

# Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków z zakładu przetwórstwa ryb

*Tomasz Dąbrowski, Tadeusz Piecuch*  
*Politechnika Koszalińska*

## 1. Wstęp

Woda jest jednym z najważniejszych składników środowiska, bez niej życie w obecnej formie nie może istnieć. Wodę można byłoby zaliczyć do zasobów odnawialnych w cyklu hydrologicznym. Jednak obecność zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i gruntowych może zniweczyć tę cykliczność, co prowadzi do degradacji wód w przyrodzie i deficytu wody o odpowiedniej jakości, nie tylko dla zaopatrzenia ludności do celów bytowych, ale także jako niezbędnego surowca dla przemysłu i rolnictwa [11, 12]. Dlatego ważne jest skuteczne oczyszczanie ścieków powstających w procesach produkcyjnych, zanim trafią one do odbiorników, do obiegu w przyrodzie [12]. Okazuje się, że w Polsce pomimo wielu przemian problem oczyszczania ścieków w nadal istniejących zakładach przemysłowych nie jest do końca rozwiązany. Wciąż nie oczyszcza się 376,4 hm<sup>3</sup> ścieków rocznie, a 850,1 hm<sup>3</sup>/rok oczyszcza się tylko mechanicznie [2].

W przypadku przemysłu spożywczego nierzadko mamy do czynienia ze ściekami, których oczyszczanie stwarza szereg problemów. Do takich należą ścieki pochodzące z przetwórstwa ryb. Trudności w oczyszczaniu ścieków rybnych spowodowane są ogromnym zróżnicowaniem składu chemicznego i ładunku zanieczyszczeń w ściekach. Ścieki swym składem różnią się w zależności od rodzaju stosowanej technologii przetwarzania i rodzaju surowców używanych w procesie produkcyjnym. W procesie przetwarzania ryb powstaje szereg odpadów, które przechodzą do ścieków zarówno w postaci stałej (strzępki mięsa, skór, kawałki kostne) jak i rozpuszczonej (białka, tłuszcze) [9].

Wprawdzie ścieki przemysłu rybnego (jak i innych gałęzi przemysłu spożywczego) nie zawierają substancji toksycznych, ale niosą one ze sobą znaczny ładunek substancji organicznych, które odprowadzane bezpośrednio do zbiorników wodnych powodują niekorzystne zjawiska [20].

Również odprowadzanie ścieków rybnych do kanalizacji miejskiej nie powinno mieć miejsca. Tłuszcz i duża ilość zawieszin w nich zawartych prowadzi do niedrożności sieci kanalizacyjnej. Tłuszcze oraz zasolenie mogą prowadzić do dezaktywowania osadu czynnego w biologicznej oczyszczalni ścieków. W ściekach z przetwórnicy ryb w bardzo krótkim czasie zachodzą procesy gnilne, które prowadzą do powstania bardzo uciążliwych dla środowiska odorów [9, 20].

Tak więc ścieki z przemysłu rybnego wymagają oczyszczania (w przypadku odprowadzania ich do odbiorników otwartych) lub przynajmniej podczyszczania (w przypadku gdy odprowadzane są do systemu kanalizacyjnego).

## **2. Propozycja układu technologicznego podczyszczania ścieków z zakładu przetwórstwa ryb**

Ustronie Morskie położone w odległości 3 km wzdłuż linii brzegowej od Kołobrzegu stanowi jedno z najpiękniejszych miejscowości letniskowych w obrębie basenu Morza Bałtyckiego. Ludność zamieszkała w Ustroniu Morskim żyje głównie z turystyki i częściowo z rybactwa. Jedynym większym zakładem przemysłowym na terenie gminy Ustronie Morskie jest Zakład Przetwórstwa Ryb SUPERFISH w Kukince/k Ustronia Morskiego [5, 7].

W Zakładzie Przetwórstwa Ryb SUPERFISH produkowany jest szeroki asortyment przetworów rybnych. Produkcja opiera się na obróbce morskich i słodkowodnych ryb świeżych oraz, gdy wymaga tego sytuacja, produkcja bazuje na surowcu mrożonym. Zakład przerabia około 60 000 ton ryby rocznie. Większość (około 46 000 ton) stanowi półprodukt, czyli ryba mrożona, która jest magazynowana w mroźni. Pozostałe 14 000 ton stanowi produkt przetworzony.

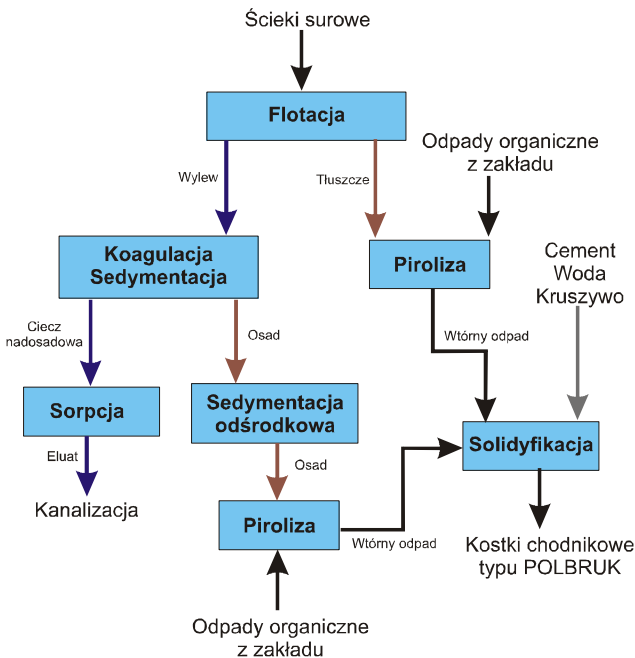
W Zakładzie produkowane są różnorodne wyroby, m.in.: sałatki rybne, filety, kostka rybną, kotlety, paluszki panierowane, koreczki rybne, pasty rybne, wędzonki, marynaty.

Podobnie jak wszystkie zakłady przetwórstwa ryb, również SUPERFISH jest „producentem” ścieków. Ilość tych ścieków jest dosyć duża, gdyż wynosi około 24 m<sup>3</sup>/h [5, 7].

W przeszłości, przez wiele lat SUPERFISH odprowadzał te ścieki przy pomocy wozów asenizacyjnych na wylewisko w Kukince, obok wysypiska śmieci dla gminy Ustronie Morskie. Jednak zostało ono wypełnione ściekami i coraz częściej dochodziło do przecieków w obwałowaniach. W związku z tym władze gminy cofnęły zgodę dla zakładu SUPERFISH na dalsze użytkowanie wylewiska. Wybudowano rurociąg o średnicy 100 mm (prowadzony w ziemi) i długości około 1,5 km łączący Zakład SUPERFISH z głównym kolektorem ściekowym. Inwestycja ta pochłonęła znaczne środki i niestety okazała się chybiona. Duża zawartość tłuszczu oraz zawieszin w ściekach doprowadziła do zarastania rurociągu łączącego Zakład z głównym kolektorem ściekowym.

Począwszy od roku 1998 Katedra Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów (wcześniej Katedra Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej) nawiązała współpracę z Zakładem Przetwórstwa Ryb SUPERFISH w sprawie opracowania technologii podczyszczania ścieków z tego zakładu. Wykonano szereg ekspertyz oraz badań wstępnych nad sposobem oczyszczania ścieków pochodzących z zakładu tak, aby mogły trafić do kanalizacji i oczyszczalni ścieków w Grzybowie.

Biorąc pod uwagę badania procesowe wstępne i rozpoznawcze zaproponowano i zrealizowano układ technologiczny podczyszczania zaprezentowany na rysunku 1 [6, 8].



**Rys.1.** Schemat układu technologicznego podczyszczania ścieków z zakładu SUPERFISH

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

Ścieki surowe pochodzące z produkcji doprowadzane są do mechanicznej kraty pionowej. Następnie ścieki trafiają do zbiornika uśredniająco-retencyjnego o pojemności 60 m<sup>3</sup>. Dalej ścieki tłoczone są pompą do flotatora pneumatycznego o pojemności 6 m<sup>3</sup>. Ścieki napowietrzane są w komorze dopływowej przy pomocy sprężonego powietrza. Przed flotatorem znajduje się

komora mieszania, do której doprowadzane są pompą odczynniki flotacyjne: siarczan żelaza (II) w ilości  $150 \text{ g/m}^3$  oraz wodorotlenek wapniowy jako regulator pH (korekta do pH  $8\div 8,5$ ). Flotat jest zbierany do pojemnika.

Ścieki poflotacyjne trafiają do procesu koagulacji, a następnie sedymentacji grawitacyjnej w sześciu osadnikach typu Dorra. Objętość czterech z nich wynosi po  $12 \text{ m}^3$  każdy, dwóch pozostałych po  $10 \text{ m}^3$ . Do koagulacji wraz sedymentacją dawkowane jest wapno w ilości  $250\div 500 \text{ g/m}^3$ .

Ciecz nadosadowa odprowadzana jest do zbiornika przelewu, a następnie kierowana na 4 kolumny sorpcyjne o średnicy 1m i wysokości 0,7 m każda. Wylew natomiast trafia do zbiornika osadu, skąd podawany jest pompą szlamową na wirówkę sedymentacyjną. Osad oraz tłuszcze poflotacyjne trafiają do pirolizera typu WPS.

