

**ZESZYTY  
NAUKOWE  
POLITECHNIKI  
ŚLĄSKIEJ**

JANUARY BIEŃ



P.3355/86

**KONWENCJONALNE I NIEKONWENCJONALNE  
PRZYGOTOWANIE OSADÓW ŚCIEKOWYCH  
DO ODWADNIANIA**

**INŻYNIERIA  
ŚRODOWISKA**

**Z. 27 A  
GLIWICE  
1986**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 892

JANUARY BIEN



P.3355/86

**KONWENCJONALNE  
I NIEKONWENCJONALNE  
PRZYGOTOWANIE OSADÓW  
ŚCIEKOWYCH DO ODWADNIANIA**

GLIWICE

1986

48/86

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Edward S. Kempa

Prof. mgr inż. Eugenia Kowalska

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl  
REDAKTOR DZIAŁU — Dr inż. Wacław Kusznik  
SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Stinzing  
CZŁONKOWIE KOLEGIUM — Prof. dr hab. inż. Adolf Maciejny  
— Prof. dr inż. Stanisław Malzacher  
— Prof. dr hab. inż. Bronisław Skinderowicz

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Mgr Roma Łoś

Wydano za zgodą

Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0072-4696

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej  
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

---

Nakł. 160+85 Ark. wyd. 7,6 Ark. druk. 6,5 Papier offset. kl. III. 70x100, 78g  
Oddano do druku 17.07.86 Podpis. do druku 11.08.86 Druk ukończ. we wrześniu 1986  
Zam. 701/86 O-24 Cena zł 114,-

---

Skład, fotokopie, druk i oprawę  
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

P2/87

## SPIS TREŚCI

	Str.
1. WPROWADZENIE .....	11
2. CEL I ZAKRES PRACY .....	14
3. CZĘŚĆ TEORETYCZNA .....	16
3.1. Koagulacja konwencjonalna i polimeryczna .....	16
3.2. Fale ultradźwiękowe i zjawisko kawitacji ultradźwiękowej ...	18
3.2.1. Czynne działanie fal ultradźwiękowych .....	20
3.2.2. Oddziaływanie ultradźwięków w układach zdyspergowanych .....	20
3.2.3. Biernie działanie fal ultradźwiękowych .....	22
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	26
4.1. Wprowadzenie .....	26
4.2. Aparatura .....	26
4.3. Metodyka badań .....	31
4.3.1. Pomiar prędkości propagacji fal ultradźwiękowych ....	32
4.3.2. Mikroskopowe badania struktury osadu .....	32
4.3.3. Pomiar czasu ssania kapilarnego .....	32
4.3.4. Pomiar potencjału elektrokinetycznego .....	32
4.3.5. Zagęszczanie grawitacyjne .....	33
4.3.6. Badania procesu filtracji próżniowej .....	33
4.3.7. Odwadnianie osadów metodą wirowania .....	34
4.4. Charakterystyka badanych osadów i warunki prowadzenia doświadczeń .....	34
4.5. Wstępne obserwacje .....	37
4.5.1. Analiza wyników wstępnych .....	40
4.6. Badania właściwe .....	46
4.6.1. Efekty preparowania osadów ściekowych środkami chemicznymi .....	47
4.6.1.1. Zmiany struktury kondycjonowanych osadów ...	47
4.6.1.2. Zmiany oporu właściwego filtracji i uwodnienia końcowego osadów kondycjonowanych .....	51
4.6.2. Nadźwiękawianie osadów .....	56
4.6.2.1. Wpływ ultradźwięków na strukturę osadów ....	56
4.6.2.2. Prędkość propagacji fal ultradźwiękowych ...	60
4.6.2.3. Zmiany oporu właściwego filtracji podczas nadźwiękawiania i preparowania osadów ściekowych środkami chemicznymi .....	64

	Str.
4.6.2.4. Czas ssania kapilarnego .....	67
4.6.2.5. Zmiany wartości potencjału elektrokinetycznego dzeta .....	71
5. Dyskusja wyników .....	75
5.1. Zagęszczanie grawitacyjne .....	75
5.2. Filtracja próżniowa .....	76
5.3. Wirowanie .....	77
5.4. Wpływ temperatury na wielkość cząstek .....	78
5.5. Propagacja fal ultradźwiękowych w świetle zmian struktury osadów .....	83
5.6. Optymalny zakres nadźwiękawiania (czynnego oddziaływania) ...	83
5.7. Efekt "upakowania" cząstek .....	84
5.8. Różnice zmian oporu właściwego filtracji osadów nadźwiękawianych i preparowanych środkami chemicznymi .....	85
5.9. Asocjacyjno-solwatacyjna charakterystyka nadźwiękawianych osadów .....	87
5.10. Zmiany struktury nadźwiękawianych osadów a ich właściwości hydrauliczne .....	88
5.11. Kolejność nadźwiękawiania i preparowania osadów środkami chemicznymi .....	89
5.12. Potencjał elektrokinetyczny dzeta .....	90
6. Podsumowanie dyskusji .....	92
7. Wnioski końcowe .....	95
LITERATURA .....	97
STRESZCZENIA .....	101

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. ВВЕДЕНИЕ .....	11
2. ЦЕЛЬ И ОБЪЕМ РАБОТЫ .....	14
3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	16
3.1. Конвенционная и полимерная коагуляция .....	16
3.2. Ультразвуковые волны и явление ультразвуковой кавитации .....	18
3.2.1. Активное действие ультразвуковых волн .....	20
3.2.2. Воздействие ультразвуков в диспергированных системах .	22
3.2.3. Пассивное действие ультразвуковых волн .....	22
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	26
4.1. Введение .....	26
4.2. Аппаратура .....	26
4.3. Методика опытов .....	31
4.3.1. Измерение скорости распространения ультразвуковых волн	32
4.3.2. Микроскопическое исследование структуры осадка .....	32
4.3.3. Измерение времени капиллярного сосания .....	32
4.3.4. Измерение электрокинетического потенциала .....	32
4.3.4. Измерение электрокинетического потенциала .....	32
4.3.5. Гравитационное сгущение .....	33
4.3.6. Исследование процесса фильтрации под вакуумом .....	33
4.3.7. Обезвоживание осадков методом центрифугирования .....	34
4.4. Характеристика исследуемых осадков и условия проведения опы- тов .....	34
4.5. Исходные наблюдения .....	37
4.5.1. Анализ исходных результатов .....	40
4.6. Присущие исследования .....	46
4.6.1. Эффекты препарирования сточных осадков химическими средствами .....	47
4.6.1.1. Изменения структуры кондиционированных осад- ков .....	47
4.6.1.2. Изменения удельного сопротивления фильтрации и конечной гидратации кондиционированных осад- ков .....	51
4.6.2. Звукофикация осадков .....	56
4.6.2.1. Влияние ультразвуков на структуру осадков ...	56
4.6.2.2. Скорость распространения ультразвуковых волн.	60
4.6.2.3. Изменения удельного сопротивления фильтрации во время звукофикации и препарирования сточ- ных осадков химическими средствами .....	64

	Стр.
4.6.2.4. Время капиллярного сосания .....	67
4.6.2.5. Изменения величины электрокинетического потенциала дзета .....	71
5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	75
5.1. Гравитационное ступение .....	75
5.2. Фильтрация под вакуумом .....	76
5.3. Центрифугирование .....	77
5.4. Влияние температуры на величину частиц .....	78
5.5. Распространение ультразвуковых волн в случае изменения структуры осадков .....	79
5.6. Оптимальный предел звукофикации (активного воздействия) .....	83
5.7. Эффект "упаковки" частиц .....	84
5.8. Разницы изменений удельного сопротивления фильтрации осадков звукофицированных и препаратированных химическими средствами ..	85
5.9. Ассоциативно-сольватационная характеристика звукофицированных осадков .....	87
5.10. Изменения звукофицированной структуры осадков а их гидравлические свойства .....	88
5.11. Последовательность звукофикации и препаратирования осадков химическими средствами .....	89
5.12. Электрокинетический потенциал дзета .....	90
6. РЕЗЮМЕ ДИСКУССИИ .....	92
7. КОНЕЧНЫЕ ВЫВОДЫ .....	95
ДИТЕРАТУРА .....	97
РЕЗЮМЕ .....	101

## CONTENTS

	Page
1. INTRODUCTION .....	11
2. THE AIM AND SCOPE OF THE PAPER .....	14
3. THEORETICAL PART .....	16
3.1. Conventional and polymer coagulation .....	16
3.2. Ultrasonic waves and the phenomena of ultrasonic cavitation..	18
3.2.1. The active reaction of ultrasonic waves .....	20
3.2.2. The interaction of ultrasounds in dispergated systems.	22
3.2.3. The passive reaction of ultrasonic waves .....	22
4. EXPERIMENTAL PART .....	26
4.1. Introduction .....	26
4.2. Apparatus .....	26
4.3. The methodology of investigations .....	34
4.3.1. Measurement of ultrasonic waves propagation velocity .	32
4.3.2. Microscopic examination of sludge structure .....	32
4.3.3. Measurement of capillary suction time .....	32
4.3.4. Measurement of electrokinetic potential .....	32
4.3.5. Gravitational concentration .....	33
4.3.6. The investigation of vacuum filtration process .....	33
4.3.7. Sludge dewatering by centrifugal methods .....	34
4.5. Preliminary observations .....	37
4.6. Real investigations .....	46
4.6.1. Effects of sewage sludge conditioning by chemical means .....	47
4.6.1.1. Changes in the structures of preconditioned sludges .....	47
4.6.1.2. Changes in the mean filtration resistance and final dewatering of preconditioned sludges ..	51
4.6.2. Sludge sound amplification .....	56
4.6.2.1. Effect of ultrasounds on sludge structure ...	56
4.6.2.2. Velocity of ultrasonic wave propagation .....	60
4.6.2.3. Changes in mean filtration resistance during the process of sound amplification and sludge conditioning by chemical means .....	64



	Str.
4.6.2.4. Capillary suction time .....	67
4.6.2.5. Changes in the electrokinetic potential value-dzeta .....	71
5. DISCUSSION ON RESULTS .....	75
5.1. Gravitational concentration .....	76
5.2. Vacuum filtration .....	76
5.3. Centrifugation .....	76
5.4. Effect of temperature on particle size .....	78
5.5. Ultrasonic wave propagation in relation to sludge structure changes .....	83
5.6. Optimum sound amplification range (active reaction) .....	83
5.7. Effect of particle "packing" .....	84
5.8. Differences in changes of mean filtration resistance of sound amplified sludge and sludges conditioned by chemical means .....	85
5.9. Associative and solvational characteristics of sound amplified sludges .....	87
5.10. Changes in the structures of non-amplified sludges and their hydraulic properties .....	88
5.11. Sequence of sound amplification and conditioning of sludges by chemical means .....	88
5.12. Electrokinetic potential dzeta .....	90
6. SUMMING UP .....	92
7. FINAL CONCLUSIONS .....	95
REFERENCES .....	97
SUMMARY .....	101

