	529.3	449.2	408.3	373.7		
σ	28.5	42.8	5.7	5.7	5.2	5.1	8.1	3.1	3.1		
przemywanie III-stopniowe											
A	3476.1	1086.8	556.2	379.6	312.7	278.2	263.3	251.4	248.5		
B	3468.4	1092.2	548.3	385.2	308.8	279.9	261.7	252.0	249.5		
C	3480.9	1096.5	551.0	376.1	315.4	282.2	257.1	251.9	246.9		
D	3501.6	1089.1	539.0	387.5	310.3	283.1	259.2	251.0	247.1		
E	3439.1	1093.1	560.1	390.2	312.1	282.0	254.9	251.1	247.2		
Z	3473.2	1091.5	550.9	383.7	311.9	281.1	259.2	251.5	247.8		
σ	22.7	3.7	8.1	5.8	2.5	2.0	3.4	0.5	1.1		
przemywanie IV-stopniowe											
A	2825.3	625.9	335.0	285.8	245.8	239.4	235.2	232.1	230.2		
B	2826.7	623.1	336.2	271.8	251.1	238.7	235.2	232.2	231.4		
C	2819.5	624.8	336.2	264.6	249.6	236.5	234.2	232.6	230.7		
D	2820.9	626.0	335.1	266.2	248.8	237.1	235.7	231.1	230.9		
E	2830.5	625.9	334.0	266.2	243.9	238.4	234.9	231.6	231.2		
Z	2824.6	625.1	335.3	270.9	247.8	238.0	235.0	231.9	230.9		
σ	4.5	1.2	0.9	8.8	2.9	1.2	0.6	0.6	0.5		
21 dzień po wytrąceniu											
przemywanie I-stopniowe											
A	6479.8	4390.1	3418.6	2759.1	2364.2	2051.2	1830.3	1650.2	1478.1		
B	6511.4	4399.8	3421.2	2762.2	2345.3	2048.1	1826.6	1632.1	1469.9		
C	6521.2	4416.8	3431.2	2765.2	2339.9	2038.3	1807.1	1648.2	1453.4		
D	6499.2	4470.5	3409.2	2698.2	2361.7	2046.4	1810.9	1630.2	1499.8		
E	6572.1	4436.9	3399.1	2800.0	2351.5	2108.0	1831.2	1615.1	1486.9		
Z	6516.7	4422.8	3415.9	2756.9	2352.5	2058.4	1821.2	1635.2	1477.4		
σ	34.6	32.0	12.2	36.8	10.4	28.1	11.4	14.4	17.2		
przemywanie II-stopniowe											
A	4498.9	2084.2	1233.8	846.1	638.1	527.2	462.1	412.2	378.2		
B	4515.8	2061.6	1230.7	849.9	656.9	532.2	457.8	399.9	370.2		
C	4524.2	2074.1	1241.1	856.1	662.1	541.2	438.2	410.7	373.1		
D	4590.1	1998.9	1229.1	832.2	647.3	519.0	472.2	400.9	365.1		
E	4506.1	2016.9	1229.9	860.0	642.2	527.1	475.9	410.6	369.0		
Z	4527.2	2047.1	1232.9	848.9	649.3	529.3	461.2	406.9	371.1		
σ	36.5	37.3	4.9	10.8	10.0	8.1	14.8	5.9	4.9		
przemywanie III-stopniowe											
A	3470.8	1087.2	565.1	385.2	310.4	279.2	265.4	250.4	246.1		
B	3475.5	1090.1	572.1	377.1	308.6	268.2	265.8	251.4	246.8		
C	3479.5	1096.2	548.1	380.1	315.1	285.1	252.2	251.6	250.1		
D	3501.2	1078.2	536.9	369.1	305.4	290.1	260.5	246.1	245.6		
E	3430.4	1106.1	572.1	380.1	303.2	286.2	260.3	243.2	242.2		
Z	3471.5	1091.6	558.9	378.3	308.5	281.8	260.8	248.5	246.2		
σ	25.7	10.4	15.7	5.9	4.6	8.5	5.5	3.7	2.8		
przemywanie IV-stopniowe											
A	2826.6	625.6	335.6	265.6	245.5	238.2	235.4	232.2	230.4		
B	2811.2	613.5	338.2	264.9	245.5	239.1	235.3	232.1	230.3		
C	2817.9	630.3	324.9	259.4	248.1	237.9	234.7	231.9	231.1		
D	2795.8	621.2	326.9	258.2	247.2	236.9	233.9	232.8	231.1		
E	2790.4	618.9	330.8	268.9	246.3	239.9	233.9	232.6	231.1		
Z	2829.4	621.9	331.3	263.4	246.5	238.4	234.6	232.3	230.8		
σ	49.7	6.4	5.6	4.5	1.1	1.1	0.7	0.4	0.4		

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na^+ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTYCH OSADÓW. mg/dm^3

osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$		metoda ciągła								
seria		stosunek przemawiania $k=0:0$								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
50 dzień po wytrąceniu										
przemawianie I-stopniowe										
A	6469.3	4469.2	3380.2	2790.2	2360.8	2027.3	1790.5	1649.1	1487.2	
B	6565.8	4416.8	3408.9	2749.4	2360.2	2032.6	1829.3	1616.2	1501.2	
C	6550.4	4399.9	3417.6	2745.4	2360.2	2000.0	1828.2	1618.0	1468.4	
D	6522.1	4359.1	3417.6	2756.9	2357.3	2046.7	1790.4	1651.1	1489.6	
E	6532.3	4445.4	3398.9	2739.4	2386.1	2023.6	1788.2	1629.2	1479.0	
F	6528.0	4417.7	3404.6	2756.3	2364.9	2027.0	1805.3	1632.7	1485.1	
G	36.8	42.4	15.7	20.0	11.9	17.0	21.4	16.6	12.2	
przemawianie II-stopniowe										
A	4568.3	2087.7	1230.4	844.1	649.6	527.8	455.1	407.5	372.1	
B	4568.3	2083.8	1233.1	848.1	651.0	529.2	452.5	408.8	370.4	
C	4562.0	2087.7	1233.1	849.4	652.3	530.6	453.9	406.4	374.4	
D	4568.3	2083.7	1230.4	848.1	652.2	529.2	455.1	410.2	373.1	
E	4539.3	2062.1	1233.5	845.6	648.9	526.7	449.2	408.3	373.7	
F	4561.2	2081.0	1232.1	847.1	650.8	528.7	453.1	408.2	372.7	
G	12.6	10.7	1.6	2.2	1.5	1.5	2.5	1.4	1.6	
przemawianie III-stopniowe										
A	3463.7	1090.9	530.5	379.7	318.2	281.9	259.3	251.4	247.1	
B	3468.4	1090.9	553.1	382.3	312.0	280.5	261.7	250.8	248.7	
C	3475.5	1095.4	530.5	377.1	313.5	280.5	261.9	251.4	247.1	
D	3457.5	1096.2	560.2	381.5	317.3	280.6	262.4	249.8	246.3	
E	3475.2	1093.1	548.3	385.2	318.8	278.2	254.8	251.0	247.3	
F	3468.3	1091.3	544.5	381.2	316.0	280.3	260.0	250.9	247.3	
G	7.9	6.2	13.5	3.0	3.0	1.3	3.2	0.7	0.9	
przemawianie IV-stopniowe										
A	2829.9	620.5	336.1	271.3	247.5	239.5	235.5	231.5	230.7	
B	2823.3	624.5	334.7	267.5	246.1	238.4	234.1	232.1	231.9	
C	2799.9	624.8	335.1	265.2	246.1	237.2	234.9	231.7	230.9	
D	2824.3	625.2	336.2	265.9	249.6	239.5	235.7	232.2	231.5	
E	2825.3	625.8	334.9	266.2	245.9	237.6	234.8	232.0	230.4	
F	2820.5	624.2	335.4	267.2	247.0	238.4	235.0	231.9	231.1	
G	11.9	2.1	0.7	2.4	1.6	1.1	0.6	0.3	0.6	

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na^+ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTNYCH OSADÓW, mg/dm^3