### 3. Aproksymacja metodą punktu centralnego

Większość badań doświadczalnych można zaliczyć do jednej z dwóch kategorii: korelacyjnych lub eksperymentalnych. W badaniu korelacyjnym badacz nie wpływa (albo przynajmniej stara się nie wpływać) na żadną ze zmiennych rejestrując je jedynie i obserwując relacje (korelacje) między pewnymi podzbiórami zmiennych. W badaniach eksperymentalnych badacz manipuluje niektórymi zmiennymi, a następnie mierzy wpływ tych manipulacji na inne zmienne. W trakcie analizy danych, będących wynikiem badania eksperymentalnego, zdarza się również obliczać korelacje między zmiennymi, w szczególności pomiędzy tymi, którymi manipulujemy a tymi, na które ta manipulacja wpłynęła. Jedynie badania typu eksperymentalnego mogą efektywnie dowieść relacji przyczynowej między zmiennymi. Dane z badań korelacyjnych mogą być jedynie interpretowane w sposób przyczynowy w świetle pewnych teorii, lecz nigdy nie pozwalają na ostateczne udowodnienie istnienia związku przyczynowego [3, 4, 10, 19].

Zmiennymi niezależnymi nazywa się te spośród zmiennych, których wartość można zmieniać (zmienne manipulowane), podczas gdy zmienne zależne są jedynie mierzone lub rejestrowane. Terminy: zależny i niezależny mają zastosowanie głównie w badaniach typu eksperymentalnego, gdzie pewne zmienne są manipulowane i w tym sensie są one niezależne od początkowych wzorców zachowania, intencji itp. cech obiektów. Zmienne różnią się ilością mierzalnej informacji jaką można uzyskać w trakcie ich pomiaru. Oczywiście powyższe stwierdzenie musi być rozważane w świetle tego, że każdy pomiar dokonywany jest z błędem, który ogranicza ilość informacji dostępnej w trakcie pomiaru [3, 4, 10, 19].

Badanie związków pomiędzy wieloma zmiennymi niezależnymi a zmienną zależną dokonano stosując aproksymacyjną metodę punktu centralnego [1, 13÷18]. Metodę tą opracował i zastosował w swej pracy habilitacyjnej

T. Piecuch w roku 1975. Następnie A.M. Anielak rozwinęła ją do aproksymacji wobec prostej, którą zastosowała w swej pracy doktorskiej [1] – potem opublikowaną we fragmentach razem z promotorem [13, 14].

W niniejszej pracy modyfikacja polegała na zastosowaniu równań wykładniczych, logarytmicznych lub prostej do aproksymacji. Po pierwszym stopniu aproksymacji uzyskiwano więc równania w postaci:

$$y = a_1 + \exp(b_1 + c_1 \cdot x_1)$$

lub

$$y = a_1 + b_1 \cdot \log(c_1 + x_1)$$

lub

$$y = a_1 + b_1 \cdot x_1$$

gdzie:

y – parametr wyjściowy,

$a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  – współczynniki funkcji aproksymującej,

$x_1$  – wielkość wejściowa niezależna.

Następnie wyliczono wartość funkcji aproksymowanej po pierwszym stopniu dla punktu centralnego, np.:

$$C_1 = a_1 + \exp(b_1 + c_1 \cdot X_{1,c})$$

gdzie:

$C_1$  – stała aproksymacji w punkcie centralnym,

$X_{1,c}$  – wartość  $x_1$  w punkcie centralnym.

Dysponując wartością  $C_1$ , wzorem aproksymującym przebieg drugiej zmiennej (wykładniczym, logarytmicznym lub liniowym) oraz konkretnymi wartościami zmiennej wynikowej ( $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ) uzyskanymi w wyniku badań dla konkretnych wartości zmiennej zależnej  $x_2$  ( $X_{2,1}$ ,  $X_{2,2}$ ,  $X_{2,3}$ ), wyliczono współczynniki funkcji aproksymującej na drugim stopniu z układu równań, np.:

$$\begin{cases} C_1 + a_2 + b_2 \cdot \log(c_2 + X_{2,1}) = Y_1 \\ C_1 + a_2 + b_2 \cdot \log(c_2 + X_{2,2}) = Y_2 \\ C_1 + a_2 + b_2 \cdot \log(c_2 + X_{2,3}) = Y_3 \end{cases}$$

ostatecznie uzyskując po drugim stopniu aproksymacji wzór w postaci:

$$y = a_1 + \exp(b_1 + c_1 \cdot x_1) + a_2 + b_2 \cdot \log(c_2 + x_2)$$

Wzory po kolejnych stopniach aproksymacji uzyskiwano analogicznie.

Charakterystyczną cechą metody punktu centralnego jest to, że wszystkie krzywe aproksymacyjne przebiegają zawsze przez jeden wspólny punkt. Oczywiście poszczególne krzywe mają swój początek i koniec ograniczony przedziałami zmian (od ÷ do), w których poszczególne zmienne niezależne  $x_1, x_2, \dots, x_n$  były zadawane. Można zatem przyjąć, że te poszczególne przebiegi tworzą między sobą pewną przestrzeń, w której otrzymane w konsekwencji takiej aproksymacji równania są często wystarczająco dokładne [1, 15÷17].

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

## 4. Wyniki badań

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

### 4.1. Flotacja

Parametrami niezależnymi w procesie flotacji były:

$x_1$  – dawka  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $D_{\text{FeSO}_4}$  [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]

$x_2$  – czas flotacji  $t$  [min],

$x_3$  – wartość wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu  $X_w$ .

Parametry wynikowe to:

$y_1$  – zawiesina ogólna  $Z$  [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],

$y_2$  – chemiczne zapotrzebowanie na tlen  $\text{ChZT}$  [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ],

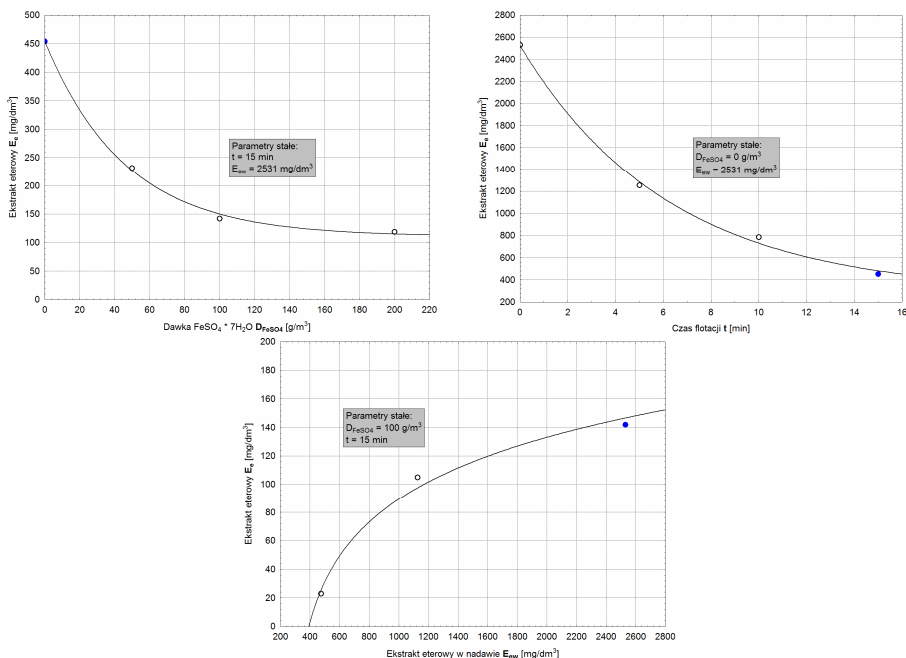
$y_3$  – pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen  $\text{BZT}_5$  [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ],

$y_4$  – ekstrakt eterowy  $E_e$  [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],

$y_5$  – azot ogólny Kjeldahla  $N_{\text{og}}$  [ $\text{mg TKN}/\text{dm}^3$ ],

$y_6$  – fosfor ogólny  $P_{\text{og}}$  [ $\text{mg P}/\text{dm}^3$ ].

Na wykresach (rysunek 2) zestawiono wyniki badań wpływu dawki  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , czasu flotacji oraz stopnia zanieczyszczenia ścieków nadawanych do procesu na wartość ekstraktu eterowego w ściekach poflotacyjnych.



**Rys. 2.** Wpływ dawki  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $D_{\text{FeSO}_4}$ , czasu flotacji  $t$  oraz wartości ekstraktu eterowego w ściekach nadawanych do procesu  $E_{ew}$  na wartość ekstraktu eterowego  $E_e$  w ściekach poflotacyjnych

**Fig. 2.** Influence of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $D_{\text{FeSO}_4}$ , flotation time  $t$  and ether extract value in wastewater before process  $E_{ew}$  on ether extract value after process  $E_e$

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$E_c(D_{\text{FeSO}_4}) = 110,50 + \exp(5,841 - 0,0216 \cdot D_{\text{FeSO}_4}) \quad (1)$$

$$E_c(D_{\text{FeSO}_4}, t) = -78,254 + \exp(5,841 - 0,0216 \cdot D_{\text{FeSO}_4}) + \exp(7,725 - 0,166 \cdot t) \quad (2)$$

$$E_c(D_{\text{FeSO}_4}, t, E_{ew}) = -346,67 + \exp(5,841 - 0,0216 \cdot D_{\text{FeSO}_4}) + \exp(7,725 - 0,166 \cdot t) + 78,536 \cdot \log(E_{ew} - 410,25) \quad (3)$$

gdzie:

$E_e$  – parametr wynikowy – ekstrakt eterowy [ $\text{mg/dm}^3$ ],

$D_{\text{FeSO}_4}$  – dawka  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [ $\text{g/m}^3$ ],

$t$  – czas flotacji [min],

$E_{ew}$  – ekstrakt eterowy w ściekach nadawanych do procesu [ $\text{mg/dm}^3$ ].