## OZNACZENIA

- a - długość drogi przebytej przez cząstkę,  $\mu\text{m}$
- b - wartość tangensa kąta nachylenia prostej funkcji w układzie,  $t/v$ , v
- c - koncentracja suchej masy placka osadu na jednostkę objętości filtratu,  $\text{kg}/\text{m}^3$
- $c_p$  - ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu,  $\text{J}/\text{kg K}$
- $c_v$  - ciepło właściwe przy stałej objętości,  $\text{J}/\text{kg K}$
- d - średnica cząstki, m
- g - przyspieszenie ziemskie,  $\text{m s}^{-2}$
- $h_0$  - wysokość warstwy osadu przed zagęszczaniem, m
- $h_1$  - wysokość warstwy osadu po czasie  $t_1$ , m
- $h_x$  - wysokość warstwy osadu wyznaczona na osi rzędnych (h) przez styczną do krzywej zagęszczania w punkcie  $h_t$ , t, m
- h - wysokość warstwy osadu po czasie  $t_1$ , m
- $h_l$  - liczba punktów zerowych interferencji na drodze "Δl", b.w.
- l - odległość między elektrodami w celce zetametru, cm
- r - opór właściwy filtracji osadu,  $\text{m kg}^{-1}$
- t - czas, s
- $t_1$  - czas trwania fazy swobodnego opadania cząstek, s
- $t_1'$  - czas trwania opadania skrzepowanego przy  $h_x$ , s
- $t_a$  - czas przebiegu cząstki na drodze "a", s
- u - prędkość opadania cząstki,  $\text{m s}^{-1}$
- $\dot{u}$  - prędkość rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w ośrodku,  $\text{m s}^{-1}$
- $w_0$  - uwodnienie początkowe osadu, %
- x - amplituda fali,  $\text{m}^{-1}$
- A - stopień rozdziału, %
- $A_1$  - powierzchnia rzutu cząstki na płaszczyznę,  $\text{m}^2$
- $C_k$  - koncentracja suchej masy w osadzie odwodnionym,  $\text{kg m}^{-3}$
- $C_0$  - koncentracja suchej masy w osadzie przed odwodnieniem,  $\text{kg m}^{-3}$

- $C_z$  - koncentracja suchej masy w filtracie (odcieku),  $\text{kg m}^{-3}$
- $F$  - powierzchnia filtracyjna,  $\text{m}^2$
- $I$  - natężenie fali,  $\text{W cm}^{-2}$
- $N$  - moc przenoszona przez fale ultradźwiękowe,  $\text{W}$
- $P$  - ciśnienie wywierane przez ośrodek na cząstkę,  $\text{Nm}^{-2}$
- $S$  - powierzchnia rozchodzenia się fali,  $\text{cm}^2$
- $T$  - temperatura,  $\text{K}$
- $U$  - ruchliwość elektroforetyczna,  $\text{m.cm/Vs}^{-1}$
- $U_p$  - napięcie pomiarowe,  $\text{V}$
- $V_I$  - prędkość cząstki w fazie opadania swobodnego,  $\text{ms}^{-1}$
- $V_{II}$  - prędkość cząstki w fazie opadania skrępowanego,  $\text{ms}^{-1}$
- $V$  - objętość,  $\text{dm}^3$
- $\alpha$  - współczynnik rozszerzalności objętościowej,  $\text{deg}^{-1}$
- $\beta_{ad}$  - adiabatyczny współczynnik ściśliwości,  $\text{m}^2\text{N}^{-1}$
- $\beta_{iz}$  - izotermiczny współczynnik ściśliwości,  $\text{m}^2\text{N}^{-1}$
- $\Delta l$  - przemieszczenie sondy ultradźwiękowej,  $\text{m}$
- $\Delta P$  - różnica ciśnień w procesie filtracji,  $\text{Nm}^{-2}$
- $\delta$  - napięcie powierzchniowe,  $\text{Nm}^{-1}$
- $\epsilon$  - przenikalność dielektryczna,  $\text{mV}$
- $\xi$  - potencjał elektrokinetyczny,  $\text{V} \cdot 10^{-3}$
- $\eta$  - współczynnik lepkości dynamicznej fazy ciekłej,  $\text{Nsm}^{-2}$
- $\lambda$  - współczynnik oporu ośrodka, b.w.
- $\nu$  - częstotliwość pomiarowa ultradźwięku,  $\text{s}^{-1}$
- $\rho$  - gęstość ośrodka,  $\text{kg m}^{-3}$
- $\rho_f$  - gęstość filtratu,  $\text{kg m}^{-3}$
- $\rho_c$  - gęstość ośrodka ciekłego,  $\text{kg m}^{-3}$
- $\rho_{st}$  - gęstość cząstek ciała stałego,  $\text{kg m}^{-3}$
- $\omega$  - częstotliwość drgań fali ultradźwiękowej

## 1. WPROWADZENIE

Intensywne badania w zakresie odwadniania uciążliwych o wysokim stopniu uwodnienia osadów ściekowych są przedmiotem poszukiwań w ramach szeregu dyscyplin naukowych, jak: inżynieria sanitarna, inżynieria procesowa, chemia fizyczna, chemia polimerów, biologia, reologia i inne. Badania naukowe koncentrują się na zależnościach między właściwościami osadów a ich strukturą oraz na próbach wyjaśnienia mechanizmu oddziaływania różnych czynników przy różnych parametrach eksploatacyjnych.

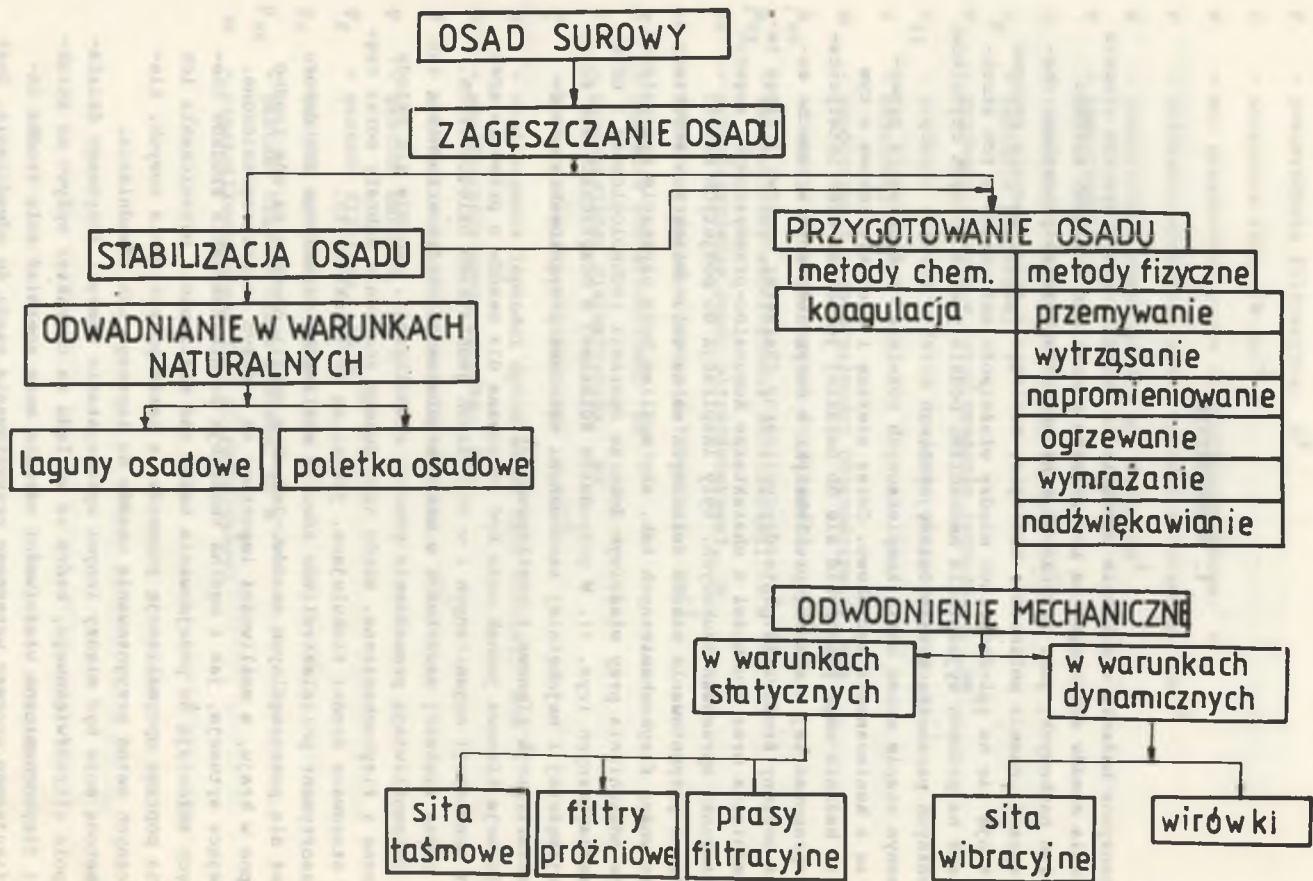
Na obecnym etapie wobec braku kompleksowych rozwiązań poszukiwania prowadzone są z konieczności wycinkowo. Coraz szersze i wielokierunkowe w tym zakresie badania mogą przyczynić się do bardziej jednoznacznych interpretacji i opracowań tej niełatwej problematyki o dużym znaczeniu w ramach zagadnień ochrony środowiska. Interdyscyplinarny charakter naukowy i ranga tego zagadnienia oraz trudności o charakterze komunalno-przemysłowym, sugerujące kierunki opracowań naukowych, były inspiracją do podjętych badań.

Wstępne przygotowanie osadów ściekowych ma na celu zmianę ich struktury i właściwości fizykochemicznych tak, aby możliwe było uzyskanie optymalnych efektów odwadniania przy właściwym doborze operacji technologicznej i urządzeń mechanicznych (rys. 1). W gospodarce ściekowej w oczyszczalniach ścieków najczęściej i najchętniej stosowanymi metodami przygotowania osadów jest stabilizacja tlenowa i beztlenowa [1].

Stabilizacja tlenowa jednak może być stosowana dla osadów o przeważającej ilości substancji organicznych i w mniejszych jednostkach osiedleńczych. Wobec coraz większej zawartości w osadach substancji, które utrudniają lub wręcz uniemożliwiają prowadzenie procesu stabilizacji, stosuje się metody chemiczne i fizykochemiczne. Wśród nich dużego znaczenia nabrały coraz częściej stosowane środki flokulujące, jakimi są polielektrolity.

Duży asortyment polielektrolitów stwarza możliwości właściwego ich doboru również dla poszczególnych osadów. Jednak w chwili obecnej są one trudno dostępne w kraju, a możliwości importowe są w dużym stopniu ograniczone. Istniejąca sytuacja, jak i ogólna tendencja do niestosowania środków chemicznych skłaniają do podejmowania badań nad możliwością ograniczenia ich zużycia poprzez optymalizację procesów, a także poszukiwania nowych, niechemicznych metod przygotowania osadów do lepszego ich odwadniania.

Taką metodą może być między innymi wykorzystanie energii (czynnego działania) pola ultradźwiękowego, które ze względu na charakter wpływu na strukturę i fizykochemiczne właściwości ośrodka może spełniać rolę środka intensyfikującego procesy wstępnego przygotowania osadu do odwadniania. Jest

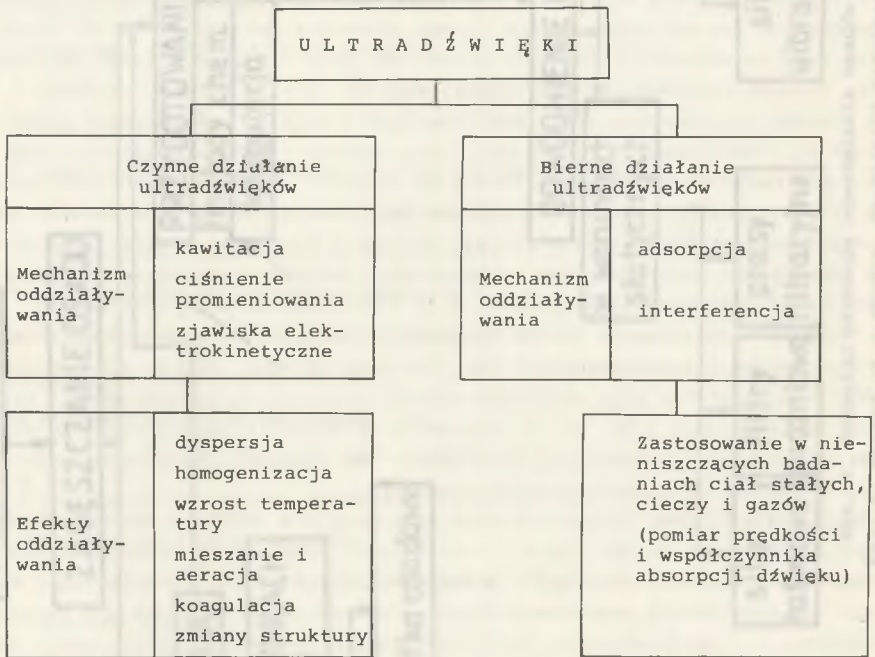


Rys. 1. Przegląd procesów odwadniania osadów  
 Fig. 1. Survey of o sludge dewatering processes



## 2. CEL I ZAKRES BADAŃ

Udarowe i termiczne oddziaływania fali ultradźwiękowej, wprowadzanej do układu jako czynnik zaburzenia, wywołują szereg zmian (efekty tych zmian podaje załączone zestawienie).