osad $\text{Co}(\text{OH})_2$		metoda pericydyczna								
seria		stosunek przemywania $k=0:q$								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 dzień po wytrąceniu										
przemywanie I-stopniowe										
A	12450.1	8369.2	6352.8	5237.1	4402.2	3739.9	3349.7	2998.1	2719.8	
B	12437.5	8351.5	6345.2	5234.6	4399.7	3787.4	3349.7	2995.5	2719.8	
C	12586.8	8490.7	6400.9	5244.7	4404.7	3797.5	3354.9	3008.2	2732.4	
D	12652.5	8574.2	6476.8	5239.6	4399.7	3810.2	3364.9	3010.7	2737.5	
E	12690.4	8579.2	6484.4	5245.2	4402.2	3807.7	3364.9	3010.7	2732.4	
$\bar{x}$	12561.5	8473.0	6412.0	5240.2	4401.7	3798.5	3356.8	3004.6	2728.4	
σ	112.7	108.8	66.2	4.7	2.1	10.2	7.7	7.3	8.1	
przemywanie II-stopniowe										
A	11066.2	6271.9	4101.1	2980.3	2264.4	1796.3	1469.9	1232.1	1060.1	
B	11334.4	6486.5	4222.9	3013.2	2279.5	1798.8	1467.4	1229.6	1057.5	
C	11129.5	6327.5	4154.3	2998.1	2271.9	1798.8	1467.4	1232.1	1060.1	
D	11339.5	6408.5	4235.2	3008.2	2277.0	1796.3	1464.9	1227.1	1057.5	
E	11309.1	6474.3	4240.3	3010.7	2282.1	1798.8	1469.9	1232.1	1051.1	
$\bar{x}$	11235.7	6393.7	4190.7	3002.1	2275.0	1797.8	1467.9	1230.6	1057.3	
σ	129.4	92.9	60.9	13.5	7.0	1.4	2.1	2.2	3.7	
przemywanie III-stopniowe										
A	10537.5	5500.2	3283.9	2196.0	1548.4	1138.5	899.2	737.7	619.9	
B	10641.2	5596.2	3316.8	2201.1	1548.4	1153.7	900.7	736.2	622.4	
C	10615.9	5553.4	3296.6	2201.1	1548.4	1148.6	900.7	738.9	619.9	
D	10777.9	5634.3	3364.9	2203.6	1550.9	1156.2	903.2	739.8	622.4	
E	10782.9	5641.9	3364.9	2206.2	1548.4	1153.7	905.7	733.7	619.9	
$\bar{x}$	10671.1	5583.2	3325.4	2201.6	1548.9	1150.1	901.7	737.0	620.9	
σ	106.9	58.8	37.9	3.8	1.1	7.1	2.9	2.2	1.4	
przemywanie IV-stopniowe										
A	10291.9	5156.1	2810.8	1773.5	1077.8	860.2	632.5	536.4	455.4	
B	10499.5	5161.2	2896.9	1786.2	1156.2	870.3	632.5	538.9	455.4	
C	10307.2	5161.2	2858.9	1796.3	1110.7	872.9	630.0	536.4	455.4	
D	10362.9	5163.7	2813.4	1783.7	1087.9	860.2	630.0	538.9	455.4	
E	10499.5	5159.7	2896.9	1786.2	1159.7	872.9	632.5	538.9	455.4	
$\bar{x}$	10390.2	5160.2	2855.4	1785.2	1118.3	867.3	631.5	537.9	455.4	
σ	104.0	2.9	42.5	8.1	37.7	6.6	1.4	1.4	0.0	
8 dzień po wytrąceniu										
przemywanie I-stopniowe										
A	12841.3	8596.1	6512.1	5316.9	4516.8	3936.6	3374.4	3020.2	2746.8	
B	12799.6	8532.8	6546.2	5199.9	4417.2	3814.8	3421.8	3121.5	2758.9	
C	12756.1	8612.3	6465.2	5246.2	4463.4	3809.7	3370.1	3068.9	2730.9	
D	12931.5	8624.5	6490.1	5257.7	4415.2	3941.2	3398.8	3116.8	2727.1	
E	12900.1	8597.8	6498.8	5238.8	4501.3	3927.7	3408.8	3000.0	2699.5	
$\bar{x}$	12843.7	8590.7	6502.5	5251.9	4462.8	3886.0	3394.8	3055.5	2732.5	
σ	73.3	35.4	29.8	42.3	46.8	67.5	22.2	55.0	22.5	
przemywanie II-stopniowe										
A	11456.7	6573.3	4457.8	3156.2	2280.1	1810.1	1495.2	1235.4	1124.0	
B	11578.1	6499.3	4526.2	3236.2	2345.1	1799.0	1475.3	1275.2	1137.5	
C	11368.3	6625.1	4341.2	3090.8	2235.2	1816.2	1432.2	1268.1	1067.8	
D	11651.1	6436.9	4395.3	3220.4	2199.0	1800.1	1460.6	1235.8	1078.6	
E	11576.1	6570.4	4251.0	3001.9	2296.7	1795.1	1478.6	1276.1	1138.9	
$\bar{x}$	11526.1	6541.0	4394.3	3141.1	2271.2	1804.1	1468.4	1258.1	1109.4	
σ	112.4	73.4	105.8	96.8	56.3	6.7	23.7	20.8	33.7	
przemywanie III-stopniowe										
A	10946.2	5737.5	3451.1	2310.2	1618.2	1160.8	956.7	721.2	638.1	
B	10832.2	5689.6	3518.3	2316.9	1620.4	1080.9	899.1	731.0	629.2	
C	10900.2	5652.1	3632.1	2299.1	1638.1	1230.8	965.5	730.6	618.8	
D	10900.8	5451.1	3360.2	2410.1	1580.9	1300.6	972.1	739.4	630.5	
E	10785.1	5811.3	3290.9	2200.9	1499.1	1208.9	910.1	781.9	635.8	
$\bar{x}$	10852.9	5668.3	3450.5	2307.4	1591.3	1196.4	940.7	740.8	630.5	
σ	69.6	135.2	133.4	74.3	55.6	81.9	33.6	23.9	7.5	
przemywanie IV-stopniowe										
A	10524.4	5294.1	2910.1	1812.4	1246.8	865.2	628.1	538.1	478.1	
B	10499.7	5180.5	3008.8	1785.4	1311.3	858.9	625.3	536.9	480.8	
C	10328.9	5278.2	3012.1	1790.2	1236.8	871.1	630.2	548.5	482.2	
D	10586.2	5310.3	2990.9	1810.9	1308.3	890.4	632.1	560.7	465.1	
E	10611.8	5256.1	2900.5	1806.8	1200.2	900.0	629.2	529.1	481.1	
$\bar{x}$	10510.0	5253.8	2964.5	1801.1	1260.7	879.1	629.0	542.7	477.5	
σ	111.0	50.7	54.7	12.5	48.1	15.2	2.5	12.2	7.1	

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na^+ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTYCH OSADÓW. mg/dm^3

osad Co(OH)_2		metoda periodyczna								
seria	stosunek przemnywania $k=0:0$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
14 dzien po wytrazeniu										
przemnywanie I-stopniowe										
A	12845.7	8697.4	6513.5	5386.5	4501.8	3901.4	3451.8	3121.3	2838.9	
B	12790.9	8592.1	6536.1	5394.5	4600.2	3913.3	3389.7	3151.5	2932.1	
C	12860.1	8565.1	6478.1	5298.7	4531.1	3865.1	3423.5	3020.3	2745.1	
D	12870.3	8680.7	6482.9	5299.3	4412.1	3845.2	3396.6	3120.5	2769.2	
E	12860.8	8632.3	6500.1	5256.1	4403.7	3810.3	3451.1	3122.5	2810.9	
F	12845.6	8633.5	6502.1	5327.0	4489.8	3867.1	3422.5	3107.2	2819.2	
G	31.8	56.4	23.6	60.6	91.7	41.9	29.3	50.3	72.8	
przemnywanie II-stopniowe										
A	11412.4	6521.9	4312.7	3020.9	2251.1	1798.1	1512.1	1240.2	1069.7	
B	11432.8	6478.6	4386.7	3018.4	2296.8	1765.0	1496.0	1238.2	1132.1	
C	11396.8	6439.2	4298.7	3022.5	2345.1	1812.1	1487.7	1294.1	1124.3	
D	11299.0	6598.5	4258.6	3036.7	2301.8	1820.1	1509.2	1299.1	1108.1	
E	11345.2	6478.6	4327.9	3151.9	2298.9	1779.2	1513.1	1300.0	1060.3	
F	11377.2	6503.4	4316.9	3050.1	2296.7	1794.9	1503.6	1274.1	1099.9	
G	54.4	60.7	46.7	57.4	33.6	22.8	11.2	32.0	32.3	
przemnywanie III-stopniowe										
A	11231.3	5643.2	3380.2	2312.7	1580.3	1232.5	946.8	740.8	633.3	
B	11165.4	5538.6	3421.3	2498.8	1635.4	1311.3	938.4	756.1	642.9	
C	10956.8	5695.8	3299.1	2511.3	1499.4	1175.1	899.4	709.1	645.9	
D	10842.6	6108.2	3457.1	2260.9	1570.4	1169.4	928.7	738.5	618.3	
E	10808.3	6003.1	3499.0	2200.3	1575.2	1139.5	910.4	763.0	660.1	
F	11000.9	5797.8	3411.1	2356.8	1572.1	1205.6	924.7	741.5	640.1	
G	189.9	244.9	76.9	141.1	48.4	68.0	19.6	20.8	15.5	
przemnywanie IV-stopniowe										
A	10562.3	5175.2	2900.8	1816.4	1225.2	890.1	635.1	549.2	461.1	
B	10632.8	5233.5	3100.2	1805.2	1248.9	885.9	649.0	538.1	458.1	
C	10595.8	5279.2	3060.3	1860.1	1250.6	912.5	618.1	527.1	462.5	
D	10432.1	5154.1	2986.8	1790.7	1261.4	920.2	645.1	550.8	439.2	
E	10598.6	5200.9	2998.2	1796.1	1207.0	870.3	639.3	549.2	472.9	
F	10564.5	5208.6	3009.3	1813.7	1238.6	895.9	637.3	542.9	458.6	
G	78.1	49.4	76.3	27.7	22.1	20.3	12.0	10.2	12.7	
21 dzien po wytrazeniu										
przemnywanie I-stopniowe										
A	12652.7	8574.2	6401.1	5245.2	4402.3	3810.2	3349.7	3011.7	2732.4	
B	12560.5	8370.0	6412.2	5237.8	4398.3	3789.6	3364.7	2995.8	2732.5	
C	12842.7	8624.5	6498.7	5198.9	4415.3	3810.6	3409.2	3121.5	2699.6	
D	12789.7	9596.8	6513.1	5257.6	4502.1	3927.6	3420.9	3120.9	2732.3	
E	12790.9	8632.3	6501.7	5256.1	4412.1	3901.4	3396.6	3020.3	2746.1	
F	12727.3	8557.6	6465.4	5239.1	4426.0	3847.9	3388.2	3054.0	2728.6	
G	116.9	107.7	54.0	23.9	43.1	62.1	30.1	61.9	17.3	
przemnywanie II-stopniowe										
A	11651.3	6499.3	4395.2	3020.3	2281.1	1800.2	1460.7	1235.3	1125.1	
B	11576.2	6625.2	4526.1	3002.0	2236.1	1804.3	1432.2	1275.2	1135.9	
C	11129.5	6489.5	4242.8	2980.3	2279.5	1795.5	1469.9	1229.6	1060.2	
D	11308.9	6474.4	4246.3	3008.2	2277.1	1797.8	1464.9	1232.1	1059.7	
E	11297.9	6439.9	4257.9	3037.1	2301.8	1778.8	1513.1	1300.1	1060.5	
F	11392.9	6505.5	4333.7	3009.6	2275.1	1795.3	1468.2	1254.5	1088.5	
G	215.5	70.8	124.9	21.1	23.9	9.8	29.1	31.6	39.0	
przemnywanie III-stopniowe										
A	10777.8	5500.2	3296.6	2201.2	1548.4	1148.6	901.3	739.1	622.4	
B	10782.9	5586.3	3364.9	2206.2	1561.5	1153.8	903.2	736.3	620.9	
C	10900.7	5811.2	3451.1	2410.1	1620.3	1300.7	955.9	782.1	618.7	
D	10853.1	5668.7	3632.1	2200.8	1591.2	1080.9	910.1	740.8	630.6	
E	10809.2	5539.1	3380.2	2200.4	1575.4	1204.6	910.4	741.5	660.2	
F	10824.7	5621.1	3425.0	2243.7	1579.4	1177.7	916.2	748.0	630.6	
G	51.9	123.4	128.1	93.0	27.9	81.6	22.6	19.2	17.2	
przemnywanie IV-stopniowe										
A	10363.0	5162.1	2858.9	1784.1	1157.0	872.9	630.2	538.9	456.1	
B	10498.8	5156.0	2896.8	1773.2	1078.1	868.1	632.7	526.4	455.8	
C	10596.7	5176.1	3060.3	1816.3	1225.3	920.2	618.2	524.2	462.4	
D	10552.1	5278.2	2997.9	1805.2	1238.7	885.8	637.4	542.9	472.9	
E	10510.1	5180.5	3008.7	1791.1	1236.8	871.2	625.3	529.1	477.6	
F	10504.1	5190.6	2964.5	1794.0	1187.2	883.6	628.8	534.3	465.0	
G	87.9	50.0	83.6	17.0	69.6	21.5	7.3	7.6	9.9	