## 4.2. Koagulacja i sedymentacja

Parametrami niezależnymi w procesie koagulacji i sedymentacji były:

- $x_1$  – czas sedymentacji  $t_s$  [min],
- $x_2$  – dawka  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $D_{\text{Ca}}$  [ $\text{g}/\text{m}^3$ ],
- $x_3$  – dawka bentonitu  $D_{\text{B}}$  [ $\text{g}/\text{m}^3$ ],
- $x_4$  – wartość wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu  $X_w$ .

Parametry wynikowe to:

- $y_1$  – zawiesina ogólna  $Z$  [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],
- $y_2$  – chemiczne zapotrzebowanie na tlen  $\text{ChZT}$  [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ],
- $y_3$  – pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen  $\text{BZT}_5$  [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ],
- $y_4$  – ekstrakt eterowy  $E_e$  [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],
- $y_5$  – azot ogólny Kjeldahla  $N_{\text{og}}$  [ $\text{mg TKN}/\text{dm}^3$ ],
- $y_6$  – fosfor ogólny  $P_{\text{og}}$  [ $\text{mg P}/\text{dm}^3$ ].

Na wykresach (rysunek 3) zestawiono wyniki badań wpływu czasu sedymentacji, dawki  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dawki bentonitu oraz wielkości ekstraktu eterowego w ściekach nadawanych do procesu na wartość ekstraktu eterowego w cieczy nadosadowej po procesie sedymentacji.

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$E_e(t_s) = 3,740 + \exp(4,829 - 0,02737 \cdot t_s) \quad (4)$$

$$E_e(t_s, D_{\text{Ca}}) = 1,613 + \exp(4,829 - 0,02737 \cdot t_s) + \exp(3,338 - 0,005093 \cdot D_{\text{Ca}}) \quad (5)$$

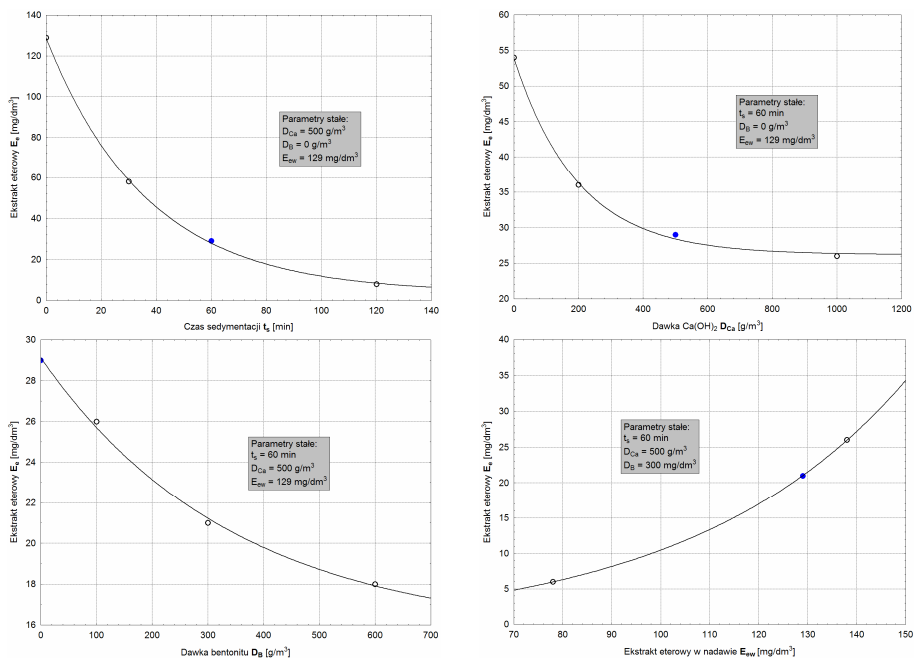
$$E_e(t_s, D_{\text{Ca}}, D_{\text{B}}) = -9,839 + \exp(4,829 - 0,02737 \cdot t_s) + \exp(3,338 - 0,005093 \cdot D_{\text{Ca}}) + \exp(2,621 - 0,003783 \cdot D_{\text{B}}) \quad (6)$$

$$E_e(t_s, D_{\text{Ca}}, D_{\text{B}}, E_{\text{ew}}) = -31,541 + \exp(4,829 - 0,02737 \cdot t_s) + \exp(3,338 - 0,005093 \cdot D_{\text{Ca}}) + \exp(2,621 - 0,003783 \cdot D_{\text{B}}) + \exp(0,1060 + 0,02304 \cdot E_{\text{ew}}) \quad (7)$$

gdzie:

- $E_e$  – parametr wynikowy – ekstrakt eterowy [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],
- $t_s$  – czas sedymentacji [min],
- $D_{\text{Ca}}$  – dawka  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [ $\text{g}/\text{m}^3$ ],
- $D_{\text{B}}$  – dawka bentonitu [ $\text{g}/\text{m}^3$ ],
- $E_{\text{ew}}$  – ekstrakt eterowy w ściekach nadawanych do procesu [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ].





**Rys. 3.** Wpływ czasu sedimentacji  $t_s$ , dawki  $\text{Ca(OH)}_2$   $D_{Ca}$ , dawki bentonitu  $D_B$  oraz wartości ekstraktu eterowego w ściekach nadawanych do procesu  $E_{ew}$  na wartość ekstraktu eterowego  $E_e$  po procesie

**Fig. 3.** Influence of sedimentation time  $t_s$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  dose  $D_{Ca}$ , bentonite dose  $D_B$  and ether extract value in wastewater before process  $E_{ew}$  on ether extract value after process  $E_e$

### 4.3. Sorpcja

Parametrami niezależnymi w badaniach procesu sorpcji były:

$x_1$  – wysokość złoża  $H$  [m],

$x_2$  – reprezentatywna średnica węgla ( $d_{60}$ )  $\phi$  [mm],

$x_3$  – wartość wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu  $X_w$ .

Parametry wynikowe to:

$y_1$  – zawiesina ogólna  $Z$  [ $\text{mg/dm}^3$ ],

$y_2$  – substancje rozpuszczone  $S_r$  [ $\text{mg/dm}^3$ ],

$y_3$  – chemiczne zapotrzebowanie na tlen  $\text{ChZT}$  [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ],

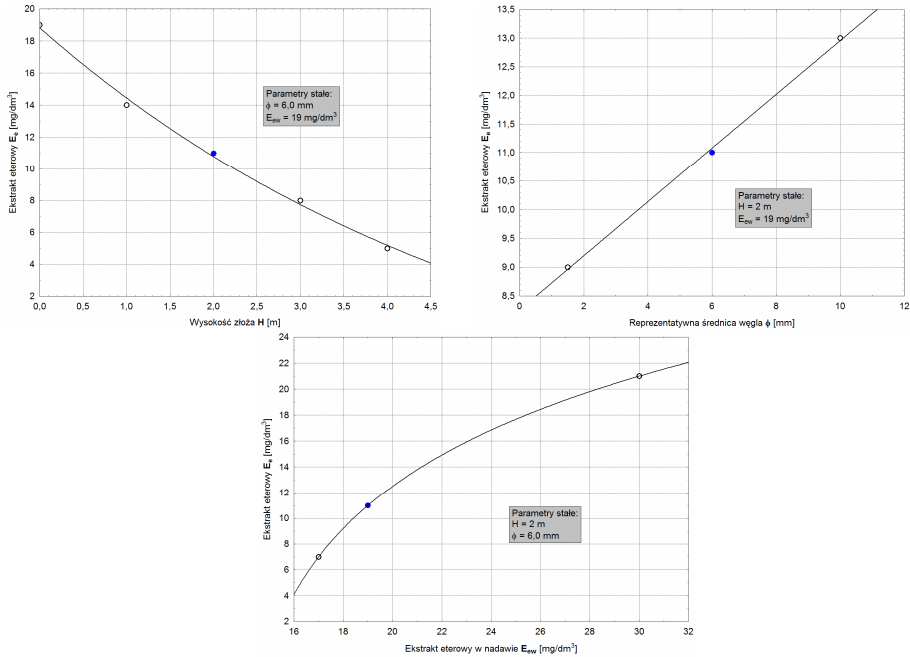
$y_4$  – pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen  $\text{BZT}_5$  [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ],

$y_5$  – ekstrakt eterowy  $E_e$  [ $\text{mg/dm}^3$ ],

$y_6$  – azot ogólny Kjeldahla  $N_{og}$  [ $\text{mg TKN/dm}^3$ ],

$y_7$  – fosfor ogólny  $P_{og}$  [ $\text{mg P/dm}^3$ ].

Na wykresach (rysunek 4) zestawiono wyniki badań wpływu wysokości złoża, reprezentatywnej średnicy ziaren węgla aktywnego oraz wielkości ekstraktu eterowego w ściekach nadawanych do procesu na wartość ekstraktu eterowego w eluacie po nadosadowej po procesie sorpcji.



**Rys. 4.** Wpływ wysokości złoża  $H$ , wielkości reprezentatywnej średnicy ziaren  $\phi$  oraz wartości ekstraktu eterowego w ściekach nadawanych do procesu  $E_{ew}$  na ekstrakt eterowy  $E_e$  w eluacie

**Fig. 4.** Influence of bed height  $H$ , carbon grains representative diameter  $\phi$  and ether extract value in wastewater before process  $E_{ew}$  on ether extract value in eluate  $E_e$

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następującą postać:

$$E_c(H) = -7,716 + \exp(3,279 - 0,18029 \cdot H) \quad (8)$$

$$E_c(H, \phi) = -10,218 + \exp(3,279 - 0,18029 \cdot H) + 0,4706 \cdot \phi \quad (9)$$

$$E_c(H, \phi, E_{ew}) = -26,679 + \exp(3,279 - 0,18029 \cdot H) + 0,4706 \cdot \phi + 21,524 \cdot \log(E_{ew} - 13,255) \quad (10)$$

gdzie:

$E_e$  – parametr wynikowy – ekstrakt eterowy [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],

$H$  – wysokość złoża węgla aktywnego [m],

$\phi$  – reprezentatywna średnica ziaren węgla aktywnego [mm],

$E_{ew}$  – ekstrakt eterowy w ściekach nadawanych do procesu [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ].