Dla udokumentowania wymienionego wielokierunkowego czynnego oddziaływania fal ultradźwiękowych w układach zdyspergowanych badania własne koncentrowały się wg następujących tez:

- a) Na możliwości wykorzystania (obok koagulantów i flokulantów) specyficznych właściwości tych fal do intensyfikacji procesów koagulacji i flokulacji osadów ściekowych zwłaszcza trudno odwadniających się.
- b) Wobec zróżnicowanych wymiarów cząstek zawiesin, występujących w osadach ściekowych, właściwości fizykochemiczne tych cząstek oraz optymalne parametry procesów odwadniania wiążą się ściśle z określonym zakresem rozmiarów cząstek. Podjęto zatem próbę ustalenia granic (dolnej i gór-

nej) tych wielkości i zdolności upakowania cząstek badanych osadów w kontekście współzależności zmian struktury osadów oraz wartości wskaźników; potencjału elektrokinetycznego dzeta, prędkości propagacji fal ultradźwiękowych, zmian wartości oporu właściwego filtracji i końcowego uwodnienia badanych osadów, kondycjonowanych środkami chemicznymi a także nadźwiękawianych.

- c) Ultradźwięki działają zarówno dyspergująco, jak i koagulująco na dany osrodek. Istnieje także trudny do ustalenia okres przejściowy o określonych cechach oddziaływania uzależniony od różnych czynników. Wyznaczenie obszaru przechodzenia dyspergującego działania ultradźwięków w koagulujące jak i towarzyszących zmian właściwości osadów ściekowych podjęto, opierając się na analizie mikroskopowej ich makrostruktury w powiązaniu ze zmianami wytypowanych wskaźników.

Celem pracy było eksperymentalne udowodnienie powyższych zależności. wykorzystanie wyników do teoretycznego pogłębienia i interpretacji zjawisk towarzyszących w procesach odwadniania osadów ściekowych, a także do określenia przydatności i skuteczności zastosowanych środków i wskaźników.

W zakres pracy wchodziło także wprowadzenie dla szybkiej kontroli zachodzących zmian w strukturze osadów (a w ślad za tym zmian ich właściwości oraz efektywności procesu odwadniania) ultradźwiękowej techniki pomiarowej umożliwiającej obserwacje zmian rozchodzenia się fali ultradźwiękowej, co jest nowym niekonwencjonalnym zastosowaniem, jak również wykorzystanie (po raz pierwszy w tym zakresie) na szerszą skalę mikroskopowej analizy zmian makrostruktury osadów ściekowych do fizykochemicznej jednoznacznej interpretacji oddziaływania elektrolitów, polielektrolitów i ultradźwięków.

Efekty uzyskane w części doświadczalnej związane z wprowadzeniem nowego czynnika i nowych technik pomiarowych mogłyby posłużyć jako materiał do wykorzystania przy opracowaniu założeń projektowych urządzeń do intensyfikacji i kontroli technologicznych operacji w procesach odwadniania osadów ze ścieków komunalnych i przemysłowych, zwłaszcza w przypadkach szczególnie trudnych.



### 3. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

#### 3.1. Koagulacja konwencjonalna i polimeryczna

Koagulacja cząstek koloidalnych znalazła praktyczne zastosowanie w technice uzdatniania wody i jest adaptowana z powodzeniem przy oczyszczaniu ścieków komunalnych i przemysłowych oraz kondycjonowaniu osadów ściekowych przed ich odwadnianiem, stanowiących bardziej złożone i odporne środowisko niż woda. Jakkolwiek dyskusja nad jednoznacznym zdefiniowaniem procesów koagulacji i flokulacji i ich mechanizmu trwa nadal, to można powiedzieć, że efektem obu tych procesów jest eliminacja cząstek zawieszonych czy rozproszonych w jednostce objętości.

W praktyce przemysłowej wody w obiegach większości zakładów, a także odprowadzane z nich ścieki rozważa się jako układy hydrofobowe (liofobowe) o ograniczonej stabilności, zwłaszcza w przypadku zawiesin gruboziarnistych, w których dominuje działanie sił ciężkości.

Efektywna część ciągłych zderzeń cząstek fazy rozproszonej w wyniku ruchów Browna może prowadzić do koagulacji, a liczba tych zderzeń decyduje o szybkości procesu. W układach o zróżnicowanej wielkości ziarn mówi się o tzw. heterokoagulacji, w której znak i wielkość potencjału dzeta odgrywają drugorzędą rolę wobec sił wiążących cząstki (ciało stałe - ciecz oraz ciecz-ciecz), szybkość zaś przyczepności małych ziarn do dużych jest kilkaset razy większa niż wzajemne przyleganie małych ziarn.

Zmniejszenie powierzchni granicznych między fazą ciekłą i stałą osadu oraz zmniejszenie sił powierzchniowych powodują osłabienie sił wiążących dipole wody z cząstkami stałymi, w wyniku czego zwiększa się ilość wody wolnej. Takie zmiany struktury fizykochemicznej osadu wpływają z kolei na szybsze i efektywniejsze jego odwodnienie. Koagulację osadów ściekowych, jak wiadomo, można wywołać poprzez dodawanie elektrolitu, polielektrolitu, ogrzewanie, wymrażanie, działanie radiochemiczne, czynne oddziaływanie fal ultradźwiękowych i inne.

Proces koagulacji, a więc łączenie się cząstek rozproszonych w układzie dyspersyjnym w większe zespoły, następuje po dodaniu elektrolitu w wyniku obniżenia wartości potencjału powierzchni cząstek fazy rozproszonej lub zaniku stabilizującej warstewki dyfuzyjnej dookoła cząstek. Częściowa dehydratacja cząstek zawiesiny bądź częściowa destrukcja podwójnej warstwy elektrycznej w przypadku zaburzenia stanu równowagi układu wpływa na energetyczne i desorpcyjne zróżnicowanie powierzchni cząstek ciała stałego, a różne obszary aktywności prowadzą do nierównomiernego pokrycia tej po-

wierzchni i niepełnej adsorpcji flokulanta. Zmienia się także termodynamiczna charakterystyka układu, wzrasta bowiem jego energia swobodna w wyniku zakłóceń struktury, zmian stanu uporządkowania i zmian wywołanych tarciem cząstek osadu z cząstkami wody.

W konwencjonalnej koagulacji stosowane są (w odpowiednich dawkach, przy optymalnym pH i właściwej temperaturze) takie elektrolity, jak: siarczan glinowy, siarczan żelazawy, chlorek żelazowy, węglan magnezu niekiedy wapno i inne. W procesie koagulacji partycypują jony elektrolitu o znaku przeciwnym niż ładunek cząstek koloidalnych. Im wyższa jest wartościowość wytrącającego jonu, tym niższa jest tzw. "wartość koagulacyjna", czyli wraz z wartościowością jonu elektrolitu rośnie zdolność koagulowania koloidu zgodnie z regułą Schultze-Hardy'ego.

Analogicznie do znaczenia pojęć progę kawitacji czy energii aktywacji wartość koagulacyjna określa minimalne stężenie dodanego elektrolitu, po przekroczeniu którego następuje łączenie cząstek koloidalnych.

Wzrost dawki reagenta powyżej wartości optymalnej nie tylko nie zwiększa intensywności aglomeracji cząstek, lecz przeciwnie wprowadzony w nadmiarze aktywny, nieadsorbowany flokulant pogarsza proces łączenia się cząstek i stabilizuje wtórnie zawiesinę [2]. Przedawkowanie zatem zmniejsza własności filtracyjne osadu ściekowego i obniża efektywność procesu odwadniania.

Z tego względu również tzw. "wartość hydratacji", kształtująca energetyczne właściwości cząstek, jak i bilans hydrofilowo-hydrofobowy odgrywają istotną rolę w procesie agregacji cząstek.

W większości nowszych technologii mechanicznego odwadniania osadów coraz częściej do wstępnego preparowania osadów oprócz koagulantów tradycyjnych stosuje się polielektrolity. W praktyce istotną rolę odgrywają wielko-cząsteczkowe polielektrolity organiczne, głównie polimery na bazie akrylamidu lub kwasu metakrylowego. Budowa i forma przestrzenna wielko-cząsteczkowych polimerów, ich właściwości i mechanizm oddziaływania, a także modyfikacja i zastosowanie są przedmiotem licznych monografii, publikacji i raportów. Z tego względu w niniejszej pracy ograniczono się do przedstawienia tylko fragmentarycznych danych z tego zakresu, niezbędnych do opracowania wyników własnych badań. Należy również podkreślić, że producenci otaczają często ścisłą tajemnicą skład i budowę polielektrolitów, czy możliwości ich modyfikowania, reklamując wyłącznie ich wysokie walory użytkowe. Jak ogólnie wiadomo, dodatek naturalnych i syntetycznych polielektrolitów powoduje, w wyniku ich adsorpcji równocześnie na powierzchni kilku cząstek, tzw. "mostkowanie" i tworzenie się makrocząsteczek. Dzięki swej budowie polielektrolity powodują równocześnie koagulację i flokulację zawiesin.

Działanie koagulujące polielektrolitu związane jest z obecnością w jego cząsteczce dużej liczby grup jonogennych, zdolnych do dysocjacji elektrolitycznej. Efekt flokulującego działania polielektrolitu, jak wspomniano wcześniej, zależy także od stosowanych dawek flokulantów w stosunku do ilości zawiesin.

Obserwowane różnice aktywności stosowanych flokulantów są częściowo wynikiem przegrupowania wiązań i zmiany stopnia dehydratacji. Istotną rolę w zróżnicowaniu aktywności i własności adsorpcyjnych polielektrolitów odgrywa także ich podatność bądź odporność na działanie deformujące.

Poza normalnymi różnicami w budowie łańcucha dwóch różnych polimerów, poza zmienną liczbą grup funkcyjnych, jonogennością i innymi elementami struktury (starannie utajonymi przez producentów) tak różnice jak i intensywność oddziaływania może być np. efektem dodatkowej modyfikacji, połączonej z odkształceniem łańcucha, ze zmianą formy i masy cząsteczkowej pod wpływem pola elektrycznego, magnetycznego lub ultradźwiękowego.

Z drugiej strony przyczyną różnic oddziaływania flokulantów w różnych jak i w tym samym ośrodku może być także zróżnicowana selektywna zdolność adsorbowania cząstek, podobnie jak wspomniano wcześniej "wartość koagulacyjna" uzależniona od wartościowości wytrącanego jonu.