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na^+ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTNYCH OSADÓW, mg/dm^3

osad Co(OH) ₂		metoda ciągła								
seria		stosunek przemawiania k=0:q								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 dzień po wytrąceniu										
przemawianie I-stopniowe										
A	12468.1	8357.1	6479.1	5238.3	4399.1	3699.9	3350.2	3001.7	2740.2	
B	12512.2	8478.1	6354.1	5249.2	4440.3	3716.7	3329.2	3018.1	2735.1	
C	12394.5	8524.6	6417.3	5219.3	4399.0	3724.8	3339.3	2998.1	2725.2	
D	12680.4	8378.3	6382.8	5221.5	4450.3	3699.9	3446.7	2996.9	2700.9	
E	12624.2	8360.9	6410.2	5278.2	4400.6	3810.1	3325.2	3115.2	2706.1	
F	12535.9	8419.8	6408.7	5241.1	4417.7	3730.3	3358.1	3026.0	2721.5	
G	116.0	76.7	46.6	24.3	25.5	45.9	50.5	50.5	17.4	
przemawianie II-stopniowe										
A	8313.6	3739.3	2127.9	1416.8	1032.2	809.6	672.9	574.3	508.5	
B	8389.5	3772.2	2153.0	1419.3	1039.8	814.7	673.0	571.8	506.0	
C	8526.1	3795.0	2168.2	1444.6	1052.5	819.7	670.5	569.3	528.8	
D	8576.7	3820.3	2178.3	1447.2	1070.2	834.9	683.1	584.4	543.9	
E	8323.7	3736.8	2137.9	1305.5	1037.3	812.1	670.5	569.3	506.0	
F	8425.9	3772.7	2153.1	1406.7	1046.4	818.2	674.0	573.8	519.6	
G	119.5	35.9	20.8	58.3	15.3	10.1	5.2	6.3	17.1	
przemawianie III-stopniowe										
A	6264.3	1778.6	832.4	506.0	354.2	306.1	291.0	265.7	260.6	
B	6494.5	1862.1	834.9	531.3	376.9	301.1	278.3	273.2	259.1	
C	6504.6	1900.0	850.1	538.9	387.1	321.3	290.9	278.3	265.7	
D	6299.7	1803.9	837.4	531.3	369.4	316.3	291.0	278.3	260.6	
E	6497.0	1897.5	852.6	531.3	379.5	328.9	291.0	278.3	265.7	
F	6412.0	1848.4	841.5	527.8	373.4	314.7	288.4	274.8	262.1	
G	119.4	55.0	9.2	12.6	12.5	11.3	5.7	5.5	3.4	
przemawianie IV-stopniowe										
A	5325.7	1037.3	508.5	331.4	278.3	253.0	247.9	240.4	235.3	
B	5300.4	1024.7	493.4	316.3	265.7	247.9	240.4	235.3	232.8	
C	5249.8	1017.1	442.8	303.6	265.7	245.4	237.2	235.3	232.8	
D	5313.0	1032.2	495.9	321.3	268.2	250.5	242.9	237.8	232.8	
E	5264.9	1024.7	490.8	311.2	260.5	247.9	240.4	235.3	232.8	
F	5290.8	1027.2	486.3	316.8	267.7	248.9	241.8	236.8	233.3	
G	32.2	7.9	25.2	10.5	6.5	2.9	4.0	2.3	1.1	
8 dzień po wytrąceniu										
przemawianie I-stopniowe										
A	12694.1	8575.1	6399.1	5198.0	4360.1	3795.9	3360.6	3000.9	2730.8	
B	12586.1	8432.3	6475.2	5236.6	4372.2	3816.1	3298.7	3081.3	2810.1	
C	12457.9	8526.1	6512.9	5312.2	4452.1	3800.9	3357.5	3121.4	2716.5	
D	12711.4	8357.1	6495.9	5278.3	4436.8	3768.1	3408.7	3016.9	2698.9	
E	12658.3	8469.2	6465.8	5265.2	4378.9	3790.4	3372.2	3227.6	2706.3	
F	12621.6	8472.0	6469.8	5258.1	4400.0	3794.3	3359.5	3089.6	2732.5	
G	103.4	84.2	43.5	43.2	41.5	17.5	39.6	91.2	45.0	
przemawianie II-stopniowe										
A	8621.8	3912.1	2232.1	1517.2	1121.9	900.7	695.4	586.1	515.4	
B	8532.5	3850.5	2316.9	1611.2	1094.6	902.7	700.1	564.1	508.5	
C	8536.5	3821.6	2298.9	1535.1	1020.2	865.1	685.8	571.3	506.2	
D	8691.1	3835.1	2169.1	1521.1	1211.7	813.6	672.2	576.9	500.9	
E	8596.1	3820.1	2199.0	1500.1	1130.5	810.1	690.1	528.1	499.9	
F	8595.2	3847.9	2243.2	1536.9	1115.8	858.4	688.7	565.3	506.2	
G	66.8	37.9	63.4	43.3	69.0	45.1	10.7	22.3	6.3	
przemawianie III-stopniowe										
A	6455.2	1936.1	872.2	524.9	406.3	336.8	301.9	285.3	260.1	
B	6532.2	1948.2	881.9	520.9	401.0	357.2	294.1	290.4	258.5	
C	6498.7	1896.0	864.3	536.2	396.1	362.3	312.1	300.8	262.5	
D	6520.1	1969.8	858.2	509.4	392.9	379.0	286.1	276.1	270.1	
E	6399.9	1972.1	850.3	535.9	413.1	320.9	275.3	260.5	250.2	
F	6493.2	1944.4	865.4	525.5	401.9	351.2	293.9	282.6	260.3	
G	69.4	31.0	12.2	11.2	8.1	22.7	14.2	15.2	7.2	
przemawianie IV-stopniowe										
A	5386.1	1211.8	452.1	328.2	278.0	242.4	238.2	236.1	233.1	
B	5294.1	1199.6	413.8	357.9	263.8	251.2	240.2	238.2	234.1	
C	5157.9	1132.6	409.2	338.4	258.9	248.7	245.2	243.9	235.1	
D	5237.5	1008.9	449.3	320.8	239.2	240.2	239.2	238.7	233.9	
E	5248.6	1221.1	460.8	309.2	264.6	249.2	239.9	238.2	233.5	
F	5264.9	1154.6	437.0	330.9	260.9	246.3	240.5	239.0	233.9	
G	83.7	88.5	23.8	18.5	14.0	4.9	2.7	2.9	0.8	