#### 4.4. Sedymentacja odśrodkowa

Parametrami niezależnymi w procesie sedymentacji odśrodkowej były:

$x_1$  – czas wirowania  $t_w$  [min],

$x_2$  – prędkość wirowania  $n$  [obr/min],

$x_3$  – dawka flokulanta  $D_x$  [ $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ ],

$x_4$  – wartość wskaźnika w osadzie trafiającym do procesu  $X_w$ .

Parametry wynikowe to:

$y_1$  – wilgotność osadu  $W$  [%],

$y_2$  – zagęszczenie odcieku  $\beta$  [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ].

Na wykresach (rysunek 5) zestawiono wyniki badań wpływu czasu wirowania, prędkości wirowania, dawki flokulanta F52M oraz wilgotności osadu wejściowego na wilgotność osadu po procesie sedymentacji odśrodkowej.

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$W(t_w) = 86,887 + \exp(2,473 - 0,42463 \cdot t_w) \quad (11)$$

$$W(t_w, n) = 86,733 + \exp(2,473 - 0,42463 \cdot t_w) + \exp(2,917 - 0,002526 \cdot n) \quad (12)$$

$$W(t_w, n, D_F) = 84,242 + \exp(2,473 - 0,42463 \cdot t_w) + \exp(2,917 - 0,002526 \cdot n) + \exp(1,319 - 5,132 \cdot D_F) \quad (13)$$

$$W(t_w, n, D_F, W_w) = -1192,3 + \exp(2,473 - 0,42463 \cdot t_w) + \exp(2,917 - 0,002526 \cdot n) + \exp(1,319 - 5,132 \cdot D_F) + 12,935 \cdot W_w \quad (14)$$

gdzie:

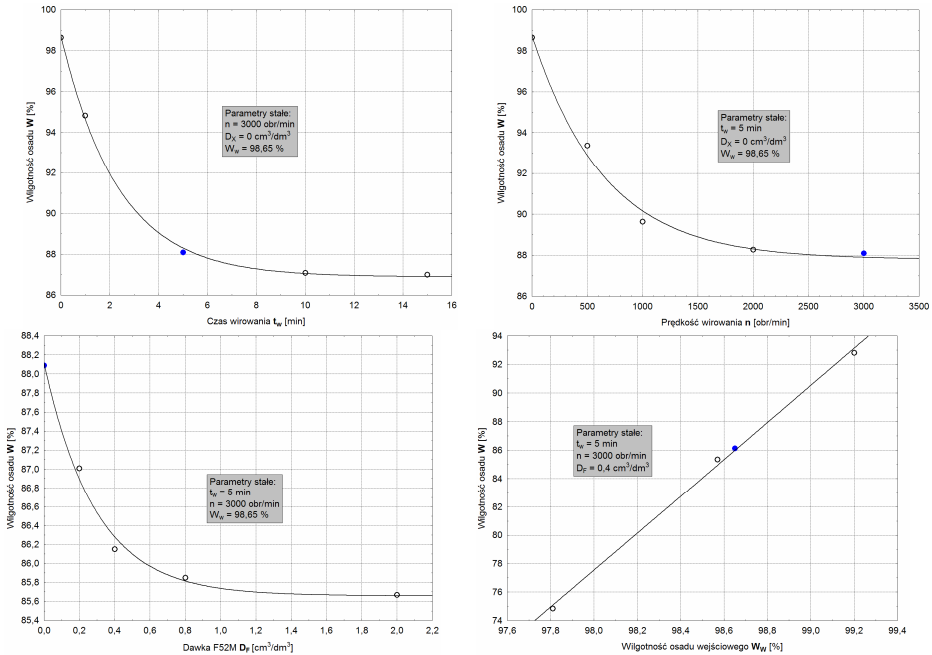
$W$  – parametr wynikowy – zawartość wilgoci w osadzie [%],

$t_w$  – czas wirowania [min],

$n$  – prędkość wirowania [obr/min],

$D_F$  – dawka flokulanta F52M [ $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ ],

$W_w$  – zawartość wilgoci w osadzie wejściowym [%].



**Rys. 5.** Wpływ czasu wirowania  $t_w$ , prędkości wirowania  $n$ , dawki flokulanta F52M  $D_F$ , wilgotności osadu wejściowego  $W_W$  na wilgotność osadu po procesie sedymentacji odśrodkowej  $W$

**Fig. 5.** Influence of rotation time  $t_w$ , rotation speed  $n$ , flocculent F52M dose  $D_F$ , moisture content in sludge before process  $W_W$  on moisture content in sludge after process  $W$

#### 4.5. Piroliza

Badania procesu pirolizy składały się z czterech etapów:

1. Badania wpływu dodatku odpadów powstających w czasie pracy układu podczyszczania ścieków z Zakładu SUPERFISH (odwodnione osady posedymentacyjne i tłuszcze poflotacyjne) na przebieg procesu pirolizy odpadów foliowych z zakładu.
2. Badania wymywania zanieczyszczeń z wtórnych odpadów powstających w procesie pirolizy.
3. Badania wytrzymałości na ściskanie kostek polbruku utworzonych z mieszanki betonowej z dodatkiem wtórnych odpadów z procesu pirolizy.
4. Badania wymywalności zanieczyszczeń z kostek polbruku utworzonych z optymalnymi dodatkami wtórnych odpadów popirolitycznych.

Zmienną niezależną w I etapie badań procesu pirolizy był:

$x_1$  – procentowy udział odpadu z układu podczyszczania ścieków we wsadzie do utylizatora pirolitycznego  $U_x$  [%].

Parametry wynikowe to:

$y_1$  – czas odparowywania  $t_0$  [h],

$y_2$  – czas osiągnięcia maksymalnej temperatury  $t_{max}$  [h],

$y_3$  – czas pracy bez czasu schładzania  $t_p$  [h],

$y_4$  – ilość wtórnych odpadów w stosunku do objętości wsadu  $k_w$  [%].

Zmienną niezależną w II etapie badań procesu pirolizy był:

$x_1$  – procentowy udział odpadu z układu podczyszczania ścieków we wsadzie do utylizatora pirolitycznego  $U_x$  [%].

Parametry wynikowe to:

$y_1$  – odczyn **pH**,

$y_2$  – zawiesina ogólna **Z** [mg/dm<sup>3</sup>],

$y_3$  – substancje rozpuszczone **S<sub>r</sub>** [mg/dm<sup>3</sup>],

$y_4$  – chemiczne zapotrzebowanie na tlen **ChZT** [mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>],

$y_5$  – pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen **BZT<sub>5</sub>** [mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>],

$y_6$  – ekstrakt eterowy **E<sub>e</sub>** [mg/dm<sup>3</sup>],

$y_7$  – cynk **Zn** [mg Zn/dm<sup>3</sup>],

$y_8$  – chrom (VI) **Cr** [mg Cr<sup>+6</sup>/dm<sup>3</sup>].

Zmiennymi niezależnymi w III etapie badań procesu pirolizy były:

$x_1$  – procentowy udział odpadu z układu podczyszczania ścieków we wsadzie do utylizatora pirolitycznego  $U_x$  [%],

$x_2$  – procentowy udział odpadów wtórnych z procesu pirolizy zastępujących kruszywo w mieszance betonowej  $U_k$  [%].

Parametrem wynikowym w tym etapie była:

$y_1$  – wytrzymałość na ściskanie kostek  $\sigma$  [MPa],

Parametry wynikowe w IV etapie to:

$y_1$  – odczyn **pH**,

$y_2$  – zawiesina ogólna **Z** [mg/dm<sup>3</sup>],

$y_3$  – substancje rozpuszczone **S<sub>r</sub>** [mg/dm<sup>3</sup>],

$y_4$  – chemiczne zapotrzebowanie na tlen **ChZT** [mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>],

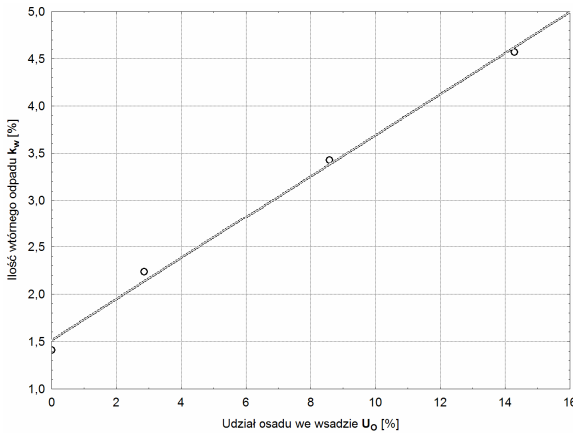
$y_5$  – pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen **BZT<sub>5</sub>** [mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>],

$y_6$  – ekstrakt eterowy **E<sub>e</sub>** [mg/dm<sup>3</sup>],

$y_7$  – cynk **Zn** [mg Zn/dm<sup>3</sup>],

$y_8$  – chrom (VI) **Cr** [mg Cr<sup>+6</sup>/dm<sup>3</sup>].