### 3.2. Fale ultradźwiękowe i zjawisko kawitacji ultradźwiękowej

Fala ultradźwiękowa jako wynik rytmicznych drgań cząsteczek ośrodka, w którym się rozchodzi, niesie w kierunku swego biegu energię. Natężenie jej określa wzór:

$$I = \frac{N}{S} \cdot W \cdot \text{cm}^{-2} \quad (1)$$

W zależności od natężenia fali ultradźwiękowej rozróżnia się bierne i czynne działanie fal ultradźwiękowych. W przypadku gdy badane jest zachowanie się fali o małej energii i bardzo niewielkiej amplitudzie przy przejściu przez ośrodek, mówi się o biernym działaniu ultradźwięków, wykorzystywanych w technice pomiarowej w nieniszczących badaniach struktury ośrodka i przy wyznaczaniu wielkości fizykochemicznych, których często nie można wyznaczyć inaczej. W przypadku gdy wykorzystuje się energię, jaką niosą fale ultradźwiękowe, mówimy o czynnym działaniu pola.

W powiązaniu z prędkością propagacji fali w danym ośrodku i jego gęstością natężenie fali jako wielkość charakterystyczną dla działania pola ultradźwiękowego określić można wzorem:

$$I = \frac{\rho \cdot v^2}{2} \cdot x \cdot \omega^2, \quad W \text{ cm}^{-2} \quad (2)$$

Przejściu fali ultradźwiękowej o odpowiednio dużym natężeniu przez ośrodki ciekłe i gazowe towarzyszą zjawiska "pierwotne", takie jak: kawitacja, ciśnienie promieniowania oraz zjawiska wtórne o charakterze fizykochemicznym, jak: dyspersja i koagulacja ultradźwiękowa, zjawiska elektrokinetyczne, utlenianie, redukcja i inne,

Zjawisko kawitacji, tj. tworzenie się pustych przestrzeni i ich zanik oraz rezonansowe drgania pęcherzyków gazowych badano już w roku 1936 i w latach następnych. Ponieważ rozchodzenie się fali ultradźwiękowej polega na szybkich okresowych zmianach ciśnienia w ośrodku, zatem chwilowe obniżenie ciśnienia w określonej objętości wewnątrz cieczy, poniżej wartości wynikającej z sił spójności, powoduje rozerwanie ciągłości ośrodka i wytwarzanie się w tej fazie jego rozrzedzenia pęcherzyków kawitacyjnych [3, 4, 5, 6]. Pęcherzyki te wypełniają się parami cieczy i rozpuszczonymi w niej gazami, ulegając następnie zapadaniu (anihilacji) w kolejnej fazie zagęszczania, są źródłem lokalnego wzrostu ciśnienia (około  $1 \times 10^3$  paskali). Ponieważ równocześnie czas zaniku pęcherzyka kawitacyjnego jest bardzo krótki, przyjmuje się, że wewnątrz pęcherzyka zachodzi sprężanie adiabatyczne, połączone z dużym wzrostem temperatury.

Opisane zjawisko kawitacji występuje dopiero po przekroczeniu pewnej wartości natężania fal ultradźwiękowych, zwanej progiem kawitacji, które zależy od wielu czynników i uważane jest za pierwotną przyczynę czynnego działania pola ultradźwiękowego. Wartość natężania progu kawitacji zależy w dużym stopniu od częstości drgań i bardzo szybko wzrasta z jej wzrostem, jakkolwiek przy bardzo wysokich częstościach nie obserwuje się kawitacji mimo wysokiego natężenia pola.

Stąd też wartości progów kawitacji uzależnione od wielu czynników podawane przez różnych autorów są zróżnicowane [7, 8, 9]. Zjawisko kawitacji i mechanizm jej powstawania jest bardzo złożony i dotychczas nie wyjaśniony dostatecznie. Jednakże uzyskane wyniki badań pozwalają na zamierzone kierowanie tym zjawiskiem, gdy jest ono korzystne i przydatne w rozwiązywaniu wielu zagadnień teoretycznych i praktycznych. W przypadku gdy kawitacja jest niepożądana, gdy powstaje w sposób niezamierzony i występują jej szkodliwe skutki, zjawisko to można "wygaszać" zwiększając odporność kawitacyjną cieczy (przez usuwanie zarodków kawitacji) lub zwiększając odpowiednio ciśnienie hydrostatyczne. Zjawisko kawitacji zależy także od temperatury, napięcia powierzchniowego, lepkości ośrodka, od odporności cieczy na powstawanie kawitacji, od ciśnienia hydrostatycznego, stopnia nasycenia gazem, od rodzaju gazu i innych. W cieczach np. bardzo lotnych próg kawitacji jest znacznie niższy niż w cieczach trudno parujących. Ponieważ kawitacja zachodzi szczególnie na granicy faz, obecność pęcherzyków gazów i zawieszonych w ośrodku zanieczyszczeń, zwanych zarodkami kawitacji, zmniejsza odporność cieczy na występowanie tego zjawiska. Usunięcie zarodków kawitacji będzie zwiększać z kolei wartość progu kawitacji. W cieczach całkowicie odgazowanych lub poddanych działaniu wysokiego ciśnienia zewnętrznego kawitacja praktycznie nie występuje.

Pole ultradźwiękowe charakteryzuje się na tle omawianego zjawiska kawitacji częstością zmian fal zagęszczania i rozrzedzenia ośrodka i towarzyszących im lokalnie efektów uderzeniowych i cieplnych. Impulsy ciśnienia w postaci fali uderzeniowej, tworzącej się przy anihilacji pęcherzyków kawita-

cyjnych, rozchodzą się sferycznie i oddziałują intensywnie i niszcząco. Tak ostre warunki tłumaczą aktywność działania ultradźwięków oraz możliwość głębokich zróżnicowanych zmian struktury i własności nadźwiękawianych układów.

Według teorii kawitacyjno-mechanicznej efekty np. sonochemiczne zachodzą w wyniku rozrywania wiązań chemicznych, co spowodowane jest siłami mechanicznymi, powstającymi przy zanikaniu pęcherzyka kawitacyjnego [5, 10, 22].

Teoria kawitacyjno-rezonansowa tłumaczy przebieg procesów sonochemicznych również jako efekt działania sił mechanicznych, powstających w pulsujących pęcherzykach odpowiednich rozmiarów, będących w rezonansie z określoną częstotliwością drgań fali, przechodzącej przez dany ośrodek [2, 13, 14].

Według teorii wyładowań elektrycznych na wewnętrznych ściankach pęcherzyka kawitacyjnego może powstać różnica potencjału i przy odpowiednio dużym napięciu również wyładowanie elektryczne. Powoduje ono jonizację lub aktywizację gazów wewnątrz pęcherzyka, które przenikając do otaczającego środowiska, inicjują dalsze procesy.

Przy anihilacji pęcherzyka tworzą się równocześnie silne fale udarowe [15, 16, 17].

Stwierdzono również, że fale ultradźwiękowe wywołują procesy o przeciwnym charakterze, jak: dyspersja i koagulacja, polimeryzacja i depolimeryzacja, utlenianie i redukcja i inne, co przy braku dokładniejszego poznania mechanizmu oddziaływania energii ultradźwięków powoduje (obok innych czynników zdrowotnych, aparaturowych), że technika nadźwiękawiania z trudnością toruje sobie drogę do jej zastosowania na szerszą skalę, a publikowany materiał doświadczalny jest skromny i nie pozwala na kompleksowe ujęcie wielu zagadnień.

### 3.2.1. Czynne działanie fal ultradźwiękowych

Oba rodzaje działania fal ultradźwiękowych, tj. dyspersja i koagulacja odgrywają istotną rolę w układach ciekłych. W określonych warunkach mogą one częściowo nakładać się, w wyniku czego obserwuje się efekty wypadkowe. Utrudnia to jednoznaczne określenie mechanizmu działania stosowanych fal ultradźwiękowych oraz zmniejsza ich intensywność i efektywność w różnych układach i różnych warunkach prowadzenia eksperymentu.

Wyznaczenie granicy między obu rodzajami oddziaływania fal ultradźwiękowych jest złożone i trudne do jednoznacznego ustalenia. Wiadomo np., że im mniejsza jest częstość drgań, tym lepiej przebiega koagulacja aerozoli, jednakże w ośrodku ciekłym przy koloidalnym rozproszeniu cząstek koagulacja przebiega dopiero przy wyższych częstościach. Procesy te zachodzą również tylko do pewnej granicy stężeń aerozoli i hydrozoli.

Większość autorów stwierdza, że koagulacja występuje przy natężeniu fali powyżej progu kawitacji, po przekroczeniu zaś progowej amplitudy ciśnienia obserwuje się dyspergujące działanie fal ultradźwiękowych. Jakkolwiek efekt koagulujący jest większy przy większych natężeniach, w warunkach tych zaczyna już przeważać efekt dyspergujący.

Efekty koagulującego działania fal ultradźwiękowych zależą między innymi od rozmiarów cząstek nadźwiękawianej zawiesiny i od częstości dźwięku, przy czym dla każdej wielkości zawieszonych cząstek istnieje określony optymalny przedział częstości drgań, w których w wyniku zderzeń dochodzi do koagulacji cząstek. Za czynnik wpływający na koagulację uważane jest od dawna ciśnienie promieniowania, powodujące tworzenie się tzw. stref akumulacyjnych. Początkowo cząstki fazy stałej przemieszczają się między strzałkami i węzłami fali i oddziałując wzajemnie na siebie gromadzą się, tworząc skupiska o większych rozmiarach. Chaotyczne ruchy tych skupisk powodują przy zderzeniach z drobnymi cząstkami dalsze zwiększenie wymiarów i masy. Inne cząstki o różnych rozmiarach i amplitudach drgań, przemieszczające się z różną szybkością w kierunku stref akumulacyjnych, mogą w wyniku zderzeń ulegać samorzutnej koagulacji.

Gromadzenie się cząstek w strefach akumulacyjnych sprzyja koagulacji tych cząstek. Zjawisko koagulacji ultradźwiękowej cząstek tłumaczone jest także zaburzeniami symetrii podwójnej warstwy elektrycznej wokół poruszających się cząstek, wytwarzaniem się momentu dipolowego i w konsekwencji zwiększonym oddziaływaniem międzymolekularnym, powodującym przyciąganie i koagulację cząstek. Przy nadźwiękawianiu ośrodka ciekłego i przy równoczesnym silnym mieszaniu następuje zmniejszenie grubości warstwy dyfuzyjnej, a także jej przemieszczanie wraz z poruszającymi się cząstkami ośrodka wzdłuż granicy poślizgu, za jaką uważana jest graniczna powierzchnia obu warstw - dyfuzyjnej i adsorpcyjnej.

Efekty dyspergujące i koagulacyjne działania fal ultradźwiękowych zależą nie tylko od wymienionych już parametrów akustycznych, lecz również od takich własności badanych układów, jak: lepkość cieczy, obecność elektrolitów i polielektrolitów, charakter składników, makrostruktura ośrodka, temperatura itd.

W praktyce pojęciem koagulacji ultradźwiękowej objęte są poza przemianą zol-żel również inne rodzaje układów zdyspergowanych, a energia fal ultradźwiękowych z uwagi na ich specyficzne działanie wykorzystywana jest w sposób zróżnicowany jako czynnik zarówno dyspergujący, peptyzujący, jak i koagulujący, np. jako czynnik emulgujący i pomocny przy rozwarstwianiu emulsji jako pianotwórczy i stosowany do "gaszenia" piany.

Fale ultradźwiękowe dużej mocy wykorzystywane są w procesach chemicznych, przy filtracji, odgazowaniu cieczy, stopionych metali, szkła, przy czyszczeniu powierzchni metali [18-22], odpyłaniu, modyfikacji substancji klejących [23], mikrostruktury włókien sztucznych [24], powłok epoksydowych [23], klarowaniu napojów a także jako bakteriobójcze do sterylizacji wody, mleka itd. [25]. Przykładowo, przy łącznym działaniu ultradźwięków i chloru przy dawce  $0,05 \text{ mg/dm}^3$  w jednocentymetrowej warstwie wody uzyskano całkowite zniszczenie bakterii w ciągu niepełnej minuty [26]. Ultradźwiękowa aeracja kultur bakterii prowadzi (przy odpowiednich parametrach pola) do zwiększenia ich metabolicznej aktywności [27].