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na^+ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTYCH OSADÓW, mg/dm^3

osad Co(OH)_2		metoda ciągła								
seria		stosunek przemycania $k=0:0$								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
14 dzień po wytrąceniu										
przemycanie I-stopniowe										
A	12786.4	8521.5	6511.3	5318.3	4496.4	3838.7	3390.9	3128.6	2813.2	
B	12753.2	8592.1	6475.2	5296.1	4438.7	3896.7	3398.2	3165.6	2746.1	
C	12698.8	8545.2	6508.9	5345.1	4516.3	3828.4	3408.3	3027.7	2695.3	
D	12695.4	8538.2	6495.2	5268.4	4529.1	3951.1	3365.1	3035.6	2708.7	
E	12731.9	8563.9	6506.7	5251.2	4395.8	3946.2	3343.5	3029.2	2735.4	
Σ	12733.1	8572.2	6499.5	5295.8	4475.3	3892.2	3381.2	3077.1	2739.7	
σ	38.2	34.6	14.9	37.7	56.3	57.7	26.4	65.3	45.9	
przemycanie II-stopniowe										
A	8562.3	3827.5	2232.1	1430.4	1046.7	815.9	675.8	584.2	506.2	
B	8549.2	3830.7	2256.7	1475.2	1032.8	838.6	668.4	596.1	532.8	
C	8598.1	3810.9	2194.4	1410.2	996.8	851.3	701.1	574.5	521.4	
D	8574.7	3901.3	2096.9	1399.9	989.9	799.9	659.8	568.3	504.1	
E	8627.5	3794.9	2160.9	1426.1	1121.5	810.4	684.5	572.7	500.3	
Σ	8582.4	3833.0	2188.2	1428.4	1037.5	823.2	677.9	579.2	513.0	
σ	31.0	40.8	62.7	28.9	52.6	21.1	15.8	11.1	13.7	
przemycanie III-stopniowe										
A	6598.0	1936.2	863.5	532.3	394.2	326.2	286.8	272.9	263.1	
B	6613.4	1963.4	870.2	540.1	385.4	334.8	294.1	274.5	265.2	
C	6639.5	1995.2	858.7	536.2	403.2	343.2	300.2	286.7	271.3	
D	6548.1	1916.8	854.1	521.9	405.2	309.1	302.5	290.3	272.3	
E	6575.3	1922.7	798.5	510.8	386.4	352.1	291.3	268.1	260.1	
Σ	6594.9	1946.9	849.0	528.3	394.9	333.1	293.0	278.5	266.4	
σ	35.1	32.4	28.9	11.9	9.2	16.5	8.9	9.5	5.3	
przemycanie IV-stopniowe										
A	5384.2	1124.3	457.1	327.1	265.1	258.5	240.1	236.8	234.2	
B	5368.3	1206.3	468.2	336.1	259.2	242.6	238.1	236.2	233.9	
C	5274.3	1116.3	495.2	318.2	272.4	250.1	240.3	237.1	234.0	
D	5233.8	1029.9	500.1	306.9	274.4	251.2	241.1	237.3	234.0	
E	5432.1	1132.5	438.4	304.1	262.3	242.3	236.8	235.5	233.2	
Σ	5338.5	1121.9	471.8	318.5	266.5	248.9	239.3	236.6	233.9	
σ	81.9	62.7	25.9	13.5	6.8	6.7	1.8	0.7	0.4	
21 dzień po wytrąceniu										
przemycanie I-stopniowe										
A	12395.1	8477.9	6353.9	5219.1	4399.1	3699.0	3329.2	3020.3	2740.2	
B	12534.9	8378.3	6410.3	5278.2	4400.7	3725.1	3338.1	3025.9	2699.9	
C	12711.4	8526.1	6465.8	5266.2	4453.0	3790.5	3373.1	3050.1	2731.9	
D	12785.9	8545.2	6507.1	5294.8	4475.1	3892.1	3365.3	3028.6	2735.4	
E	12731.8	8538.2	6507.1	5251.2	4437.0	3828.3	3365.1	3035.6	2694.6	
Σ	12631.8	8493.1	6448.8	5261.9	4433.0	3787.0	3354.2	3032.1	2720.4	
σ	162.4	69.4	66.3	28.8	33.1	78.0	19.3	11.5	21.4	
przemycanie II-stopniowe										
A	8389.6	3772.3	2167.9	1416.7	1038.1	809.6	672.7	569.3	508.4	
B	8324.7	3737.2	2179.3	1448.1	1047.1	834.9	683.1	573.8	506.0	
C	8694.7	3820.3	2198.9	1535.8	1020.4	810.3	690.8	528.3	515.3	
D	8574.7	3809.7	2096.8	1427.0	1121.0	815.9	668.5	567.9	500.4	
E	8562.5	3795.3	2186.9	1398.6	989.9	851.2	700.9	568.5	506.2	
Σ	8509.2	3787.0	2166.0	1445.2	1043.3	824.4	683.2	561.6	507.3	
σ	149.9	33.1	40.3	53.7	48.6	18.2	13.2	18.7	5.4	
przemycanie III-stopniowe										
A	6298.9	1862.1	837.5	506.1	387.1	301.1	290.9	273.2	265.6	
B	6497.1	1803.8	834.9	531.2	379.4	328.9	288.4	274.7	260.3	
C	6398.6	1968.9	850.3	535.7	400.9	361.0	312.0	300.7	271.0	
D	6547.9	1922.8	858.7	510.7	394.5	309.2	293.2	286.7	272.3	
E	6595.1	1963.6	797.9	540.1	384.9	333.0	294.2	268.1	272.3	
Σ	6467.5	1904.2	835.9	524.8	389.4	326.6	295.7	280.7	268.3	
σ	119.2	70.6	23.3	15.3	8.4	23.4	9.4	13.1	5.3	
przemycanie IV-stopniowe										
A	5313.1	1024.6	493.3	303.6	265.6	247.9	240.4	235.2	235.1	
B	5291.1	1032.3	495.8	311.3	279.1	249.0	247.9	235.1	232.7	
C	5295.1	1198.7	460.8	320.8	265.1	240.2	239.3	238.2	233.7	
D	5432.1	1125.1	500.3	318.2	274.4	258.4	241.2	237.3	233.6	
E	5385.1	1116.3	456.9	304.2	265.2	242.3	238.1	236.8	233.5	
Σ	5343.3	1099.4	481.4	311.6	259.9	247.6	241.4	236.5	233.7	
σ	62.4	72.3	20.8	7.9	6.5	7.1	3.8	1.3	0.9	

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na^+ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTYCH OSADÓW. mg/dm^3

osad $\text{Cr}(\text{OH})_3$	metoda periodyczna								
seria	stosunek przemywania $k=0:0$								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 dzień po wytrąceniu									
przemywanie I-stopniowe									
A	10091.7	6831.0	5112.5	4205.9	3542.0	3076.5	2722.3	2449.0	2226.4
B	10215.1	6881.6	5217.9	4230.2	3558.2	3085.5	2732.4	2453.1	2226.4
C	9895.3	6776.4	5062.0	4181.6	3513.7	3058.3	2657.5	2430.8	2183.9
D	10233.3	6903.9	5230.0	4242.3	3574.4	3098.7	2738.5	2457.1	2262.8
E	9877.1	6760.2	5058.0	4157.4	3501.5	3054.2	2661.6	2428.8	2175.8
Σ	10062.5	6830.6	5136.1	4205.5	3538.0	3074.9	2702.5	2443.8	2215.1
σ	170.0	63.0	83.1	31.6	30.3	18.8	39.6	13.1	35.5
przemywanie II-stopniowe									
A	8978.5	5082.3	3254.6	2384.3	1758.9	1404.7	1165.8	961.4	811.6
B	9103.9	5221.9	3396.3	2434.9	1823.6	1445.1	1200.2	1007.9	870.3
C	9128.2	5244.2	3442.8	2461.2	1860.1	1487.6	1236.7	1034.3	890.6
D	9128.2	5242.2	3440.8	2459.2	1860.1	1483.6	1234.6	1032.2	888.5
E	9120.1	5240.1	3440.8	2455.1	1858.0	1481.5	1224.5	1032.2	888.5
Σ	9091.8	5206.1	3395.1	2438.9	1832.1	1460.5	1212.4	1013.6	869.9
σ	64.1	69.8	80.9	32.3	43.8	35.6	29.8	31.1	33.6
przemywanie III-stopniowe									
A	8662.7	4543.9	2722.3	1801.4	1273.1	963.4	765.1	635.5	544.5
B	8723.4	4556.0	2744.5	1815.5	1279.2	967.5	771.1	639.6	548.5
C	8494.7	4369.8	2556.3	1615.2	1182.0	825.8	708.4	625.4	518.1
D	8650.6	4519.6	2700.0	1777.1	1240.7	949.3	738.8	607.2	508.0
E	8632.4	4513.5	2691.9	1760.9	1234.6	937.1	728.6	629.5	506.0
Σ	8632.8	4500.6	2683.0	1754.0	1241.9	928.6	742.4	627.4	525.0
σ	84.4	75.1	73.7	80.4	38.8	58.7	26.0	12.6	20.2
przemywanie IV-stopniowe									
A	8253.9	4011.6	2181.9	1317.6	991.8	728.6	566.7	475.6	408.9
B	8349.0	4137.1	2228.4	1473.5	1012.0	738.8	576.9	483.7	425.0
C	8533.2	4272.7	2430.8	1588.8	1072.7	799.5	595.1	495.9	431.1
D	8419.8	4181.6	2358.0	1475.5	1012.0	738.8	576.8	485.8	425.0
E	8430.0	4185.6	2366.1	1487.6	1016.1	742.8	580.9	477.7	410.9
Σ	8397.2	4157.7	2313.0	1468.6	1020.9	749.7	579.3	483.7	420.2
σ	103.6	95.3	103.8	97.1	30.5	28.3	10.3	8.0	9.7
8 dzień po wytrąceniu									
przemywanie I-stopniowe									
A	9877.2	6776.4	5058.0	4181.6	3513.7	3054.2	2722.3	2428.8	2183.9
B	9895.4	6881.7	5230.1	4205.5	3501.5	3074.9	2657.6	2457.3	2175.8
C	10216.2	6903.9	5058.0	4181.6	3537.9	3058.3	2662.1	2443.8	2216.0
D	10091.8	6830.6	5136.5	4157.4	3542.2	3076.5	2702.5	2453.2	2226.4
E	10234.1	6831.0	5112.7	4205.5	3515.1	3075.1	2733.0	2444.1	2250.5
Σ	10062.9	6844.7	5119.1	4188.3	3522.1	3067.8	2695.5	2445.4	2210.5
σ	170.4	49.8	70.9	16.7	17.3	10.7	34.4	11.0	30.8
przemywanie II-stopniowe									
A	9091.9	5245.1	3440.8	2438.9	1860.0	1487.6	1203.0	1007.0	890.6
B	9130.0	5242.2	3254.6	2461.2	1860.1	1405.1	1236.6	1034.3	888.5
C	9128.3	5240.2	3440.8	2455.2	1824.1	1460.5	1212.4	1013.6	869.9
D	9105.3	5083.2	3395.1	2385.0	1759.1	1480.1	1236.7	1013.6	811.6
E	8978.5	5221.9	3442.9	2434.9	1858.1	1445.2	1165.8	1007.9	869.5
Σ	9086.8	5206.5	3394.8	2435.0	1832.3	1455.7	1210.9	1015.3	869.8
σ	62.6	69.5	80.9	30.0	43.7	32.8	29.3	11.1	33.6
przemywanie III-stopniowe									
A	8632.8	4369.9	2682.2	1802.3	1272.9	963.5	740.5	629.5	518.2
B	8494.7	4513.5	2683.0	1777.1	1240.7	937.2	709.1	625.4	525.1
C	8662.9	4501.1	2556.3	1815.6	1240.7	966.9	771.1	627.5	525.0
D	8631.8	4500.6	2722.3	1754.4	1232.5	967.5	729.6	635.5	548.5
E	8724.0	4556.1	2700.1	1754.4	1241.9	930.5	765.1	627.4	508.1
Σ	8629.2	4488.2	2668.8	1780.8	1245.7	953.1	742.9	629.1	525.0
σ	84.0	69.9	65.0	27.8	15.6	17.8	25.7	3.9	14.9
przemywanie IV-stopniowe									
A	8396.5	4272.7	2180.9	1468.6	990.2	749.7	578.1	474.9	408.8
B	8533.2	4185.6	2357.9	1588.8	1013.0	799.5	579.2	495.9	420.1
C	8349.1	4157.7	2313.1	1317.6	1065.6	742.8	576.8	477.7	426.2
D	8419.8	4011.6	2358.0	1475.7	992.4	727.9	566.7	483.7	410.9
E	8397.2	4137.1	2228.1	1467.6	1020.9	738.8	576.8	480.1	420.2
Σ	8419.2	4152.9	2297.8	1463.7	1016.4	751.7	575.5	482.5	417.2
σ	68.8	94.4	79.6	96.4	30.5	27.8	5.0	8.2	7.2