Na wykresie (rysunek 6) przedstawiono wyniki badań wpływu dodatku odwirowanego osadu do wsadu do utylizatora typu WPS na ilość powstających po procesie wtórnych odpadów.



**Rys. 6.** Wpływ udziału osadu we wsadzie  $U_O$  na ilość pozostających po procesie odpadów wtórnych  $k_w$

**Fig. 6.** Influence of portion of sludge in the input material for pyrolysis  $U_O$  on amount of secondary waste after the process  $k_w$

Wykres na rysunku 6 aproksymowano następującym równaniem:

$$k_w(U_O) = 1,5136 + 0,2176 \cdot U_O \quad (15)$$

gdzie:

$k_w$  – ilość wtórnych odpadów w stosunku do objętości wsadu [%],

$U_O$  – procentowy udział osadu we wsadzie do utylizatora pirolitycznego [%].

Na wykresie (rysunek 7) przedstawiono wyniki badań wpływ dodatku odwirowanego osadu do wsadu do procesu pirolizy w utylizatorze typu WPS na ilość ekstraktu eterowego wmywanego z wtórnych odpadów, powstających w procesie pirolizy.

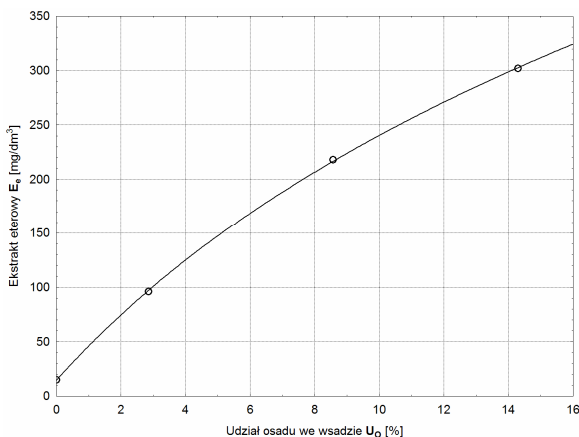
Wykres na rysunku 7 aproksymowano równaniem:

$$E_e(U_O) = -682,93 + 717,17 \cdot \log(U_O + 9,3863) \quad (16)$$

gdzie:

$E_e$  – ekstrakt eterowy [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],

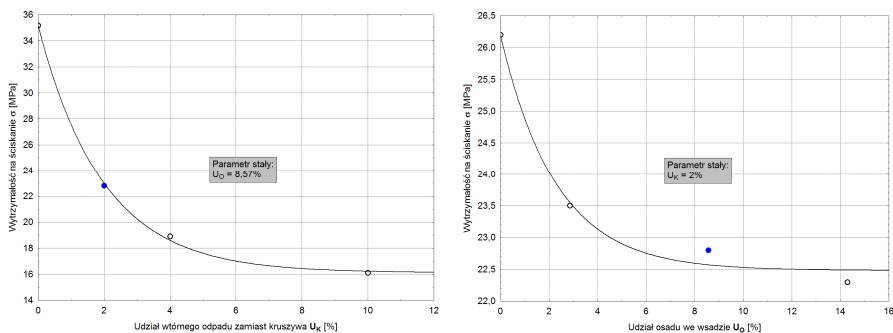
$U_O$  – procentowy udział osadu we wsadzie do utylizatora pirolitycznego [%].



**Rys. 7.** Wpływ udziału osadu we wsadzie  $U_O$  na wartość ekstraktu eterowego w eluacie z odpadów wtórnych  $E_e$

**Fig. 7.** Influence of portion of sludge in the input material for pyrolysis  $U_O$  on value of ether extract in eluate from secondary waste after pyrolysis  $E_e$

Na wykresach (rysunek 8) przedstawiono wyniki badań wpływu dodatku odpadów wtórnych z procesu pirolizy mieszaniny folii i odwirowanych osadów posedymentacyjnych w mieszance betonowej na wytrzymałość na ściskanie kostek polbruk.



**Rys. 8.** Wpływ dodatku odpadów wtórnych z procesu pirolizy  $U_K$  i dodatku osadu do procesu pirolizy  $U_O$  na wytrzymałość na ściskanie kostek polbruk  $\sigma$

**Fig. 8.** Influence of secondary waste from pyrolysis addition replacing gravel  $U_K$  and portion of sludge in the input material for pyrolysis  $U_O$  on compression strength of concrete cobbles  $\sigma$

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następującą postać:

$$\sigma(U_K) = 16,110 + \exp(2,9473 - 0,5084 \cdot U_K) \quad (17)$$

$$\sigma(U_K, U_O) = 15,396 + \exp(2,9473 - 0,5084 \cdot U_K) + \exp(1,3638 - 0,4099 \cdot U_O) \quad (18)$$

gdzie:

$\sigma$  – wytrzymałość na ściskanie kostek polbruku [MPa],

$U_K$  – procentowy udział odpadów wtórnych z procesu pirolizy zamiast kruszywa [%],

$U_O$  – procentowy udział osadu we wsadzie do utylizatora pirolitycznego [%].

## 5. Kompleksowy zapis modelu matematycznego analityczno-empirycznego pracy układu podczyszczania ścieków z zakładu przetwórstwa ryb

Na podstawie wszystkich wyników badań laboratoryjnych uzyskano zestaw równań opisujących wpływ poszczególnych parametrów niezależnych na wartości parametrów wynikowych we wszystkich węzłach technologii podczyszczania ścieków w Zakładzie SUPERFISH.

### 5.1. Flotacja z dodatkiem $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Zawiesina ogólna

$$Z(D_{Al_2(SO_4)_3}, t, Z_w) = -17407 + \exp(9,883 - 3,0 \cdot 10^{-4} \cdot D_{Al_2(SO_4)_3}) + \exp(7,249 - 0,158 \cdot t) + \exp(3,438 + 9,5 \cdot 10^{-4} \cdot Z_w)$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(D_{Al_2(SO_4)_3}, t, ChZT_w) = -302,70 + \exp(9,883 - 3,0 \cdot 10^{-4} \cdot D_{Al_2(SO_4)_3}) + \exp(7,249 - 0,158 \cdot t) + 1607,0 \cdot \log(ChZT_w - 7189,0)$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$BZT_5(D_{Al_2(SO_4)_3}, t, BZT_{5w}) = 1837,3 + \exp(6,794 - 0,00574 \cdot D_{Al_2(SO_4)_3}) + \exp(7,869 - 0,246 \cdot t) + \exp(5,054 + 2,6 \cdot 10^{-4} \cdot BZT_{5w})$$

Ekstrakt eterowy

$$E_c(D_{Al_2(SO_4)_3}, t, E_{ew}) = -247,05 + \exp(5,598 - 0,0137 \cdot D_{Al_2(SO_4)_3}) + \exp(7,725 - 0,166 \cdot t) + 78,076 \cdot \log(E_{ew} - 417,12)$$

Azot ogólny Kjeldahla

$$N_{og}(D_{Al_2(SO_4)_3}, t, N_{ogw}) = -957,73 + \exp(4,155 - 0,0099 \cdot D_{Al_2(SO_4)_3}) + \exp(4,983 - 0,088 \cdot t) + 501,70 \cdot \log(N_{ogw} - 157,69)$$



Fosfor ogólny

$$P_{og}(D_{Al_2(SO_4)_3}, t, P_{ogw}) = -28,284 + \exp(3,442 - 0,00755 \cdot D_{Al_2(SO_4)_3}) + \exp(2,754 - 0,0960 \cdot t) + 0,8125 \cdot P_{ogw}$$

## 5.2. Flotacja z dodatkiem $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Zawiesina ogólna

$$Z(D_{FeSO_4}, t, Z_w) = -14406 + \exp(9,632 - 3,3 \cdot 10^{-4} \cdot D_{FeSO_4}) + \exp(7,249 - 0,158 \cdot t) + \exp(5,144 + 5,8 \cdot 10^{-4} \cdot Z_w)$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(D_{FeSO_4}, t, ChZT_w) = 3184,9 + \exp(8,049 - 0,0117 \cdot D_{FeSO_4}) + \exp(7,852 - 0,183 \cdot t) + \exp(-1,485 + 8,4 \cdot 10^{-4} \cdot ChZT_w)$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$BZT_5(D_{FeSO_4}, t, BZT_{5w}) = 2236,2 + \exp(7,127 - 0,0164 \cdot D_{FeSO_4}) + \exp(7,869 - 0,246 \cdot t) + \exp(-1,669 + 0,00103 \cdot BZT_{5w})$$

Ekstrakt eterowy

$$E_c(D_{FeSO_4}, t, E_{ew}) = -346,67 + \exp(5,841 - 0,0216 \cdot D_{FeSO_4}) + \exp(7,725 - 0,166 \cdot t) + 78,536 \cdot \log(E_{ew} - 410,25)$$

Azot ogólny Kjeldahla

$$N_{og}(D_{FeSO_4}, t, N_{ogw}) = -803,09 + \exp(4,809 - 0,00907 \cdot D_{FeSO_4}) + \exp(4,983 - 0,088 \cdot t) + 425,53 \cdot \log(N_{ogw} - 183,41)$$

Fosfor ogólny

$$P_{og}(D_{FeSO_4}, t, P_{ogw}) = -25,733 + \exp(3,723 - 0,00837 \cdot D_{FeSO_4}) + \exp(2,754 - 0,096 \cdot t) + 0,697 \cdot P_{ogw}$$