W odróżnieniu od dawno już poznanego dyspergującego działania fal ultradźwiękowych, jednoznaczne określenie mechanizmu procesu koagulacji ultradźwiękowej jak i wyznaczenie granicy obu rodzajów oddziaływania pozostaje nadal otwarte i jest szczególnie trudne w układach zdyspergowanych, gdzie należy rozważać zjawisko heterokoagulacji.

### 2.2.2. Oddziaływanie ultradźwięków w układach zdyspergowanych

Wspomniane już zależności między oddziaływaniem fali ultradźwiękowej a cechami nadźwiękowanego ośrodka kierują uwagę na strukturę i właściwości substancji składających się na badane osady oraz na oddziaływanie międzymolekularne w tym ośrodku. Ultradźwięki bowiem, o czym była mowa wcześniej, mogą wpływać na międzycząsteczkowe siły orientacji i dyspersji, mogą powodować destrukcję otoczek hydratacyjnych, destrukcję asocjatów, polaryzację podwójnej warstwy elektrycznej wokół zawieszonych cząstek, mogą zmieniać wartość potencjału dzeta, a tym samym wpływać na przebieg zjawisk zachodzących na granicy faz itd.

Przejściu fali ultradźwiękowej towarzyszy w układach koloidalnych powstanie wibracyjnego potencjału koloidów, które to zjawisko tłumaczone jest różnicą amplitudy drgań okresowych cząstki z warstwą adsorpcyjną jonów i warstwy dyfuzyjnej.

Skutkiem tego rozkład jonów w warstwie dyfuzyjnej zmienia się na asymetryczny, a cząstka koloidalna zachowuje się jak dipol o okresowo zmiennym momencie. Deformację symetrii struktury podwójnej warstwy elektrycznej sygnalizuje zmiana wartości potencjału elektrokinetycznego dzeta [2, 29]. Przesuwanie i przegrupowanie jonów w warstwie dyfuzyjnej może wywołać trwałe zmiany potencjału dzeta tych cząstek i rzutować na efekty koagulacji. Badania radzieckich naukowców nad wpływem ultradźwięków na elektrostatyczne osadzanie zdyspergowanych cząstek polimerów wykazują wzrost wartości potencjału dzeta, zmianę stopnia dyspersji, co prowadzi do zwiększenia stopnia pokrycia powierzchni cząstki makrojonami i intensyfikacji transportu cząstek w warstwie przy elektrodzie. Pozwala to na uzyskanie bardziej zwartych, równomiernych i błyszczących pokryć, lepszych parametrów (uzysk osadu, wytrzymałość, opór, napięcie przebicia, elastyczność) [25].

Ogólnie stwierdza się, że silne działanie dyspergujące ultradźwięków sprzyja uzyskaniu bardzo stabilnych układów dyspersyjnych w bardzo krótkim czasie, co jest wykorzystywane w różnych dziedzinach.

Jak zaznaczono wcześniej, dyspersja oraz ultradźwiękowa koagulacja zależą od parametrów akustycznych pola, a także od właściwości nadźwiękowanego układu.

### 3.2.3. Bierne działanie fal ultradźwiękowych

Pomiary prędkości propagacji fal ultradźwiękowych jak i współczynnika ich pochłaniania w ośrodkach stałych, ciekłych i gazowych znalazły zastosowanie w różnych działach nauki i techniki. Rozchodzenie się w danym ośrodku wiązki fal ultradźwiękowych niskiej energii zależy od jego struktury,

dlatego też pomiar zmian prędkości propagacji fali zaczęto wykorzystywać w badaniach nad budową cząsteczkową ośrodka.

W czystych cieczach organicznych, gdzie podczas ogrzewania nie zachodzą zmiany struktury, istnieje liniowa zależność między prędkością rozchodzenia się fali a temperaturą. Dla takiego układu współczynnik temperatury jest ujemny, tzn. ze wzrostem temperatury prędkość fali ultradźwiękowej maleje. W mieszaninach wieloskładnikowych, w których składniki nie reagują ze sobą, prędkość ultradźwięków jest wielkością addytywną. Zmiany zatem czy odchylenia od podanych zależności sygnalizują zmiany strukturalne, zachodzące w badanym ośrodku pod wpływem temperatury (np. rozrywanie się ośmioczłonowych pierścieni siarki przy ogrzewaniu w temp. 703-705 K i tworzenie się łańcuchowych polimerów) bądź wskazują na przebieg reakcji między składnikami mieszaniny.

Pomiar prędkości propagacji fali ultradźwiękowej posłużył do oznaczenia adiabatycznego i izotermicznego współczynnika ściśliwości cieczy. W powiązaniu bowiem z parametrami termodynamicznymi prędkość rozchodzenia się fali przedstawić można równaniem:

$$v = \sqrt{\frac{1}{\rho \cdot \beta_{ad}}} = \sqrt{\frac{\kappa}{\rho \cdot \beta_{iz}}}, \quad \text{m s}^{-1} \quad (3)$$

$$\kappa = \frac{\beta_{iz}}{\beta_{ad}} = \frac{c_p}{c_v} - \text{stosunek ciepła właściwego przy } p=\text{const} \text{ do ciepła przy } v=\text{const},$$

a ponieważ

$$c_p - c_v = \frac{T \cdot \alpha^2}{\rho \cdot \beta_{iz}}, \quad (4)$$

zatem izotermiczny współczynnik ściśliwości można określić wzorem:

$$\beta_{iz} = \frac{1}{\rho^2 \cdot v^2} + \frac{T \cdot \alpha^2}{\rho \cdot c_p}, \quad \text{m}^2 \text{ N}^{-1} \quad (5)$$

Pomijając bardziej wnikliwą analizę odnośnie do powiązania i zależności między współczynnikiem ściśliwości a prędkością ultradźwięku i napięciem powierzchniowych oraz ocenę słuszności podanych w literaturze wzorów empirycznych, przyjąć można jako najbardziej przydatne dla układów binarnych asocjujących i nieasocjujących równanie Auerbacha:

$$\delta = 6,3 \cdot 10^{-4} \cdot \rho \cdot v^{3/2}, \quad \text{N m}^{-1} \quad (6)$$



W przypadku układów asocjujących równanie powyższe można stosować tylko w zakresie stężeń, dla których temperaturowy współczynnik prędkości ultradźwięku jest ujemny.

Zależność pochłaniania fali ultradźwiękowej od stężenia i temperatury wykorzystana została m.in. w badaniach dysocjacji elektrolitów. Ultradźwiękowe metody pomiarowe są przy tym proste i łatwe do wykonania, są dokładne i szybkie, mogą być prowadzone w szerokich granicach temperatur i ciśnień w niewielkich objętościach pobranych prób. W pewnych przypadkach metody akustyczne są jedynymi metodami, które można zastosować.

Woda w odróżnieniu od organicznych ośrodków ciekłych wykazuje anomalia, a mianowicie w zakresie temperatur 273 K do 347 K wykazuje dodatni współczynnik temperaturowy, który dopiero powyżej temperatury 347 K przyjmuje wartość ujemną.

Przyczyną tej anomalii jest polarna struktura cząstek wody i zjawisko ich asocjacji, co rzutuje również na prędkość rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w wodnych roztworach soli w różnych temperaturach (w pewnych granicach stężeń).

W skomplikowanych układach wieloskładnikowych zdyspergowanych wartość prędkości propagacji fali i jej pochłaniania zależy od większej liczby czynników, a złożoność układu powiększa wprowadzany przy kondycjonowaniu organiczny wielkocząsteczkowy związek, powodując intensywną adsorpcję fali. Ogólnie można stwierdzić, że liniowa budowa wielkocząsteczkowych substancji organicznych, obecnych w badanym ośrodku wpływa na obniżenie prędkości przechodzenia fali ultradźwiękowej. Przy dużych rozcieńczeniach zmiany te stają się niewielkie.

Ultradźwiękowe metody pomiarowe (interferometryczne i impulsowe) jako metody nieniszczące służą do badań wewnętrznych defektów i niejednorodności materiałów (defektoskopia - w metalurgii, przemyśle maszynowym, samolotowym, samochodowym itd.).

Technikę tę wykorzystano w diagnostyce medycznej i hydrolokacji, w pomiarach i kontroli przebiegu procesów fizykochemicznych, przy kontroli przepływu gazu i cieczy, w badaniach górotworu, złóż ropy itp. W górnictwie ultradźwiękowa technika pomiarowa stosowana jest także do pomiaru objętości wyrobisk. Służy ona ponadto do pomiaru geometrycznych rozmiarów i objętości ciał, do wyznaczania poziomu lub wysokości cieczy w zbiornikach i inne.

Ultradźwiękowe metody pomiarowe wykorzystane zostały także do wyznaczania stałych sprężystości ciał stałych ze względu na ich nieniszczący charakter gotowych produktów czy półproduktów, a także na możliwość ich zastosowania do łatwego wyznaczania stałych sprężystości ciał kruchych. Pomiar ultradźwiękowe są przy tym szybkie, a przenośna aparatura niewielka.

Bezpośredni pomiar prędkości rozchodzenia się i tłumienia akustycznych fal, zwłaszcza metody impulsowe rozpowszechniły się bardzo w praktyce laboratoryjnej i stanowią obecnie jedną z najbardziej precyzyjnych i szybkich metod

pomiarowych. Pomiar czasu przejścia fal ultradźwiękowych określany jest z nanosekundową dokładnością [30, 31].

Wpływ ośrodka ciekłego na propagację poprzecznych fal powierzchniowych (wrażliwych na stan powierzchni fazy stałej i obecności ośrodka na styku obu faz) może zmieniać parametry fali, a tym samym może być wykorzystany do pomiaru reologicznych właściwości cienkich warstw, np. polimerów, ciekłych kryształków lub cieczy biologicznych [32].

Ostatnio wykorzystuje się promienie laserowe jako źródło generacji impulsów fotoakustycznych do pomiarów prędkości ultradźwięków w cieczach [33].

## 4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 4.1. Wprowadzenie

Doświadczalna część pracy obejmowała badania wstępne i właściwe dla osadów mineralnych i organicznych. Badania wstępne prowadzono na osadzie ze ścieków galwanizerskich, ścieków miejskich z oczyszczalni w Tychach i ścieków pocelulozowych z oczyszczalni Fabryki Celulozy i Papieru w Kluczach. Badania właściwe prowadzono na osadach: mineralnym symulowanym oraz dwu osadach komunalnych z oczyszczalni ścieków w Strzemieszycach. Bliższą charakterystykę badanych osadów podano w p. 4.4.

Jako reagenty chemiczne posłużyły w serii wstępnych pomiarów elektrolity: wapno, siarczan glinowy, siarczan żelazawy i żelazowy, chlorek żelazowy oraz polielektrolity: Rokrysol WF-2, WF-3, WF-5, Magnafloc LT-24 i LT-25.

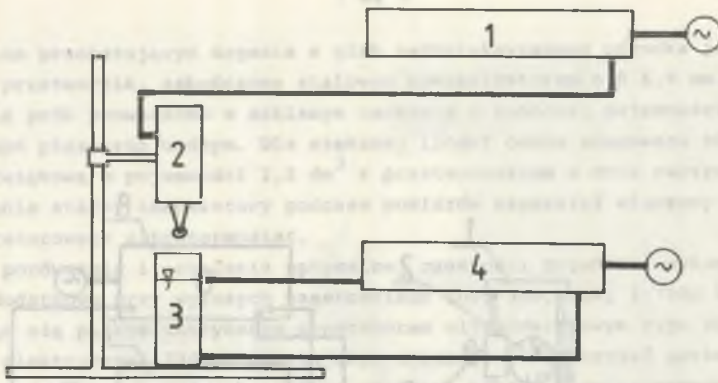
W drugiej serii pomiarów zastosowano (po selekcji) siarczan glinowy i wprowadzono Magnafloc 292 oraz Zetag 92 i Zetag 63, których dawki określano eksperymentalnie.