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na^+ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTYCH OSADÓW, mg/dm^3

osad $\text{Cr}(\text{OH})_3$		metoda periodyczna								
seria		stosunek przemycania $k=0:0$								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
14 dzień po wytrąceniu										
przemycanie I-stopniowe										
A	9876.9	6876.1	5060.1	4210.3	3520.2	3065.2	2696.1	2445.3	2215.6	
B	10233.8	6903.9	5160.3	4206.1	3502.4	3067.7	2721.3	2428.9	2157.9	
C	10234.2	6830.2	5115.5	4193.8	3548.2	3058.4	2660.1	2448.6	2216.1	
D	9896.5	6844.8	5111.3	4188.5	3515.1	3054.1	2733.0	2457.3	2250.5	
E	9916.8	6783.2	5078.5	4181.6	3538.2	3078.1	2718.9	2436.4	2176.1	
F	10025.6	6847.6	5105.1	4196.1	3524.8	3064.7	2705.9	2443.3	2203.2	
G	187.1	45.9	38.5	12.0	18.3	9.2	28.9	11.0	36.6	
przemycanie II-stopniowe										
A	9090.9	5220.9	3441.2	2461.2	1832.2	1455.6	1210.9	1015.5	890.4	
B	9145.2	5210.0	3391.8	2434.9	1860.1	1407.1	1236.6	1006.9	885.5	
C	8979.6	5076.1	3440.9	2434.9	1824.2	1486.2	1167.8	1013.6	813.2	
D	9085.4	5198.0	3254.6	2461.2	1764.1	1460.5	1212.8	1010.0	846.2	
E	9126.3	5239.4	3391.8	2438.9	1789.0	1487.6	1194.6	1045.9	851.0	
F	9085.5	5188.9	3384.1	2446.2	1813.9	1459.4	1204.5	1018.6	857.3	
G	64.2	64.9	76.4	13.8	37.7	32.7	25.4	15.7	31.6	
przemycanie III-stopniowe										
A	8634.7	4453.2	2745.2	1800.8	1270.1	960.4	764.9	627.5	525.1	
B	8491.8	4545.9	2678.6	1624.2	1278.2	943.2	772.1	630.2	518.1	
C	8725.2	4518.8	2684.1	1738.2	1236.3	929.9	708.0	639.0	508.1	
D	8658.6	4536.9	2683.1	1752.3	1241.2	953.2	729.4	627.0	507.8	
E	8632.9	4508.1	2721.4	1754.4	1194.2	939.0	727.0	631.2	540.1	
F	8628.6	4512.6	2702.5	1734.0	1244.0	925.1	740.3	631.0	519.8	
G	85.1	36.4	29.4	65.7	33.2	49.5	27.2	4.8	13.5	
przemycanie IV-stopniowe										
A	8396.2	4280.0	2180.7	1396.1	999.9	726.5	560.6	470.1	409.1	
B	8540.1	4179.2	2357.9	1470.9	1081.2	735.8	572.9	481.2	410.2	
C	8345.3	4157.7	2365.0	1469.5	1011.2	795.6	579.3	470.0	420.2	
D	8419.8	4270.9	2315.1	1491.1	1015.4	742.8	595.1	485.1	420.1	
E	8390.0	4136.5	2196.1	1400.0	1020.8	731.0	581.1	475.1	425.0	
F	8418.3	4204.9	2293.0	1445.5	1025.7	746.3	577.8	476.3	416.9	
G	73.2	66.3	88.6	44.2	32.0	28.2	12.6	6.7	6.9	
21 dzień po wytrąceniu										
przemycanie I-stopniowe										
A	10062.5	6775.5	5115.6	4167.4	3540.2	3075.8	2724.2	2447.6	2215.1	
B	9895.3	6830.6	5060.9	4242.3	3571.3	3053.2	2736.1	2453.1	2226.4	
C	10233.1	6901.0	5136.2	4230.8	3513.0	3074.9	2702.4	2457.8	2179.2	
D	9886.2	6760.0	5098.1	4205.5	3547.2	3049.5	2730.2	2443.9	2162.8	
E	9899.4	6798.3	5228.5	4174.2	3537.9	3074.8	2702.0	2447.3	2219.3	
F	9995.3	6813.1	5127.9	4204.0	3541.9	3065.6	2719.0	2449.9	2200.6	
G	151.9	55.9	62.7	33.2	20.9	13.1	15.9	5.5	27.9	
przemycanie II-stopniowe										
A	9130.2	5226.3	3438.2	2380.1	1859.4	1483.7	1166.2	969.4	810.1	
B	9129.1	5081.0	3395.9	2451.2	1759.8	1481.2	1201.3	1012.5	860.5	
C	8977.0	5243.8	3441.3	2387.1	1842.4	1459.2	1225.6	989.7	885.3	
D	8998.9	5165.7	3393.2	2436.9	1832.2	1445.6	1213.2	996.3	869.1	
E	9090.3	5203.3	3221.2	2457.3	1860.2	1438.1	1169.7	1009.2	832.4	
F	9064.9	5184.0	3378.0	2422.5	1832.8	1461.6	1195.2	995.2	951.5	
G	72.4	64.6	90.5	36.4	37.1	20.5	26.3	17.1	30.0	
przemycanie III-stopniowe										
A	8562.1	4545.9	2714.7	1803.4	1190.5	963.4	759.7	636.8	545.2	
B	8627.2	4557.1	2722.1	1620.1	1273.5	985.2	735.4	625.4	520.2	
C	8665.3	4365.7	2561.1	1765.2	1238.2	894.1	708.9	608.1	507.9	
D	8498.5	4517.9	2562.1	1730.2	1235.2	826.1	729.0	620.4	506.2	
E	8579.2	4513.7	2617.8	1745.5	1241.9	928.6	740.7	627.5	528.1	
F	8586.5	4500.1	2635.6	1732.9	1235.9	915.5	734.7	623.6	521.5	
G	63.8	77.3	79.1	68.7	29.7	57.8	18.4	10.5	16.0	
przemycanie IV-stopniowe										
A	8250.9	4012.2	2180.9	1316.5	991.0	730.5	569.1	480.2	410.1	
B	8350.2	4136.2	2230.4	1408.6	1011.7	738.6	595.3	476.2	421.8	
C	8420.8	4270.7	2428.2	1395.0	1049.1	791.2	571.2	484.2	408.2	
D	8427.9	4179.7	2350.5	1406.2	1071.8	784.2	580.1	480.0	410.2	
E	8395.2	4157.8	2315.6	1489.2	1007.5	771.4	545.3	465.1	412.4	
F	8369.0	4151.3	2301.1	1403.1	1030.0	763.2	572.0	477.1	412.5	
G	72.7	93.1	97.8	61.3	37.3	27.2	18.3	7.3	5.4	