## 5.3. Flotacja z dodatkiem $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Zawiesina ogólna

$$Z(D_{FeCl_3}, t, Z_w) = -1016,0 + \exp(7,047 - 0,0040 \cdot D_{FeCl_3}) + \exp(7,249 - 0,158 \cdot t) + \exp(6,494 + 3,1 \cdot 10^{-4} \cdot Z_w)$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(D_{FeCl_3}, t, ChZT_w) = 4784,7 + \exp(7,310 - 0,0089) \cdot D_{FeCl_3} + \exp(7,852 - 0,183 \cdot t) + \exp(3,221 + 3,6 \cdot 10^{-4} \cdot ChZT_w)$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$BZT_5(D_{FeCl_3}, t, BZT_{5w}) = 2119,6 + \exp(6,346 - 0,0100 \cdot D_{FeCl_3}) + \exp(7,869 - 0,246 \cdot t) + 249,67 \cdot \log(BZT_{5w} - 0,00348)$$

Ekstrakt eterowy

$$E_e(\mathbf{D}_{\text{FeCl}_3}, \mathbf{t}, \mathbf{E}_{\text{ew}}) = -138,20 + \exp(5,320 - 0,0141 \cdot \mathbf{D}_{\text{FeCl}_3}) + \\ + \exp(7,725 - 0,166 \cdot \mathbf{t}) + 59,535 \cdot \log(\mathbf{E}_{\text{ew}} - 448,67)$$

Azot ogólny Kjeldahla

$$N_{\text{og}}(\mathbf{D}_{\text{FeCl}_3}, \mathbf{t}, \mathbf{N}_{\text{ogw}}) = -2347,2 + \exp(3,741 - 0,00893 \cdot \mathbf{D}_{\text{FeCl}_3}) + \\ + \exp(4,983 - 0,088 \cdot \mathbf{t}) + 972,81 \cdot \log(\mathbf{N}_{\text{ogw}} + 62,296)$$

Fosfor ogólny

$$P_{\text{og}}(\mathbf{D}_{\text{FeCl}_3}, \mathbf{t}, \mathbf{P}_{\text{ogw}}) = -38,575 + \exp(3,192 - 0,00802 \cdot \mathbf{D}_{\text{FeCl}_3}) + \\ + \exp(2,754 - 0,096 \cdot \mathbf{t}) + 0,9798 \cdot \mathbf{P}_{\text{ogw}}$$

#### 5.4. Koagulacja i sedymentacja z dodatkiem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i bentonitu

Zawiesina ogólna

$$Z(\mathbf{t}_s, \mathbf{D}_{\text{Ca}}, \mathbf{D}_B, \mathbf{Z}_w) = -176,24 + \exp(6,515 - 0,05442 \cdot \mathbf{t}_s) + \\ + \exp(5,840 - 0,00479 \cdot \mathbf{D}_{\text{Ca}}) + \\ + \exp(3,954 - 0,00502 \cdot \mathbf{D}_B) + 89,262 \cdot \log(\mathbf{Z}_w - 357,54)$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{ChZT}(\mathbf{t}_s, \mathbf{D}_{\text{Ca}}, \mathbf{D}_B, \text{ChZT}_w) = -10726 + \exp(7,527 - 0,1058 \cdot \mathbf{t}_s) + \\ + \exp(6,820 - 0,002634 \cdot \mathbf{D}_{\text{Ca}}) + \exp(5,247 - 0,003176 \cdot \mathbf{D}_B) + \\ + 3785,0 \cdot \log(\text{ChZT}_w - 2067,0)$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{BZT}_5(\mathbf{t}_s, \mathbf{D}_{\text{Ca}}, \mathbf{D}_B, \text{BZT}_{5w}) = -883,22 + \exp(6,992 - 0,02653 \cdot \mathbf{t}_s) + \\ + \exp(7,103 - 0,001934 \cdot \mathbf{D}_{\text{Ca}}) + \exp(5,979 - 0,003489 \cdot \mathbf{D}_B) + 0,5340 \cdot \text{BZT}_{5w}$$

Ekstrakt eterowy

$$E_e(\mathbf{t}_s, \mathbf{D}_{\text{Ca}}, \mathbf{D}_B, \mathbf{E}_{\text{ew}}) = -31,541 + \exp(4,829 - 0,02737 \cdot \mathbf{t}_s) + \\ + \exp(3,338 - 0,005093 \cdot \mathbf{D}_{\text{Ca}}) + \\ + \exp(2,621 - 0,003783 \cdot \mathbf{D}_B) + \exp(0,1060 + 0,02304 \cdot \mathbf{E}_{\text{ew}})$$

Azot ogólny Kjeldahla

$$N_{\text{og}}(\mathbf{t}_s, \mathbf{D}_{\text{Ca}}, \mathbf{D}_B, \mathbf{N}_{\text{ogw}}) = -566,06 + \exp(5,365 - 0,02062 \cdot \mathbf{t}_s) + \\ + \exp(4,457 - 0,005951 \cdot \mathbf{D}_{\text{Ca}}) + \\ + \exp(6,126 - 0,0001232 \cdot \mathbf{D}_B) + 74,188 \cdot \log(\mathbf{N}_{\text{ogw}} - 85,551)$$

Fosfor ogólny

$$P_{\text{og}}(\mathbf{t}_s, \mathbf{D}_{\text{Ca}}, \mathbf{D}_B, \mathbf{P}_{\text{ogw}}) = -41,876 + \exp(4,595 - 0,03859 \cdot \mathbf{t}_s) + \\ + \exp(4,030 - 0,00325 \cdot \mathbf{D}_{\text{Ca}}) + \\ + \exp(1,218 - 0,005706 \cdot \mathbf{D}_B) + 16,083 \cdot \log(\mathbf{P}_{\text{ogw}} - 4,317)$$

## 5.5. Sorpcja

Zawiesina ogólna

$$Z(\mathbf{H}, \phi, \mathbf{Z}_w) = -232,862 + \exp(4,604 - 0,6128 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 15,395 \cdot \log(\phi - 1,116) + 135,802 \cdot \log(\mathbf{Z}_w - 55,549)$$

Substancje rozpuszczone

$$S_r(\mathbf{H}, \phi, \mathbf{S}_{rw}) = -9640,3 + \exp(9,334 - 0,15521 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 2166,4 \cdot \log(\phi - 1,496) + 0,7995 \cdot \mathbf{S}_{rw}$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{ChZT}(\mathbf{H}, \phi, \text{ChZT}_w) = -6160,8 + \exp(7,753 - 0,23579 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 3534,1 \cdot \log(\phi + 12,875) + 0,66714 \cdot \text{ChZT}_w$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{BZT}_5(\mathbf{H}, \phi, \text{BZT}_{5w}) = -24217 + \exp(10,115 - 0,00894 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 325,96 \cdot \log(\phi + 0,2536) + 0,41935 \cdot \text{BZT}_{5w}$$

Ekstrakt eterowy

$$E_c(\mathbf{H}, \phi, \mathbf{E}_{ew}) = -26,679 + \exp(3,279 - 0,18029 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 0,4706 \cdot \phi + 21,524 \cdot \log(\mathbf{E}_{ew} - 13,255)$$

Azot ogólny Kjeldahla

$$\text{N}_{og}(\mathbf{H}, \phi, \text{N}_{ogw}) = -71,550 + \exp(4,065 - 0,29491 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 30,851 \cdot \log(\phi + 3,0590) + 0,70976 \cdot \text{N}_{ogw}$$

Fosfor ogólny

$$\text{P}_{og}(\mathbf{H}, \phi, \text{P}_{ogw}) = -5,0709 + \exp(2,473 - 0,23134 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 2,999 \cdot \log(\phi - 0,37906) + 3,056 \cdot \log(\text{P}_{ogw} - 4,213)$$

## 5.6. Sedymentacja odśrodkowa z dodatkiem flokulanta F52M

Wilgotność osadu

$$W(\mathbf{t}_w, \mathbf{n}, \mathbf{D}_F, \mathbf{W}_W) = -1192,3 + \exp(2,473 - 0,42463 \cdot \mathbf{t}_w) + \\ + \exp(2,917 - 0,002526 \cdot \mathbf{n}) + \\ + \exp(1,319 - 5,132 \cdot \mathbf{D}_F) + 12,935 \cdot \mathbf{W}_W$$

Zagęszczenie odcieku

$$\beta(\mathbf{t}_w, \mathbf{n}, \mathbf{D}_F, \beta_w) = -7,658 + \exp(2,5066 - 0,16397 \cdot \mathbf{t}_w) + \\ + \exp(1,9193 - 0,002744 \cdot \mathbf{n}) + \\ + \exp(1,0810 - 3,9752 \cdot \mathbf{D}_F) + 0,3133 \cdot \beta_w$$

### 5.7. Sedymentacja odśrodkowa z dodatkiem flokulanta Zetag 66

Wilgotność osadu

$$W(t_w, n, D_Z, W_W) = -1196,4 + \exp(2,473 - 0,42463 \cdot t) + \exp(2,917 - 0,002526 \cdot n) + \exp(-0,37101 - 1,663 \cdot D_Z) + 12,986 \cdot W_W$$

Zagęszczenie odcieku

$$\beta(t_w, n, D_Z, \beta_W) = -6,7189 + \exp(2,5066 - 0,16397 \cdot t) + \exp(1,9193 - 0,002744 \cdot n) + \exp(1,7822 - 7,6380 \cdot D_Z) + 0,2939 \cdot \beta_W$$