Obok wymienionych reagentów chemicznych w obu częściach pracy podjęto próbę zastosowania ultradźwięków. Parametry akustyczne pola ultradźwiękowego, zamieszczono przy omawianiu aparatury w p. 4.2. były stałe, zmieniano natomiast czas nadźwiękowania.

W pomiarach, prowadzonych w temp. 283, 291 i 298 K określano wartości takich wskaźników, jak: potencjał elektrokinetyczny dzeta, czas ssania kapilarnego, opór właściwy filtracji, stopień rozdziału, uwodnienie końcowe odwodnionego osadu, prędkość propagacji fal ultradźwiękowych, a także prowadzono mikroskopową analizę struktury osadów. Jako procesy odwadniania wykorzystano filtrację próżniową, wirowanie oraz zagęszczanie grawitacyjne. Wskaźniki i przytoczone procesy odwadniania omówiono w p. 4.3.

### 4.2. Aparatura

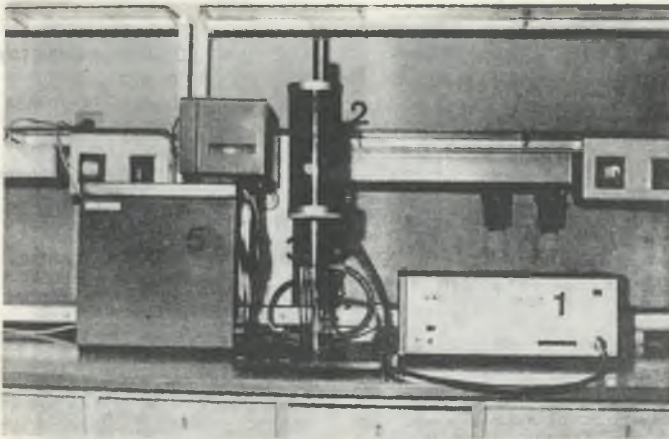
Nadźwiękowanie osadów prowadzono przy użyciu dezintegratora ultradźwiękowego UD-11 produkcji [Techpan] Warszawa z koncentratorem zanurzeniowym typu "Sandwich" (rys. 2 i 3). Generator o wyjściowej mocy elektrycznej 300 W wytwarzał przy stałym nateżeniu pola ultradźwiękowego drgania o częstotliwości 20 kHz i maksymalnej amplitudzie 1,6 m/s z możliwością pięciostopniowej skokowej regulacji amplitudy. Do nadźwiękowania badanych prób stosowano pole o amplitudzie wynoszącej 20% amplitudy maksymalnej.



- 1 - GENERATOR
- 2 - GŁOWICA ULTRADŹWIĘKOWA Z KONCENTRATOREM
- 3 - NACZYNIĘ POMIAROWE
- 4 - ULTRATERMOSTAT

Rys. 2. Schemat instalacji modelowej do nadźwiękowania prób badanych osadów

Fig. 2. Diagram of model installation for sound-amplification tests of investigated sludges

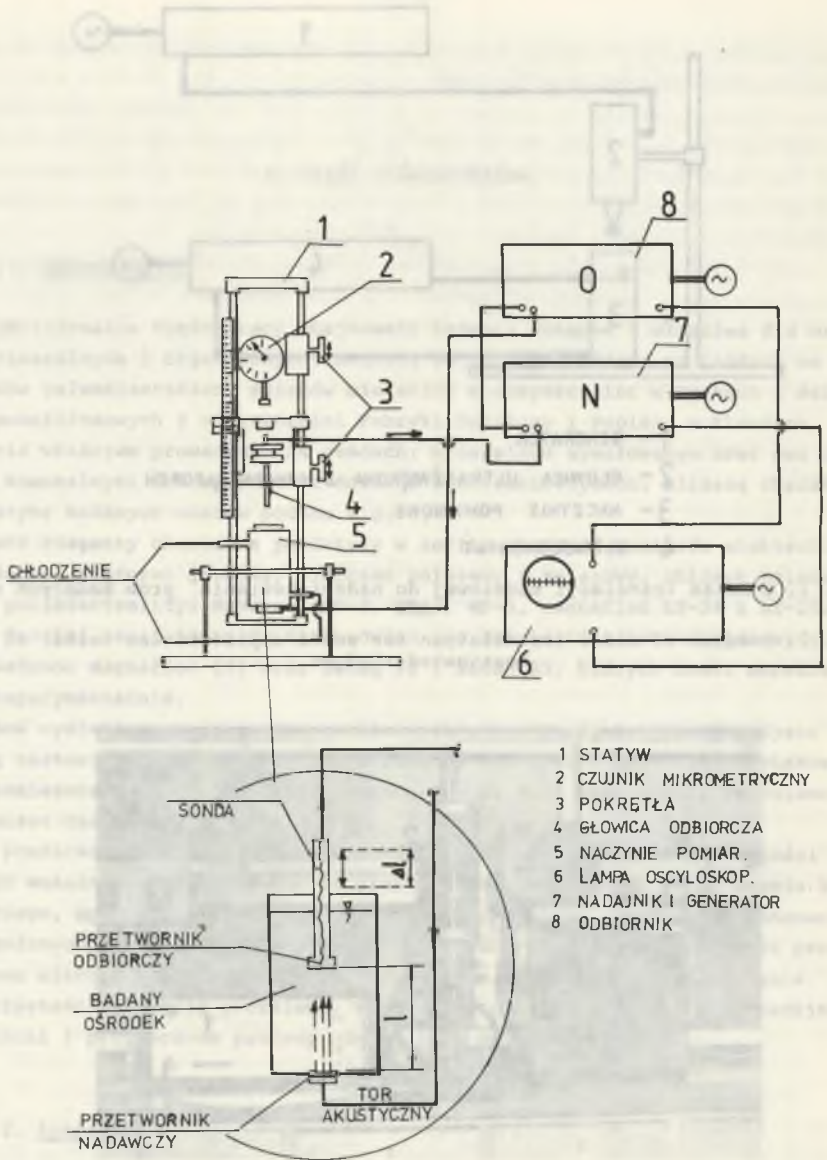


Rys. 3. Zestaw aparatury do nadźwiękowania osadów

- 1 - generator, 2 - głowica ultradźwiękowa, 3 - koncentrator, 4 - naczynie pomiarowe, 5 - ultratermostat

Fig. 3. Set of apparatus for sludge sound amplification

- 1 - generator, 2 - ultrasonic nose, 3 - concentrator, 4 - measuring vessel, 5 - ultrathermostat



Rys. 4. Schemat instalacji do pomiaru prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej

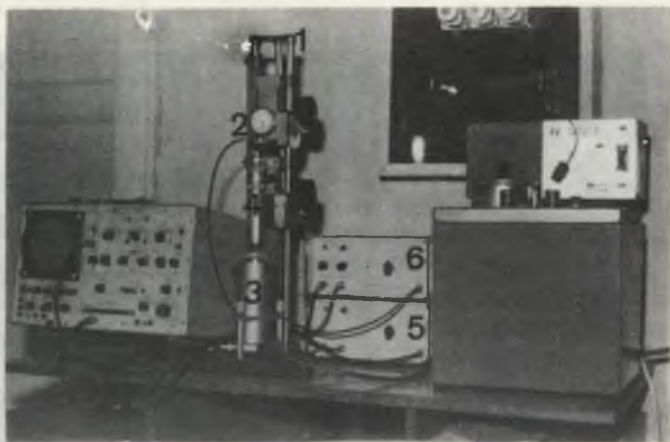
Fig. 4. Diagram of installation for measuring the velocity of an ultrasonic wave propagation

Elementem przekazującym drgania w głąb nadźwiękawanego ośrodka jest ceramiczny przetwornik, zakończony stalowym koncentratorem o  $\phi$  4,6 mm. Nadźwiękawianie prób prowadzono w szklanym naczyniu o roboczej pojemności 0,1 dm<sup>3</sup>, otoczonym płaszczem wodnym. Dla większej ilości osadu stosowano płuczkę ultradźwiękową o pojemności 2,5 dm<sup>3</sup> z przetwornikiem w dnie naczynia. Utrzymanie stałej temperatury podczas pomiarów zapewniał włączony do zestawu aparaturowego ultratermostat.

Dla porównania i ustalenia optymalnej częstości drgań fal wykonano pomiary dodatkowe przy wyższych częstościach 200, 500, 800, i 1000 kHz, posługując się piezoelektrycznym generatorem ultradźwiękowym typu VGV - 100 o mocy elektrycznej 700 W, zasilającym wymienne przetworniki ceramiczne (z cyrkonianu borowego) w kształcie płaskich krążków, umieszczonych w dnie stalowego naczynia pomiarowego.

Porównanie wyników potwierdziło przypuszczenie, że korzystniejszy jest dla badanych procesów obszar niskich częstości drgań 20 kHz. W miarę wzrostu częstości drgań coraz bardziej intensywne, dyspergujące działanie ultradźwięków wpływało negatywnie na badane wskaźniki i pogarszało efekty końcowe procesów odwadniania.

Układ w wyniku rosnącej dyspersji stawał się przy wyższych częstościach fal bardziej stabilny i odporny na procesy przygotowawcze. Z tego względu w obu seriach badań (wstępnych i właściwych) stosowano częstość drgań równą 20 kHz.



Rys. 5. Zestaw aparaturowy do pomiaru prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w ośrodku ciekłym

1 - statyw, 2 - czujnik mikrometryczny, 3 - naczynie pomiarowe z głowicą nadawczą, 4 - głowica odbiorcza, 5 - generator i nadajnik, 6 - odbiornik

Fig. 5. Apparatus set for measuring ultrasonic wave propagation in a liquid medium

1 - stand, 2 - micrometric sensor, 3 - measuring vessel with a transmitting nose, 4 - receiving nose, 5 - generator and transmitter, 6 - receiver

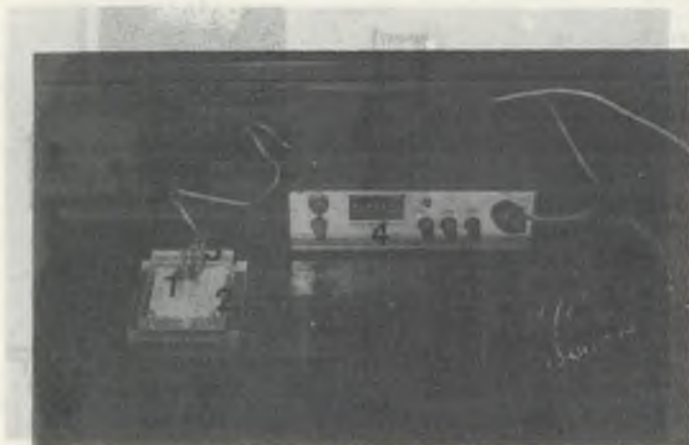


Rys. 6. Zestaw do badań filtracji próżniowej osadów

- 1 - filtr próżniowy, 2 - zbiornik filtratu, 3 - zbiornik wyrównawczy próżni,
- 4 - manometr różnicowy rtęciowy

Fig. 6. Set for investigating sludge vacuum filtration

- 1 - vacuum filter, 2 - filtrate tank,
- 3 - tank for vacuum balancing, 4 - differential quick-silver manometer



Rys. 7. Zestaw do pomiaru czasu ssania kapilarnego (CSK)

- 1 - cylinder metalowy, 2 - płytki ze szkła organicznego, 3 - czujnik, 4 - licznik czasu

Fig. 7. Set for measuring capillary suction time (CST)

- 1 - metal cylinder, 2 - plates of organic glass, 3 - sensor, 4 - timer



Rys. 8. Zestaw do pomiaru potencjału elektrokinetycznego cząstek (dzeta)  
1 - elektroda platynowa, 2 - elektroda molibdenowa, 3 - celka, 4 - mikro-  
skop, 5 - mikroamperomierz, 6 - zasilacz

Fig. 8. Set for measuring electrokinetic potential of particles (dzeta)  
1 - platinum electrode, 2 - molybden electrode, 3 - cell, 4 - microscope,  
5 - microamperometer, 6 - feeder

Do pomiaru prędkości rozchodzenia się fal ultradźwiękowych użyto interferometru impulsowo-fazowego typu UI-14 składającego się: ze statywu z czujnikiem mikrometrycznym, naczynia pomiarowego z głowicą nadawczą, głowicy odbiorczej, generatora i nadajnika oraz odbiornika. Układ blokowy przyrządu i widok ogólny przedstawiono na (rys. 4 i 5). Umocowanie sondy z przetwornikiem odbiorczym na ruchomej części statywu pozwala na zmianę odległości między obu przetwornikami.