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na^+ W WODZIE NACOSADOWEJ PRZEMYTYCH OSADÓW, mg/dm^3

osad Cr(OH) ₃		metoda ciągła								
seria	stosunek przemycania k=9:q									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1 dzień po wytrąceniu										
przemycanie I-stopniowe										
A	10091.6	6831.0	5112.5	4205.9	3542.1	3076.5	2722.3	2449.1	2226.4	
B	10215.2	6881.7	5217.9	4230.2	3559.2	3086.6	2732.4	2453.1	2226.4	
C	9895.4	6776.4	5062.1	4191.6	3513.5	3052.3	2657.5	2430.9	2193.9	
D	10233.4	6903.9	5230.1	4242.4	3574.4	3098.8	2739.5	2457.2	2262.9	
E	9877.2	6760.2	5058.0	4167.5	3501.5	3054.2	2661.6	2429.8	2175.8	
Σ	10062.6	6830.6	5136.1	4205.5	3538.0	3074.9	2702.5	2443.8	2215.1	
σ	170.0	63.0	83.1	31.5	30.3	19.8	39.5	13.1	35.5	
przemycanie II-stopniowe										
A	6709.6	2906.5	1609.1	1024.1	805.5	629.5	536.4	473.6	445.3	
B	6905.9	3096.7	1783.1	1216.4	880.4	704.4	589.0	506.0	447.3	
C	6918.0	3100.8	1785.2	1224.5	892.5	710.4	593.0	508.0	453.4	
D	6861.4	3031.9	1750.8	1121.3	858.2	669.9	554.6	487.8	447.3	
E	6912.0	3100.8	1783.1	1224.5	892.5	706.4	591.0	506.0	447.3	
Σ	6861.4	3047.3	1742.3	1162.2	861.8	684.1	572.8	496.3	448.1	
σ	87.7	84.0	75.8	88.7	33.1	34.6	25.8	15.1	3.1	
przemycanie III-stopniowe										
A	5238.4	1560.2	730.2	460.2	365.2	315.2	286.8	263.1	256.3	
B	5634.2	1565.2	764.2	468.1	372.9	324.1	292.5	265.9	258.4	
C	5196.1	1531.1	761.2	438.0	345.1	311.0	271.2	264.3	257.2	
D	5219.0	1535.5	729.1	441.0	333.9	309.4	265.1	261.2	252.2	
E	5311.5	1579.1	774.2	472.2	378.1	330.2	285.7	263.1	252.3	
Σ	5319.8	1554.2	751.8	455.9	359.0	318.0	280.3	263.5	255.3	
σ	181.0	20.4	20.8	15.6	18.8	8.9	11.6	1.7	2.9	
przemycanie IV-stopniowe										
A	4224.1	870.3	382.5	283.4	248.9	242.9	236.8	234.8	232.8	
B	4046.0	793.3	364.3	271.2	246.9	240.9	234.8	232.8	232.8	
C	4286.8	878.4	404.8	291.5	251.0	244.9	238.8	236.8	234.8	
D	4209.9	866.3	378.5	281.3	246.9	242.9	236.8	234.8	234.8	
E	4207.9	864.2	374.4	279.3	244.9	242.9	236.8	234.8	232.8	
Σ	4194.9	852.5	380.9	281.3	247.7	242.9	236.8	234.8	233.6	
σ	89.3	39.1	15.0	7.3	2.3	1.4	1.4	1.4	1.1	
8 dzień po wytrąceniu										
przemycanie I-stopniowe										
A	10063.1	6831.1	5062.1	4206.1	3538.1	3075.1	2738.5	2442.9	2193.9	
B	10092.1	6830.7	5136.2	4242.3	3513.7	3074.9	2721.9	2443.8	2215.1	
C	9895.4	6875.9	5112.6	4205.5	3538.0	3076.5	2661.7	2431.1	2226.0	
D	9877.2	6903.9	5062.1	4181.7	3541.9	3086.7	2702.5	2461.3	2234.4	
E	10215.1	6862.1	5135.6	4230.5	3556.2	3053.5	2654.2	2435.1	2165.7	
Σ	10028.6	6864.7	5101.7	4213.2	3538.0	3073.3	2695.8	2442.6	2203.4	
σ	142.0	32.6	37.4	23.7	15.9	12.1	36.9	11.6	27.3	
przemycanie II-stopniowe										
A	6861.4	3047.4	1750.8	1216.5	860.9	682.1	572.8	495.1	448.1	
B	6918.1	2906.5	1783.2	1122.5	805.6	684.1	593.1	496.3	445.3	
C	6861.4	3032.2	1742.3	1162.2	874.4	629.3	588.9	473.5	447.3	
D	6710.1	3101.2	1783.1	1024.1	882.5	708.2	536.4	501.1	445.3	
E	6905.9	3046.9	1764.3	1162.1	861.5	706.4	572.6	507.1	453.4	
Σ	6851.4	3026.8	1764.7	1137.5	857.0	682.0	572.8	494.6	447.9	
σ	83.0	72.2	18.5	71.7	30.1	31.9	22.3	12.7	3.3	
przemycanie III-stopniowe										
A	5241.2	1564.1	737.1	465.9	363.2	318.1	283.1	265.2	254.7	
B	5592.4	1534.1	765.1	433.0	375.9	320.3	294.8	269.3	249.9	
C	5315.2	1559.0	771.1	449.3	339.1	320.0	296.2	270.1	250.0	
D	5421.3	1548.1	741.2	450.2	378.1	330.2	288.4	263.2	250.4	
E	5283.1	1539.5	759.1	458.3	345.9	328.7	287.4	260.4	248.4	
Σ	5370.6	1549.0	754.7	451.3	360.4	323.5	290.0	265.4	250.7	
σ	140.7	12.7	14.9	12.3	17.5	5.6	5.4	3.9	2.4	
przemycanie IV-stopniowe										
A	4190.8	870.4	380.9	281.4	246.9	244.9	238.8	234.8	233.2	
B	4046.8	852.5	364.3	283.4	251.0	242.8	236.8	232.7	234.8	
C	4223.1	783.3	403.3	291.5	247.7	242.9	236.8	231.9	232.8	
D	4207.0	865.1	372.8	278.1	250.1	243.2	235.2	232.4	232.9	
E	4187.4	863.2	374.8	290.1	248.1	242.2	234.3	233.0	233.2	
Σ	4171.0	846.9	379.2	284.9	248.8	243.2	236.4	233.0	233.4	
σ	70.9	36.1	14.7	5.7	1.7	1.0	1.7	1.1	0.8	

Tablica 9.1. STĘŻENIE JONÓW Na⁺ W WODZIE NADOSADOWEJ PRZEMYTYCH OSADÓW. mg/dm³

osad Cr(OH) ₃		metoda ciągła								
seria		stosunek przemycania k=0:q								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
14 dzień po wytrąceniu										
przemycanie I-stopniowe										
A	10076.1	6830.9	5135.1	4206.1	3574.4	3076.1	2720.8	2430.3	2238.1	
B	10235.1	6903.9	5218.0	4205.5	3515.9	3057.2	2656.9	2430.9	2215.1	
C	9796.1	6830.6	5236.3	4181.6	3500.9	3054.3	2680.1	2441.2	2225.3	
D	9812.0	6760.3	5217.9	4228.9	3536.2	3075.1	2702.5	2458.2	2164.9	
E	10062.5	6830.6	5110.9	4157.8	3540.2	3038.1	2684.2	2445.9	2172.9	
F	9796.4	6831.3	5163.6	4176.0	3533.5	3057.6	2680.9	2440.9	2203.5	
G	188.3	50.8	56.5	27.1	27.8	16.6	26.9	10.9	32.7	
przemycanie II-stopniowe										
A	6916.1	3032.2	1667.9	1025.2	872.1	630.5	535.8	472.8	440.1	
B	6836.3	3026.2	1780.2	1126.4	874.2	698.1	591.1	501.0	448.4	
C	6910.3	2918.2	1785.1	1163.2	832.1	684.3	591.1	496.1	448.0	
D	6899.2	3045.1	1743.2	1162.2	895.0	720.8	572.8	485.7	448.3	
E	6815.3	2994.3	1623.2	1226.2	860.8	705.1	530.2	499.2	443.9	
F	6875.8	3003.6	1708.3	1140.6	852.8	687.9	564.2	491.0	445.7	
G	46.8	51.3	85.5	73.9	34.6	34.6	29.5	11.8	3.7	
przemycanie III-stopniowe										
A	5194.8	1569.9	729.2	465.3	375.9	326.1	294.2	265.1	256.2	
B	5276.4	1548.2	735.4	470.1	378.2	321.2	290.3	265.8	253.8	
C	5341.2	1539.1	746.3	472.3	354.2	326.2	270.2	266.7	253.9	
D	5246.1	1547.1	750.2	449.2	369.3	331.3	280.3	259.4	252.1	
E	5595.3	1570.4	731.3	451.3	352.2	318.9	276.4	257.9	252.7	
F	5330.8	1554.9	738.5	461.6	366.0	324.7	280.3	263.0	253.7	
G	157.1	14.3	9.3	10.7	12.1	4.8	7.6	4.0	1.6	
przemycanie IV-stopniowe										
A	4190.9	870.3	365.1	283.5	245.2	240.3	235.2	234.8	232.0	
B	4278.6	782.2	380.9	291.5	246.2	242.4	236.8	232.7	232.7	
C	4045.9	872.1	405.1	279.3	250.1	245.1	238.2	232.7	232.9	
D	4210.1	862.1	372.2	281.3	245.0	244.8	234.2	236.8	231.8	
E	4223.3	850.3	366.2	282.4	247.7	243.2	234.2	234.8	232.9	
F	4189.8	847.4	377.9	283.6	246.8	243.2	235.7	234.4	232.4	
G	86.9	37.5	16.4	4.7	2.1	2.0	1.7	1.7	0.5	
21 dzień po wytrąceniu										
przemycanie I-stopniowe										
A	10030.5	6831.1	5027.3	4217.0	3545.9	3078.2	2702.5	2462.2	2180.2	
B	9896.4	6836.2	5036.2	4198.9	3540.1	3081.2	2655.1	2435.2	2224.4	
C	9875.4	6774.1	5125.9	4208.1	3539.0	3079.2	2695.7	2443.5	2170.5	
D	9879.5	6879.5	5113.5	4199.1	3541.2	3058.1	2710.0	2438.2	2156.9	
E	10042.5	6843.2	5094.2	4240.1	3550.0	3060.8	2708.4	2430.2	2160.6	
F	9944.9	6832.8	5079.4	4212.6	3547.0	3071.5	2694.3	2441.9	2179.5	
G	84.1	37.9	45.1	17.1	8.6	11.1	22.6	12.4	27.2	
przemycanie II-stopniowe										
A	6711.6	2932.8	1609.1	1040.3	831.9	667.9	566.7	485.8	441.2	
B	6841.1	3013.7	1712.3	1082.8	864.2	684.1	578.9	495.9	449.3	
C	6901.8	3072.4	1760.9	1173.9	882.5	706.4	597.1	508.0	461.5	
D	6918.0	3086.6	1771.0	1186.1	892.6	714.5	603.2	518.1	467.5	
E	6893.7	3076.5	1760.9	1194.2	870.3	698.3	580.9	506.0	451.4	
F	6853.2	3036.4	1722.8	1135.5	868.3	694.2	585.4	502.8	454.2	
G	84.3	64.6	67.6	69.5	23.1	18.5	14.7	12.3	10.4	
przemycanie III-stopniowe										
A	5240.2	1538.9	738.1	450.3	360.3	320.8	290.9	265.2	250.7	
B	5280.1	1560.5	750.2	465.1	339.8	318.9	283.2	269.2	248.7	
C	5370.5	1554.8	743.2	458.1	375.6	326.5	287.5	274.2	249.2	
D	5590.3	1549.2	750.6	460.9	348.1	328.2	289.8	260.4	252.8	
E	5421.0	1542.3	737.0	453.0	360.1	323.3	282.6	261.5	251.7	
F	5380.4	1549.1	745.8	457.5	356.8	323.5	286.8	266.1	250.6	
G	137.4	8.8	9.7	6.0	13.6	3.9	3.8	5.7	1.7	
przemycanie IV-stopniowe										
A	4187.5	869.1	390.9	283.2	250.9	242.8	239.7	233.1	231.8	
B	4225.2	872.5	385.9	291.3	247.7	242.0	236.8	232.2	231.9	
C	4191.0	850.3	400.6	290.3	248.1	242.4	235.2	232.7	231.9	
D	4098.2	799.9	401.3	275.2	249.4	243.0	236.4	232.1	230.7	
E	4078.4	834.2	384.1	283.3	247.7	242.7	239.1	232.6	230.4	
F	4156.1	845.2	392.6	282.7	248.8	242.6	237.0	232.5	231.3	
G	64.0	29.6	8.1	5.4	1.4	0.4	1.4	0.4	0.7	