### 5.8. Piroliza w utylizatorze typu WPS z dodatkiem odwirowanego osadu

Czas odparowywania

$$t_o(U_O) = 0,2458 + 0,5004 \cdot U_O$$

Czas osiągnięcia maksymalnej temperatury

$$t_{\max}(U_O) = 10,7627 + 0,4064 \cdot U_O$$

Czas pracy bez czasu schładzania

$$t_p(U_O) = 11,7288 + 0,6644 \cdot U_O$$

Ilość wtórnego odpadu w stosunku do objętości wsadu

$$k_w(U_O) = 1,5136 + 0,2176 \cdot U_O$$

### 5.9. Piroliza w utylizatorze typu WPS z dodatkiem tłuszczów poflotacyjnych

Czas odparowywania

$$t_o(U_T) = 0,2506 + 0,2121 \cdot U_T$$

Czas osiągnięcia maksymalnej temperatury

$$t_{\max}(U_T) = 9,8854 + 0,4938 \cdot U_T$$

Czas pracy bez czasu schładzania

$$t_p(U_T) = 9,8694 + 0,7908 \cdot U_T$$

Ilość wtórnego odpadu w stosunku do objętości wsadu

$$k_w(U_T) = 1,2284 + 0,2094 \cdot U_T$$

### 5.10. Wymywanie zanieczyszczeń z wtórnego odpadu po pirolizie odpadów foliowych z dodatkiem odwirowanego osadu

Odczyn

$$\text{pH}(\mathbf{U}_O) = 9,1551 + 2,3939 \cdot \log(\mathbf{U}_O + 1,0497)$$

Zawiesina ogólna

$$\mathbf{Z}(\mathbf{U}_O) = -2376,0 + 2858,7 \cdot \log(\mathbf{U}_O + 7,1901)$$

Substancje rozpuszczone

$$\mathbf{S}_r(\mathbf{U}_O) = -1133,7 + 1558,26 \cdot \log(\mathbf{U}_O + 7,4774)$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{ChZT}(\mathbf{U}_O) = 44,520 + 266,02 \cdot \log(\mathbf{U}_O + 0,96398)$$

Ekstrakt eterowy

$$\mathbf{E}_e(\mathbf{U}_O) = -682,93 + 717,17 \cdot \log(\mathbf{U}_O + 9,3863)$$

Cynk

$$\mathbf{Zn}(\mathbf{U}_O) = 2,1755 + \exp(0,19392 - 0,23248 \cdot \mathbf{U}_O)$$

Chrom (VI)

$$\mathbf{Cr}(\mathbf{U}_O) = 0,003764 + \exp(-2,5725 - 0,17776 \cdot \mathbf{U}_O)$$

### 5.11. Wymywanie zanieczyszczeń z wtórnego odpadu po pirolizie odpadów foliowych z dodatkiem tłuszczów poflotacyjnych

Odczyn

$$\text{pH}(\mathbf{U}_T) = 11,282 + 0,61487 \cdot \log(\mathbf{U}_T + 0,00420)$$

Zawiesina ogólna

$$\mathbf{Z}(\mathbf{U}_T) = 53,622 + 71,541 \cdot \log(\mathbf{U}_T + 2,633)$$

Substancje rozpuszczone

$$\mathbf{S}_r(\mathbf{U}_T) = -4446,3 + 6376,6 \cdot \log(\mathbf{U}_T + 5,363)$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{ChZT}(\mathbf{U}_T) = -174,02 + 226,34 \cdot \log(\mathbf{U}_T + 8,498)$$

Ekstrakt eterowy

$$\mathbf{E}_e(\mathbf{U}_T) = -723,54 + 555,53 \cdot \log(\mathbf{U}_T + 20,988)$$

Cynk

$$Zn(U_T) = 1,374 + \exp(0,68711 - 0,17416 \cdot U_T)$$

Chrom (VI)

$$Cr(U_T) = -0,00176 + \exp(-2,3954 - 0,13091 \cdot U_T)$$

### 5.12. Kostki polbruku utworzone z dodatkiem odpadu wtórnego z pirolizy z dodatkiem odwirowanego osadu zamiast kruszywa

Wytrzymałość na ściskanie kostek polbruku

$$\sigma(U_K, U_O) = 15,396 + \exp(2,9473 - 0,5084 \cdot U_K) + \\ + \exp(1,3638 - 0,4099 \cdot U_O)$$

### 5.13. Kostki polbruku utworzone z dodatkiem odpadu wtórnego z pirolizy z dodatkiem tłuszczów poflotacyjnych zamiast kruszywa

Wytrzymałość na ściskanie kostek polbruku

$$\sigma(U_K, U_T) = 13,490 + \exp(3,002 - 0,6667 \cdot U_K) + \\ + \exp(2,002 - 0,2517 \cdot U_T)$$

## 6. Weryfikacja równań

Równania opisujące poszczególne parametry kolejnych węzłów technologii podczyszczania ścieków z Zakładu Przetwórstwa Ryb SUPERFISH zostały poddane weryfikacji w warunkach rzeczywistych, w czasie pracy uruchomionej podczyszczalni ścieków. Weryfikacja polegała na wykonaniu serii siedmiu prób w warunkach pracy zakładu przy różnych wartościach parametrów zmiennych niezależnych w odpowiednich procesach jednostkowych:

- flotacja z dodatkiem  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; weryfikacji poddano wzory na:
  - zawiesinę ogólną  $Z$ ,
  - chemiczne zapotrzebowanie na tlen  $ChZT$ ,
  - ekstrakt eterowy  $E_e$ .
- Koagulacja i sedymentacja z dodatkiem  $Ca(OH)_2$ ; weryfikacji poddano wzory na:
  - zawiesinę ogólną  $Z$ ,
  - chemiczne zapotrzebowanie na tlen  $ChZT$ ,
  - ekstrakt eterowy  $E_e$ .
- Sorpcja na złożu węgla aktywnego o wysokości  $H$ ; weryfikacji poddano wzory na:
  - zawiesinę ogólną  $Z$ ,
  - substancje rozpuszczone  $S_r$ ,
  - chemiczne zapotrzebowanie na tlen  $ChZT$ ,
  - ekstrakt eterowy  $E_e$ .

- Sedymentacja odśrodkowa; weryfikacji poddano wzory na:
  - wilgotność osadu **W**,
  - zagęszczenie osadu  **$\beta$** .
- Proces pirolizy; weryfikacji poddano wzory na:
  - czas pracy utylizatora bez czasu schładzania  **$t_p$** ,
  - ilość wtórnych odpadów powstających w procesie pirolizy w stosunku do objętości wsadu  **$k_w$** ,
  - ekstrakt eterowy w eluacie z wtórnego odpadu powstałego w procesie pirolizy odpadów foliowych z dodatkiem tłuszczów poflotacyjnych  **$E_e$** ,
  - cynk w eluacie z wtórnego odpadu powstałego w procesie pirolizy odpadów foliowych z dodatkiem tłuszczu poflotacyjnego  **$Z_n$** ,
  - wytrzymałość na ściskanie kostek polbruku utworzonych z mieszanki betonowej z dodatkiem wtórnego odpadu z procesu pirolizy odpadów foliowych z dodatkiem tłuszczu poflotacyjnego  **$\sigma$** .

Parametry zmienne niezależne nie były wartościami punktu centralnego (jeśli było to tylko możliwe) i należały do zakresów, na podstawie których wyznaczono testowane równania.

W tabelach 1÷5 przedstawiono wyniki weryfikacji uzyskanych wzorów.

Różnice między wartościami uzyskanymi w badaniach a wartościami otrzymanymi na podstawie wzorów, przedstawione w tabelach 1÷5, są niewielkie, rzędu kilku, kilkunastu procent. Wskazują one, że wzory otrzymane w czasie badań procesu dają wyniki zgodne z rzeczywistością również w przypadku podstawienia innych wartości parametrów niezależnych (w ramach badanych zakresów).

**Tabela 1.** Zestawienie wyników doświadczeń i obliczeń przy pomocy równań w procesie flotacji, koagulacji i sedymentacji oraz sorpcji

**Table 1.** Comparison of experimental results and calculation results in the processes of flotation, coagulation and sedimentation as well as sorption

Wskaźnik	Flotacja			Koagulacja i sedymentacja			Sorpcja		
	Wzór	Pomiar	Różnica	Wzór	Pomiar	Różnica	Wzór	Pomiar	Różnica
Zo	1635,3	1348	17,6%	143,5	138	3,8%	55,9	54	3,5%
	977,3	878	10,2%	223,7	236	5,2%	126,5	164	29,6%
	1038,7	1060	2,0%	161,2	172	6,3%	123,4	125	1,3%
	990,43	1028	3,7%	298,0	228	23,5%	103,5	94	9,1%
	1789,1	1893	5,5%	227,8	207	9,1%	142,9	114	20,2%
	2543,2	2893	12,1%	273,2	303	9,8%	124,7	124	0,6%
	1187,5	1169	1,6%	114,8	110	4,2%	55,9	61	9,2%
ChZT	4668,7	5190	10,0%	2715,2	2420	10,9%	1166,1	1120	3,9%
	5059,9	4180	17,4%	2516,6	2470	1,9%	1670,0	1720	3,0%
	4629,1	4730	2,1%	2614,0	2520	3,6%	2003,8	2120	5,8%
	4683,1	4730	1,0%	2988,1	3070	2,7%	1894,7	1970	4,0%
	4700,7	4800	2,1%	2840,7	3060	7,2%	2659,0	2560	3,7%
	5710,9	6700	14,8%	3374,1	4110	17,9%	2588,5	3110	20,1%
	3935	3840	2,4%	1663,4	1560	6,2%	1062,9	1340	26,1%
Ee	123,07	148	16,8%	33,3	34	2,2%	20,5	19	7,4%
	129,86	134	3,1%	15,5	15	3,1%	2,0	2	1,0%
	104,89	106	1,0%	12,2	21	42,1%	18,7	18	3,6%
	91,66	91	0,7%	23,6	27	12,7%	18,6	20	7,8%
	130,62	143	8,7%	16,4	16	2,1%	9,0	7	22,1%
	158,9	156	1,8%	67,9	56	17,5%	29,2	34	16,6%
	108,76	131	17,0%	17,3	19	9,2%	13,1	13	0,8%
Sr	-	-	-	-	-	-	16482,9	16724	1,5%
	-	-	-	-	-	-	13106,2	12887	1,7%
	-	-	-	-	-	-	19220,1	18223	5,2%
	-	-	-	-	-	-	22818,8	23511	3,0%
	-	-	-	-	-	-	22284,5	21216	4,8%
	-	-	-	-	-	-	9926,1	9191	7,4%
	-	-	-	-	-	-	27043,1	22837	15,6%