Do realizacji zaplanowanych badań wykorzystano konwencjonalny zestaw do filtracji (rys. 6), wirówkę laboratoryjną, zestaw do pomiaru CSK (rys. 7) oraz potencjału dzeta (rys. 8) i klasyczne metody analityczne, przyjęte w technologii wody i ścieków.

#### 4.3. Metodyka badań

Zastosowana ultradźwiękowa technika pomiarowa pozwalała na obserwacje zmian propagacji fal ultradźwiękowych. Przeprowadzone próby z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego okazały się z uwagi na rodzaj makrostruktury osadów nieprzydatne.

Jako wskaźniki w badaniach nad osadami ściekowymi posłużyły pomiary zmian potencjału elektrokinetycznego dzeta, czasu ssania kapilarnego (CSK), oporu właściwego filtracji ( $r$ ), stopnia rozdziału ( $A$ ), uwodnienia końcowego ( $W_k$ ). Wykorzystano także jako ważny wskaźnik (w powiązaniu z innymi) mikroskopową analizę zmian struktury osadów.



#### 4.3.1. Pomiar prędkości propagacji fal ultradźwiękowych

Pomiar ten prowadzono przy użyciu opisanego wcześniej interferometru. Obserwowane na ekranie oscyloskopu ilości punktów zerowych - interferencyjnych - w przebiegu wypadkowym fal ultradźwiękowych nadawczych i odbiorczych, na drodze przemieszczania się sondy o określoną długość  $\Delta l$ , posłużyły do wyliczenia prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej wg wzoru:

$$v = \frac{\Delta l}{n_0} \cdot \nu, \text{ m s}^{-1} \quad (7)$$

#### 4.3.2. Mikroskopowe badania struktury osadu

Badania mikroskopowe pozwoliły na scharakteryzowanie struktury cząstek osadu w odniesieniu do stopnia ich rozproszenia, ich kształtu i wielkości, a także określenia stopnia sflokulowania osadu i rodzaju makrocząsteczek. Do obserwacji mikroskopowych posłużył mikroskop MBS-1 z oprzyrządowaniem do wykonywania zdjęć w świetle przechodzącym. Zdjęcia wykonywano przy powiększeniu 56-krotnym.

Wymiary cząstek ustalono jako średnią statyczną 10 pomiarów, dokonywanych za pomocą metody Fereta [34].

#### 4.3.3. Pomiar czasu ssania kapilarnego

Pomiar ssania kapilarnego określono wg metodyki Baskerville'a i Galle'a [35, 36] opartej na mierzeniu czasu przejścia czołowej granicznej warstwy filtratu w wyniku działania sił ssących zastosowanej bibuły (Whatman 17) między wyznaczonymi okręgami o średnicach 32 i 45 mm.

#### 4.3.4. Pomiar potencjału elektrokinetycznego

Pomiaru potencjału elektrokinetycznego cząstek zawiesiny dokonywano na podstawie pomiaru ruchliwości elektroforetycznej cząstek, ustalając czas przemieszczania się pojedynczej cząstki w polu elektrycznym, wywołanym przez przyłożenie określonego napięcia do elektrod zamontowanych na końcach celki pomiarowej [37]. Ruchliwość elektroforetyczną ( $U$ ) wyliczono ze wzoru:

$$U = \frac{a \cdot l}{U_p \cdot t_a}, \mu\text{m cm V}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (8)$$

Zgodnie z teorią Henry'ego związek między ruchliwością elektroforetyczną a potencjałem elektrokinetycznym ujmuje wzór:

$$U = \frac{\epsilon \cdot \xi}{4 \cdot \pi \cdot \eta} \cdot f(d/2D), \mu\text{m cm V}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (9)$$

Gdy promień cząstki  $r \geq 1 \mu\text{m}$ , funkcja Henry ego przyjmuje wartości bliskie jedności i równanie powyższe przybiera postać znaną jako równanie Smoluchowskiego, z którego obliczyć można wartość potencjału dzeta:

$$\xi = \frac{4\pi \cdot 2}{\xi} \cdot U, \quad \text{v} \quad (10)$$

W skład zestawu do pomiaru ruchliwości elektroforetycznej cząstek wchodzi stabilizowany zasilacz prądu stałego, cela pomiarowa systemu Riddicka o kołowym przekroju kapilary wraz z elektrodami (platynową otwartą i molibdenową zamkniętą), mikroskop stereoskopowy MBS-1 i mikroamperomierz.

#### 4.3.5. Zagęszczanie grawitacyjne

Proces zagęszczania grawitacyjnego osadów prowadzono w cylindrach o pojemności  $1000 \text{ cm}^3$ . Dla osadów trudno zagęszczających się odczytów objętości oddzielającej się warstwy zagęszczanych osadów dokonywano po czasie 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60 i 120 min, natomiast dla bardzo szybko zagęszczających się flokulowanych osadów mineralnych zwiększano częstotliwość odczytów w pierwszych dwu minutach trwania procesu. Opierając się na pomiarach objętości osadu zagęszczonego wykreślono krzywe zagęszczania, które stanowiły podstawę do określania prędkości zagęszczania wg wzoru:

$$U_{\text{I}} = \frac{h_0 - h_1}{t_1} \text{ w pierwszej fazie (swobodne opadanie cząstek)} \quad (11)$$

oraz wg wzoru:

$$U_{\text{II}} = \frac{h_x - h_t}{t_1} \text{ w drugiej fazie (opadanie zakłócone)} \quad (12)$$

W drugiej fazie zagęszczanie luźnej początkowo warstwy osadu prowadzi do tworzenia się pewnej struktury sedymentu i przypomina proces filtracji cieczy przez porowatą warstwę. W wyniku kompresji warstwy osadu ciecz wyciskana jest spośród ziarn ku górze, a więc w kierunku przeciwnym do ruchu opadających cząstek.

#### 4.3.6. Badania procesu filtracji próżniowej

Badania prowadzono przy podciśnieniu  $5,6 \cdot 10^4 \text{ Nm}^{-2}$  na zestawie modelowym, składającym się z filtru próżniowego, zbiornika filtratu, zbiornika wyrównawczego próżni, zaworu regulacyjnego i manometru (rys. 6). Po wytworzeniu się na tkaninie filtracyjnej warstwy osadu włączano pompę próżniową, odczytując przyrost objętości filtratu w pierwszych 2 minutach co 5 sekund dla osadów flokulowanych lub co 15 sekund dla pozostałych osa-

dów, następnym odczytów dokonywano co 60 sekund. Kolejne odczyty czasu  $t$  i objętości przesączu  $V$  stanowiły podstawę do wykreślenia prostych filtracji, obrazujących zależność  $\frac{t}{V} = f(V)$ .

W przypadku osadów łatwo filtrujących się filtrację prowadzono do momentu powstania pęknięć w wytworzonym placku osadu, a dla trudno odwadniających się proces trwał dłużej, jednakże w czasie nie dłuższym niż 1 godzina. Po rozładowaniu filtra określano uwodnienie powstałego placka lub pozostałego w filtrze osadu. Na podstawie dokonanych pomiarów własnych obliczano opór filtracji wg wzoru:

$$r = \frac{2b \cdot \Delta p \cdot F^2}{\rho \cdot c}, \text{ m kg}^{-1}$$

cm/g

gdzie:

$$c = \frac{(100 - W_O) \rho_f}{W_O}, \text{ kg m}^{-3}, \quad (13)$$

#### 4.3.7. Odwadnianie osadów metodą wirowania

Przy odwadnianiu osadów metodą wirowania posługiwano się wirówką laboratoryjną typu WE-5 o działaniu okresowym, z regulatorem prędkości i czasu wirowania typu PS-6. Szybkość obrotową - 3000 obr/min i czas równy 5 minut ustalono doświadczalnie. Objętość próbki wirowanego osadu wynosiła 50 cm<sup>3</sup>. W celu scharakteryzowania procesu wirowania mierzono każdorazowo objętość sklarowanej cieczy nadosadowej oraz określano suchą pozostałość cieczy i osadu. Wielkości te stanowiły podstawę do obliczenia uwodnienia końcowego osadu po wirowaniu oraz stopnia rozdzielu, który obliczano korzystając ze

wzoru:

$$A = \frac{C_k (C_o - C_z)}{C_o (C_k - C_z)} \cdot 100, \% \quad (14)$$

Uwodnienie osadu oznaczano wg ogólnie przyjętej metodyki [38].

#### 4.4. Charakterystyka badanych osadów i warunki prowadzenia doświadczeń

Pierwsze badania przeprowadzono na osadzie ściekowym pochodzącym ze ścieków zakładów powierzchniowej obróbki metali, określonym w pracy jako osad "mineralny". Skład osadu typowego dla ścieków galwanizerskich (po neutralizacji) stanowiły wodorotlenki metali, w tym także metali ciężkich oraz siarczany i węglany. Jako środek wspomagający posłużyło wapno i Rokrysol WF-2, flokulant krajo-

wej produkcji. Dla porównania wyników stosowano flokulanty Magnafloc LT-24 i LT-25 produkcji angielskiej, używane przy uzdatnianiu wody.

W celu wykorzystania uzyskanych już wyników dalsze badania prowadzono na osadzie mineralnym i "organicznym" przy zwiększonym asortymencie krajowych flokulantów - obok wapna i Rokrysolu WF-2 wprowadzono niejonowy Rokrysol WF-3, słabo kationoaktywny Rokrysol WF-5 produkcji Zakładów Chemicznych "Rokita" w Brzegu oraz poza Magnaflocem LT-24 i 25 silnie kationowe Zetag 63 i 92.

Zastosowanie zarówno anionowych, niejonowych i kationowych flokulantów miało na celu, poza stwierdzeniem ich zróżnicowanego działania koagulacyjnego, sprawdzenie wpływu ultradźwięków na osady i ich współdziałania z flokulantami o różnej jonogenności. Badany osad mineralny pobrano z zakładów galwanizerskich Kombinat Techniki Świetlnej "Polam" w Bielsku-Białej (pH = 7,2, sucha pozostałość 32,42 g/dm<sup>3</sup>, uwodnienie 96,92%).

Osad organiczny pochodził z oczyszczalni ścieków miejskich w Tychach, stosującej mezofilną fermentację beztlenową (odczyn pH = 6,8, sucha pozostałość 18,74 g/dm<sup>3</sup>, uwodnienie 98,16%). Dalszy etap wstępnych badań obejmował badania osadów ze ścieków pocelulozowych i miał na celu określenie poznanych już zależności oraz porównanie nasuwających się wniosków w środowisku bardzo trudno ulegającym odwodnieniu. Jako materiał badawczy posłużył osad z osadników wtórnych z oczyszczalni mechaniczno-biologicznej z Fabryki Celulozy i Papieru w Kluczach (odczyn pH = 7,2, sucha pozostałość 28,3 g/dm<sup>3</sup>, uwodnienie 98,25%).