Tablica 9.2. Wpływ warunków przemylwania na stężenie jonów Na^+ w osadzie $\text{Fe}/\text{OH}/3$

stopień przemys- owania	metoda przemys- owania P-periód. C-ciągła	temperatura osadu [°C]	stężenie jonów Na ⁺ w osadzie Fe/OH/3 , mg/g s.m.o.									
			stosunek przemysowania k = Q : q									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	
I	P	90 80 70	71,6 39,1 28,2	48,4 26,4 19,1	37,2 20,3 14,7	30,1 16,4 11,9	25,8 14,1 10,2	22,5 12,3 8,9	19,7 10,7 7,8	17,9 9,8 7,1	16,3 8,9 6,4	
	C	90 80 70	71,6 39,1 28,2	48,4 26,4 19,1	37,2 20,3 14,7	30,1 16,4 11,9	25,8 14,1 10,2	22,5 12,3 8,9	19,7 10,7 7,8	17,9 9,8 7,1	16,3 8,9 6,4	
	P	90 80 70	63,6 34,7 25,1	37,3 20,4 14,7	25,0 13,6 9,9	17,6 9,6 7,0	13,8 7,5 5,4	11,1 6,1 4,4	9,2 5,0 3,6	7,6 4,1 3,0	6,9 3,8 2,7	
II	C	90 80 70	49,7 27,1 19,6	22,7 12,4 9,0	13,4 7,3 5,3	9,2 5,0 3,6	7,1 3,9 2,8	5,8 3,3 2,3	4,9 2,7 2,0	4,4 2,4 1,7	4,1 2,2 1,6	
	P	90 80 70	61,7 33,7 24,3	32,3 17,6 12,7	20,0 10,9 7,9	13,4 7,4 5,3	10,0 5,4 3,9	7,7 4,2 3,0	6,3 3,4 2,5	5,3 2,9 2,1	4,7 2,6 1,9	
	C	90 80 70	37,8 20,6 14,9	11,9 6,5 4,7	6,0 3,3 2,5	4,1 2,3 1,6	3,4 1,9 1,3	3,1 1,7 1,2	2,9 1,6 1,1	2,7 1,5 1,1	2,7 1,5 1,1	
IV	P	90 80 70	60,4 32,9 23,8	30,1 16,5 11,9	17,5 9,5 6,9	11,3 6,2 4,5	7,0 4,4 3,2	6,1 3,3 2,4	5,0 2,7 2,0	4,2 2,3 1,7	3,7 2,0 1,5	
	C	90 80 70	30,8 16,8 12,2	6,8 3,7 2,7	3,7 2,0 1,4	2,9 1,6 1,2	2,7 1,5 1,1	2,6 1,4 1,0	2,6 1,4 1,0	2,5 1,4 0,9	2,5 1,4 0,9	

Tablica 9.3. Wpływ warunków przemylwania na stężenie jonów Na⁺ w osadzie Co/OH/2

stopień przemyl- wania	metoda przemyl- wania I-period. C-ciągła	ng Na ⁺ w 100 ml osadu	stężenie jonów Na ⁺ w osadzie Co/OH/2 , mg/g s.m.o.								
			stosunek przemylwania k = Q : q								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	P	90	136,9	92,4	69,9	58,2	48,0	41,4	36,6	32,8	29,7
		80	74,7	50,4	38,2	31,8	26,2	22,6	20,0	17,9	16,2
		70	54,0	36,4	27,6	23,0	18,9	16,3	14,4	12,9	11,7
	C	90	136,9	92,4	69,9	58,2	48,0	41,4	36,6	32,8	29,7
		80	74,7	50,4	38,2	31,8	26,2	22,6	20,0	17,9	16,2
		70	54,0	36,4	27,6	23,0	18,9	16,3	14,4	12,9	11,7
II	P	90	122,5	69,9	45,7	32,7	24,8	19,6	16,0	13,4	11,5
		80	66,9	38,1	25,0	17,9	13,5	10,7	8,7	7,3	6,3
		70	48,3	27,6	18,0	12,9	9,8	7,7	6,3	5,3	4,6
	C	90	93,7	41,9	24,4	16,8	12,2	9,4	7,5	6,2	5,5
		80	51,1	22,9	13,3	9,1	6,6	5,1	4,1	3,4	3,0
		70	36,9	16,5	9,6	6,6	4,8	3,7	3,0	2,4	2,2
III	P	90	116,3	60,9	36,2	24,0	16,9	12,5	9,8	8,0	6,8
		80	63,5	33,2	19,8	13,1	9,2	6,8	5,4	4,4	3,7
		70	45,9	24,0	14,3	9,5	6,7	4,9	3,9	3,2	2,7
	C	90	71,4	21,2	9,4	5,7	4,4	3,8	3,2	3,1	2,8
		80	38,9	11,6	5,2	3,1	2,4	2,1	1,7	1,7	1,6
		70	28,1	8,4	3,7	2,2	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1
IV	P	90	113,3	56,2	31,1	19,5	12,2	9,5	6,9	5,9	5,0
		80	61,8	30,7	17,0	10,6	6,6	5,2	3,8	3,2	2,7
		70	44,7	22,2	12,3	7,7	4,8	3,7	2,7	2,3	2,0
	C	90	57,4	12,4	4,8	3,6	2,8	2,7	2,6	2,6	2,6
		80	31,3	6,8	2,5	2,0	1,6	1,5	1,4	1,4	1,4
		70	22,6	4,9	1,9	1,4	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0