Wskaźnik	Wzór	Pomiar	Różnica
W	75,99	73,01	3,9%
	85,23	85,12	0,1%
	77,07	76,12	1,2%
	80,04	74,03	7,5%
	77,02	76,18	1,1%
	75,61	75,39	0,3%
β	80,17	80,29	0,1%
	4,16	5,04	21,2%
	0,98	1,04	6,1%
	2,37	2,66	12,2%
	2,21	2,1	5,0%
	2,56	2,59	1,2%
	4,24	5,14	21,2%
	1,61	1,62	0,6%

**Tabela 2.** Zestawienie wyników doświadczeń i obliczeń przy pomocy równań w procesie sedymentacji odśrodkowej

**Table 2.** Comparison of experimental results and calculation results in the processes centrifugal sedimentation

Wskaźnik	Wzór	Pomiar	Różnica
t <sub>p</sub>	16,66	15,2	8,8%
	13,04	13,5	3,5%
	17,94	14,9	16,9%
	14,52	15,1	4,0%
	22,92	23,2	1,2%
	11,77	11,29	4,1%
	26,48	32,1	21,2%
k <sub>w</sub>	3,03	2,95	2,6%
	2,07	2,14	3,4%
	3,36	3,2	4,8%
	2,46	2,65	7,7%
	4,68	4,58	2,1%
	1,73	1,98	14,5%
	5,63	6,95	23,4%

**Tabela 3.** Zestawienie wyników doświadczeń i obliczeń przy pomocy równań w procesie pirolizy etap I

**Table 3.** Comparison of experimental results and calculation results in the processes pyrolysis stage I

Wskaźnik	Wzór	Pomiar	Różnica
<b>E<sub>e</sub></b>	93,63	92	1,7%
	53,04	55	3,7%
	106,42	103	3,2%
	70,45	72	2,2%
	150,81	138	8,5%
	36,98	36	2,7%
<b>Zn</b>	178,16	182	2,2%
	1,82	1,87	2,7%
	2,36	2,34	0,8%
	1,71	1,75	2,3%
	2,09	2,03	2,9%
	1,49	1,38	7,4%
	2,68	3,05	13,8%
	1,43	1,52	6,3%

**Tabela 4.** Zestawienie wyników doświadczeń i obliczeń przy pomocy równań w procesie pirolizy etap II

**Table 4.** Comparison of experimental results and calculation results in the processes pyrolysis stage II

Wskaźnik	Wzór	Pomiar	Różnica
<b>b</b>	24,67	24,3	1,5%
	18,91	17,6	6,9%
	15,46	15,2	1,7%
	15,54	15,6	0,4%
	13,8	14	1,4%
	17,59	17,5	0,5%
	13,55	12,7	6,3%

**Tabela 5.** Zestawienie wyników doświadczeń i obliczeń przy pomocy równań w procesie pirolizy etap III

**Table 5.** Comparison of experimental results and calculation results in the processes pyrolysis stage III

## 7. Podsumowanie

Przedstawiony opis matematyczno-analityczno-empiryczny układu podczyszczania ścieków uruchomionego i pracującego w zakładzie SUPERFISH w Kukince koło Ustronia Morskiego, sprawdza się w rzeczywistych warunkach pracy układu podczyszczania ścieków. Zatem istnieje możliwość matematycznego opisu procesów zastosowanych w ramach tego układu, a co za tym idzie, ich symulowania i prognozowania otrzymanych rezultatów. Opis matematyczny empiryczno-analityczny układu może być poszerzany poprzez wprowadzenie nowych parametrów (odczynników chemicznych, flokulantów czy sorbentów), powiększając zakres jego stosowania, a także umożliwiając prognozowanie wyników w innych układach podczyszczania podobnych ścieków w analogicznych zakładach przetwórstwa ryb.

## Literatura

1. **Anielak A.M.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i rotacyjnej*. Praca doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch, Politechnika Śląska 1983.
2. **Bartkiewicz B., Królikowski A., Lebedowski M.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN Nr 10, Lublin 2002. ss.187÷243.
3. **Czerwiński J.B., Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A.:** *Metody statystyczne dla chemików*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.
4. **Dąbkowski J.:** *Statistica for Windows*. StatSoft Polska, Kraków 1997.
5. **Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Badania podczyszczania poprodukcyjnego ścieku z zakładu przetwórstwa ryb w procesie flotacji*. Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Inżynieria Środowiska Zeszyt 15, Białystok 2001. ss.235÷244.
6. **Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Badania podczyszczania ścieków poprodukcyjnych z przetwórstwa ryb w procesie sorpcji*. II Kongres Inżynierii Środowiska, Materiały tom 1, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN vol. 32, Lublin 2005. ss.679÷687.
7. **Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Badania podczyszczania ścieków z zakładu przetwórstwa ryb w procesie flotacji z zastosowaniem wybranych odczynników*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej nr 21, Koszalin 2003. ss.385÷404.
8. **Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Podczyszczanie ścieków z zakładu przetwórstwa ryb w procesie koagulacji i sedymentacji*. „Problemy gospodarki wodościekowej w regionach rolniczo-przemysłowych” Materiały, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN vol. 30, Białowieża 2005. ss.519÷547.
9. **Haba A., Szopik D.:** *Skuteczność oczyszczania ścieków z przetwórstwa ryb w procesach mikroflotacji i elektroflotacji*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna Nr 4, 1994. ss.109÷110.
10. **Oktaba W.:** *Elementy statystyki matematycznej i metodyka doświadczalnictwa*. PWN, Warszawa 1966.
11. **Pawłowski L.:** *Inżynieria środowiska w wydobywaniu, przekształcaniu i użytkowaniu zasobów ziemi*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN Nr 10, Lublin 2002. ss.69÷83.
12. **Pawłowski L.:** *Metody separacji w recyrkulacji składników ściekowych*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej nr 21, Koszalin 2003. ss.41÷54.
13. **Piecuch T., Anielak A.M.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i odśrodkowej zawiesiny poflotacyjnych odpadów cynku i ołowiu*. Archiwum Górnictwa Tom 29, Zeszyt 3, 1984. ss.405÷432.
14. **Piecuch T., Anielak A.M.:** *Vergleich der Entwässerung bei Druck und Zentrifugalfiltration mit Statistischen Modellen*. Chemische Technik, Leipzig 1987.
15. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Analysis of centrifugal sedimentation process of post-production suspension from timber processing plant using Floccel type flocculant*. Env. Prot. Eng. Vol. 28, No 2, , 2002. pp.105÷117.

16. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Badania procesu odwirowania zawiesiny poprodukcyjnej zakładu przetwórstwa drewna POLSPAN-KRONOSPAN*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska nr 15, Koszalin-Ustronie Morskie 1999. ss.323÷344.
17. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Metodyka określania zanieczyszczeń w odciekach ze składowisk wiórów i pyłów drzewnych*. Ogólnopolskie Sympozjum nt.: „Metody badań powietrza, wody i gleby wokół składowisk odpadów”, Kraków 1996. ss.97÷126.
18. **Piekarski J.:** *Opracowanie technologii oczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych*. Praca doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch, Politechnika Warszawska 2000.
19. **Stanisz A.:** *Przystępny kurs statystyki*. StatSoft Polska, Kraków 1998.
20. **Zimińska H.:** *Ścieki przemysłu rybnego – charakterystyka, oczyszczanie i wykorzystanie*. Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej nr 390, Chemia XXVII, Gdańsk 1986. ss.127÷152.

## Mathematical Description of Wastewater from Fish Processing Treatment Technology

### Abstract

The paper presents results of mathematical analysis of laboratory research results on wastewater from fish processing treatment technology which includes following unit processes: flotation, coagulation and sedimentation, sorption, centrifugal sedimentation, pyrolysis and utilization of secondary wastes from pyrolysis. Each node of technology presented in figure 1 was researched in laboratory scale. Results of this research were mathematically analyzed using central point method, developed by Prof. Tadeusz Piecuch. After analysis set of mathematical equations describing influence of tested independent parameters on resulting parameters was gained, presented in chapter 5 of this paper. Next some of these results were tested in real conditions, in the wastewater treatment plant built in SUPERFISH fish processing plant on the basis of diagram presented in the figure 1. Results of analysis of treated wastewater in the installation were compared with results of mathematical calculations using equations from chapter 5.

Analysis of differences between test results and mathematical results allows to state that presented mathematical analytical and empirical description of wastewater from fish processing established and working in SUPERFISH plant in Kukinka near Ustronie Morskie, is precise enough after transferring it from laboratory scale into real conditions of wastewater treatment plant work. Therefore it is possible to describe mathematically processes used in this installation, and what follows, it is possible to simulate these processes and predict results of their work. This mathematical analytical and empirical description may be extended by introduction of New parameters (chemical reagents, flocculants or sorbents) broadening its usage range, as well as prediction of results in other treatment installations of similar wastewater in similar fish processing plants.