Tablica 9.4. Wpływ warunków przemylwania na stężenie jonów Na⁺ w osadzie Cr/OH/3

stopień przemyl- wania	metoda przemyl- wania P-period. C-ciągła	temperatura °C	stężenie jonów Na ⁺ w osadzie Cr/OH/3 , mg/g s.m.o.								
			stosunek przemylwania k = Q : q								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	P	90	109,7	74,5	56,0	45,8	38,6	33,5	29,5	26,6	24,1
		80	59,9	40,6	30,6	25,0	21,0	18,3	16,1	14,5	13,2
		70	43,2	29,4	22,1	18,1	15,2	13,2	11,6	10,5	9,5
II	C	90	109,7	74,5	56,0	45,8	38,6	33,5	29,5	26,6	24,1
		80	59,9	40,6	30,6	25,0	21,0	18,3	16,1	14,5	13,2
		70	43,2	29,4	22,1	18,1	15,2	13,2	11,6	10,5	9,5
III	P	90	99,1	56,7	37,0	26,6	20,0	15,9	13,2	11,0	9,5
		80	54,1	31,0	20,2	14,5	10,9	8,7	7,2	6,0	5,2
		70	39,1	22,4	14,6	10,5	7,9	6,3	5,2	4,4	3,7
IV	C	90	74,8	33,2	19,0	12,7	9,4	7,5	6,2	5,4	4,9
		80	40,8	18,1	10,4	6,9	5,1	4,1	3,4	3,0	2,7
		70	29,5	13,1	7,5	5,0	3,7	2,9	2,5	2,1	1,9
V	P	90	94,1	49,1	29,2	19,1	13,5	10,1	8,1	6,8	5,7
		80	51,4	26,8	16,0	10,4	7,4	5,5	4,4	3,7	3,1
		70	37,1	19,4	11,5	7,5	5,3	4,0	3,2	2,7	2,3
VI	C	90	58,0	16,9	8,2	5,0	3,9	3,5	3,1	2,9	2,8
		80	31,7	9,2	4,5	2,7	2,2	1,9	1,7	1,6	1,5
		70	22,9	6,7	3,2	2,0	1,5	1,4	1,2	1,1	1,1
VII	P	90	58,0	45,3	25,2	16,0	11,1	8,1	6,3	5,3	4,6
		80	50,0	24,7	13,8	8,7	6,1	4,5	3,4	2,9	2,5
		70	36,1	17,9	9,9	6,3	4,4	3,2	2,5	2,1	1,8
VIII	C	90	45,7	9,3	4,2	3,1	2,7	2,6	2,6	2,6	2,6
		80	25,0	5,1	2,3	1,7	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4
		70	18,0	3,7	1,6	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0

Tablica 9.5. Wartości sumy $M = \sum_{n=1}^4 \sum_{k=1}^9 \frac{(z(k,n) - f(k,n))^2}{\sigma_{k,n}^2}$
 /wg. wzoru 9.16./

Osad	Metoda P-period. C-ciągła	Czas starzenia się osadu, dni					
		1	8	14	21	30	50
Fe/OH/3	P	23,71	29,43	29,37	28,60	-	31,04
	C	11,01	7,90	14,33	13,70	-	9,74
Co/OH/2	P	9,55	17,86	13,36	4,19	-	-
	C	10,65	14,10	8,22	7,75	-	-
Cr/OH/3	P	5,16	8,61	10,55	18,89	30,88	-
	C	7,89	16,33	14,44	20,40	14,59	-

Instytut Szkła i Ceramiki
 Warszawa, ul. Postępu 9
 Zakłady Badawczo-Produkcyjne
 Pruszków, ul. 17 Stycznia 77

Problem R-114: Wybrane technologie szkła i ceramiki

Temat: Opracowanie technologii wytwarzania barwników ceramicznych w oparciu o surowce odpadowe przemysłu chemicznego. Etap IV. Pruszków, 1985. Maszynopis.

A.: OCENA PRZYDATNOŚCI SUROWCA CHROMOWEGO DO SYNTETY PIGMENTÓW CERAMICZNYCH

1. Właściwości fizyko-chemiczne

Badany surowiec ma postać ciemno-zielonego galaretowatego szlamu o wilgotności 92,5 %.

Badania rentgenostrukturalne próbki wykonane na dyfraktometrze DRON-2 przy promieniowaniu CuK_{α} i filtrze Ni wykazały całkowitą amorficzność próbki surowca odpadowego.

W wyniku analizy termogravimetrycznej w zakresie 20-100°C zaobserwowano efekty cieplne z maksimum w temperaturze 200°C i 440°C wynikające z rozkładu wodorotlenku chromowego. Związany z tymi efektami ubytek masy wynoszący 45 % zgodny jest z teoretycznym ubytkiem wynikającym z rozkładu cząsteczki $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zgodność wyników badania z obliczeniami teoretycznymi świadczy o dużym stopniu czystości badanego surowca.

2. Zastosowanie surowca chromowego do syntezy pigmentów ceramicznych

Próby atestacyjne przeprowadzono podstawiając surowiec odpadowy po przeliczeniu na Cr_2O_3 zamiast trójtlenku chromowego w zesta-

wach pigmentów brązowych B-360 w ilości 33 g i B-362 w ilości 28 g.

Pozostałe surowce zastosowano o czystości technicznej.

Zestawy surowcowe naważano zgodnie z recepturą w ilości po 500 g, przy czym surowiec chromowy dodawano do zestawu w postaci szlamu.

Zestawy mieszano w młynkach laboratoryjnych w ciągu 3 godzin przy stosunku wsadu do kul równym 1:1.

Ujednorodnione mieszaniny surowców w postaci szlamu suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze $\pm 10^{\circ}\text{C}$, a następnie wypalano w warunkach określonych reżimem technologicznym dla każdego z wymienionych pigmentów.

Po wypaleniu spieki mielono na mokro do uziarnienia określonego przez powierzchnię właściwą $S = 3500\text{--}4000 \text{ cm}^2/\text{g}$, a po wysuszeniu oceniano parametry optyczne uzyskanych pigmentów porównawczo do próbek pigmentów na surowcach technicznych. Badania optyczne przeprowadzono na spektrofotometrze MOMCOLOR, a wyniki podano w systemie CIELAB Lab 1976. W systemie tym:

- L - oznacza jasność
- + a - udział barwy czerwonej
- + b - udział barwy żółtej
- C - nasycenie

Różnica barwy dwóch porównywanych próbek wyrażona jest wzorem:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

Przy czym dwie porównywane próbki, dla których $\Delta E \leq 1,5$ uznaje się za identyczne, bowiem różnica $\Delta E \leq 1,5$ jest niezauważalna gołym okiem.

Tablica 1. Wyniki parametrów optycznych pigmentów wzorcowych /B-360 i B-362/ oraz pigmentów wytworzonych według tej samej receptury z zastosowaniem chromowego surowca odpadowego /BO-360 i BO-362/

Symbol pigmentu	L	a	b	C	E
B-360	40,31	25,38	24,90	35,55	16,51
BO-360	33,52	13,33	15,93	20,77	
B-362	24,42	7,79	5,65	9,62	2,52
BO-362	24,03	6,38	4,06	7,56	

3. Ocena przeprowadzonych prób

Analiza wyników zawartych w tablicy wskazuje na różnicę barwy ΔE pomiędzy pigmentami wytworzonymi z udziałem tlenku chromowego i odpadowego surowca chromowego.

W przypadku pigmentów B-362 i BO-362 różnica barwy jest nieznaczna.

Dotychczasowe doświadczenia wskazują, że pigmenty te można stosować zamiennie.

Parametry optyczne pigmentu BO-360 świadczą o gorszej jego jakości pod względem udziału barw podstawowych, ale to nie dyskwalifikuje tego pigmentu z uwagi na dużą intensywność.

W związku z powyższym uzyskaną partię surowca chromowego ocenia się pozytywnie pod względem przydatności do syntezy pigmentów ceramicznych.

Uzyskane wyniki upoważniają do prowadzenia dalszych prób nad

zastosowaniem tego surowca w pozostałych technologiach pigmentów zawierających w składzie Cr_2O_3 . Przed wprowadzeniem zmian w dotychczasowych technologiach wymagane są jednakże dalsze prace badawcze w zakresie stabilności składu surowca i stabilności barwy uzyskiwanych pigmentów w szklivach produkcyjnych.

Stosowanie surowca w obecnie dostarczonej postaci jest możliwe, ale wymagałoby znacznych zmian w oprzyrządowaniu stanowiska przygotowania zestawów surowcowych. Z tego względu jak również z uwagi na koszty transportowe, korzystniejszy byłby surowiec w postaci półsuchej.

B.: OCENA PRZYDATNOŚCI SUROWCÓW: ŻELAZOWEGO I KOBALTOWEGO DO SYNTEZY PIGMENTÓW CERAMICZNYCH

Surowiec odpadowy żelazowy $[\text{Fe}/\text{OH}/_3/$ w przeliczeniu na Fe_2O_3 - syntetyzowano barwnik B0-8081 z udziałem 51,2 % odpadu Fe jako Fe_2O_3 . Stwierdzono, że ze względu na zawartość Co i Ni surowiec może być stosowany do syntezy barwnika czarnego. Domieszki te mają dobrą jakość.

Surowiec odpadowy kobaltowy $[\text{Co}/\text{OH}/_2/$ w przeliczeniu na Co_3O_4 wprowadzano do zestawów surowcowych barwnika czarnego B-808 i niebieskiego B-201 w miejsce surowca technicznego.

Składy zestawów:

Skład surowcowy	B-808	B-8081	B-201	B-2011
Fe_2O_3	38,8	38,8	-	-
Cr_2O_3	29,9	29,9	-	-
NiO	9,0	9,0	-	-
Al_2O_3	0,9	0,9	65,0	65,0
Co_3O_4	21,5	-	38,2	-
odpad "Co"	-	26,3	-	57,8
H_3PO_4	-	-	3,0	3,0

Wytrącono 100 g próbki barwnika według powyższych składników.

Oceny jakości dokonano w transparentnym szklwie płytkowym 29 Z przy udziale 3 % każdej z próbek.

Po wypaleniu uzyskano czarną i granatowo-niebieską barwę szklw o gładkiej, dobrze wylustrowanej powierzchni bez nakłuć.

W oparciu o tę ocenę stwierdzono, że odpadowy surowiec kobaltowy o powyższej charakterystyce może być stosowany do syntezy barwników nawet tak czułych na zanieczyszczenia jak barwnik niebieski.

Badania wykazały ponadto, że związki sodu występujące w surowcu na poziomie 2,5 - 3 % nie wpływają ujemnie na jakość barwnika.





B.
20708

Wypożyc:
dla Pracov