Pośród kilku dostępnych reagentów wytypowano kationowe flokulanty Magnafloc 292 i Zetag 63 oraz nieorganiczny związek FeCl<sub>3</sub>.

Nadźwiękowanie osadów prowadzono w przedziale czasu 0-120 sekund. Kolejne właściwe już badania prowadzono na trzech osadach ściekowych o różnej podatności na odwadnianie. Rząd wielkości ich cząstek wynosił 16-60 μm, co wg danych literaturowych potwierdza odporność na odwadnianie analogicznie do długich okresów trwania filtracji (do punktu przebiccia) i wysokich wartości oporu właściwego osadu:

- Modelowy łatwo odwadnialny osad mineralny o składzie 6,0 g popiołu, 4,6 g KCl, 1,5 g Fe(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 26,4 g gliny wysuszonej w 120°C, 2 g CaCO<sub>3</sub>, 5 g Al(OH)<sub>3</sub>, 954,5 g wody i o strukturze bardziej luźnej niż pozostałe osady zawierał drobne, równomiernie rozproszone w cieczy cząstki o zbliżonych wymiarach i dość regularnych kształtach oraz trudno opadalne cząstki o rozproszeniu koloidalnym (odczyn pH = 7,8, sucha pozostałość 36,7 kg/m<sup>3</sup>, uwodnienie początkowe 97,60%).
- Osad czynny nadmierny z oczyszczalni ścieków komunalnych w Strzemieszycach był osadem bardzo trudno odwadnialnym i wykazywał strukturę kłaczkowatą, nieregularne skupiska cząstek o zróżnicowanych rozmiarach i kształtach, w tym koloidy (odczyn pH = 7,2, sucha pozostałość 15,95 kg/dm<sup>3</sup>, uwodnienie początkowe 98,40%).

- Trudno odwadnialny osad przefermentowany z tej samej oczyszczalni w Strzemieszycach wykazywał strukturę mieszaną z przewagą zwartych płaskich skupisk cząstek (odczyn pH = 7,5, sucha pozostałość 151,88 kg/m<sup>3</sup>, uwodnienie początkowe 84,71%).

Wprowadzona do badań analiza mikroskopowa posłużyła jako jedno z kryteriów oceny obserwowanych zmian charakterystyki osadów ściekowych. Zastosowana ultradźwiękowa technika pomiarowa okazała się także bardzo przydatna w prowadzonych badaniach.

Pomiary prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w badanym ośrodku potwierdziły obserwowane wizualnie różnice w budowie i stopniu rozproszenia cząstek w cieczy osadowej oraz informowały o przebiegu procesów odwadniania i zmianach innych wskaźników.

Jako dalsze wskaźniki posłużyły pomiary zmian wartości oporu właściwego filtracji, czasu ssania kapilarnego, potencjału elektrokinetycznego dzeta, stopnia odwadniania w procesie filtracji próżniowej i wirowania, stopnia rozdziału przy wirowaniu oraz szybkości opadania i zmian objętości osadu w procesie grawitacyjnego zagęszczania.

W tej serii badań zastosowano, po uprzedniej korekcie pH osadów ściekowych, kilka konwencjonalnych koagulantów nieorganicznych, z których przydatnym elektrolitem okazał się siarczan glinowy Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> w odniesieniu do osadu czynnego.

Spośród polielektrolitów (polimerów liniowych) wyselekcjonowano jako najbardziej przydatne dla badanych osadów flokulanty Magnafloc 292, i Zetag 63. Polielektrolity te z grupy rozpuszczalnych w wodzie związków Magnafloc i Zetag charakteryzują się różnymi ładunkami i wymiarami molekuł. Kationoaktywne związki (w tym stosowany w pracy Magnafloc 292) wykazują na ogół skuteczne działanie w układach o niższych pH, zawierających organiczne cząstki fazy stałej.

Niejonowe typy polielektrolitów z uwagi na swój charakter znajdują bardziej wszechstronne zastosowanie, anionowe natomiast wykazują szczególną skuteczność dla większości zawiesin mineralnych w środowisku obojętnym lub zasadowym.

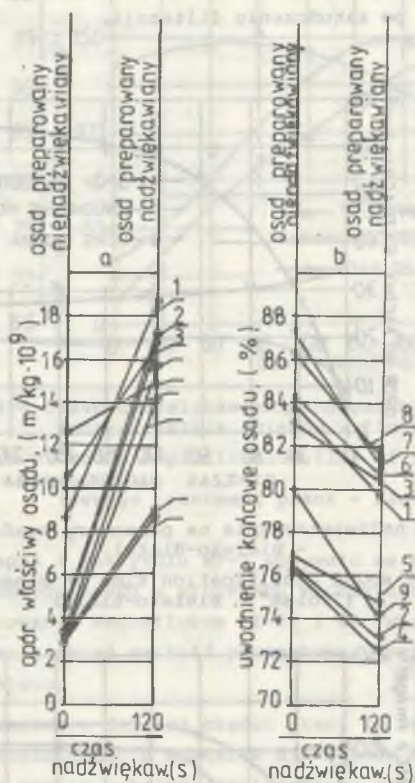
W zależności od prowadzonego procesu odwadniania, np. wirowania czy zagęszczania grawitacyjnego, skuteczność działania danego polielektrolitu zależy także od stężenia jego roztworu.

Podobnie jak przy nadźwiękawianiu osadów istotną sprawą był czas nadźwiękawiania, tak przy chemicznym kondycjonowaniu było dawkowanie. W obu przypadkach określano eksperymentalnie tzw. dawki optymalne, a więc minimalne niezbędne ilości reagenta.

#### 4.5. Wstępne obserwacje

Pierwsze wstępne wyniki dostarczyły szeregu praktycznych wskazówek, a mianowicie:

- optymalne dawki wapna i Rokrysolu WF-2 przy podobnych efektach uwodnienia były dwukrotnie wyższe niż dla Magnafloców (odpowiednio 10 i 5 mg/g smo).

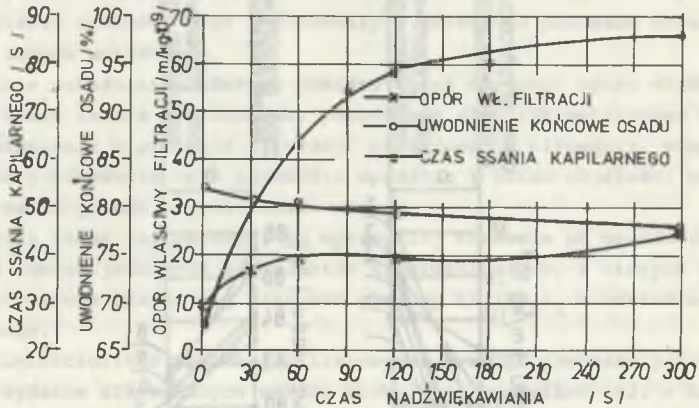


- 1-os. niepreparowany
- 2-Rokrysol WF-3
- 3-CaO
- 4-Rokrysol WF-5
- 5-Zetag 63
- 6-Rokrysol WF-2
- 7-Magnafloc LT-25
- 8-Magnafloc LT-24
- 9-Zetag 92

Rys. 9. Zmiana oporu właściwego (a) i uwodnienia końcowego (b) osadu mineralnego preparowanego środkami chemicznymi i nadźwiękawanego

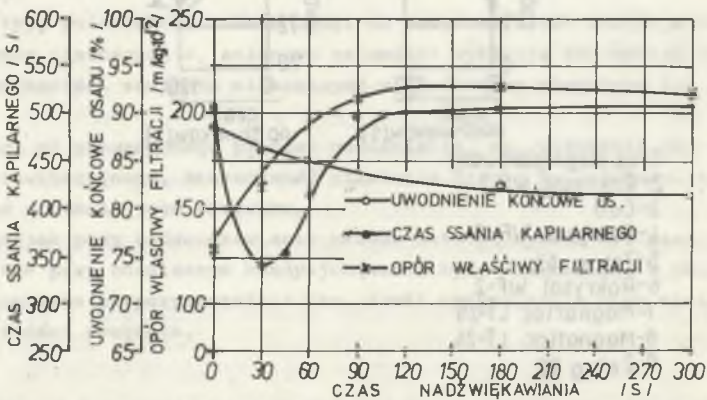
Fig. 9. Mean resistance change (a) and final dewatering (b) of mineral sludge conditioned by chemical means and sound amplified

- Optymalny czas nadźwiękawiania przy zastosowaniu wapna i Rokrysolu wynosił 5 minut, a przy Magnaflocach - 2 minuty,
- stwierdzono, że nadźwiękawianie wpływa na zmniejszenie o 18-20% objętości zagęszczanych osadów preparowanych środkami chemicznymi,
  - stwierdzono również, że warstwa nadźwiękawianego osadu na przegrodzie filtracyjnej jest bardziej zwarta (co eliminuje skoki wartości podciśnienia) i wykazuje lepszą przyczepność do tkaniny, a jednocześnie daje się szybko i dokładnie usuwać po zakończeniu filtracji,



Rys. 10. Wpływ czasu nadźwiękawiania na parametry osadu mineralnego ("Polam" - Bielsko-Biała)

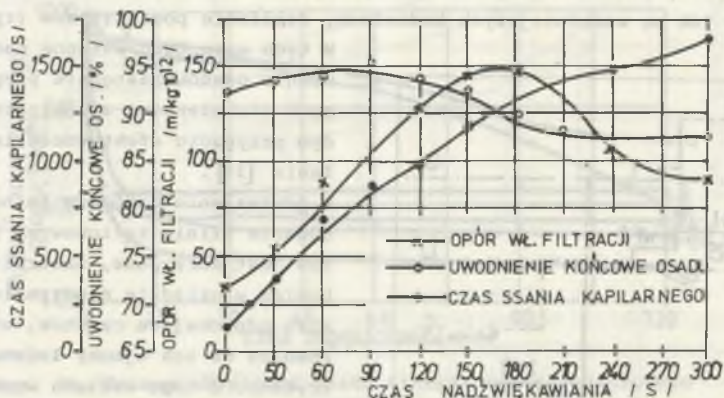
Fig. 10. Influence of sound amplification time on mineral sludge parameters ("Polam" - Bielsko-Biała)



Rys. 11. Wpływ czasu nadźwiękawiania na parametry osadu przefermentowanego (oczyszczalnia ścieków - Tychy)

Fig. 11. Influence of sound amplification time on the parameters of fermented sludge (sewage treatment plant - Tychy)

- zaobserwowano już przy 60-sekundowym nadźwiękawianiu próbek osadu znaczny wzrost oporu właściwego filtracji przy malejącym uwodnieniu końcowym osadu (rys. 9, 10, 11, 12). Spostrzeżenia te omówiono szerzej w p. 4.6.2.3 i w p. 5.8.



Rys. 12. Wpływ czasu nadźwiękawiania na parametry osadu wtórnego (oczyszczalnia ścieków - Klucze)

Fig. 12. Influence of sound amplification time of secondary sludge parameters (sewage treatment plant - Klucze)

- zastosowanie wapna i Rokrysolu WF-2 wpływało na kilkuprocentowe obniżenie uwodnienia końcowego osadu w procesach mechanicznego odwadniania, natomiast kondycjonowanie Magnaflocem LT-24 i 25 zwiększyło o kilka procent wartość uwodnienia ponad wartość początkową, czyli środki te działały wyraźnie pogarszająco.

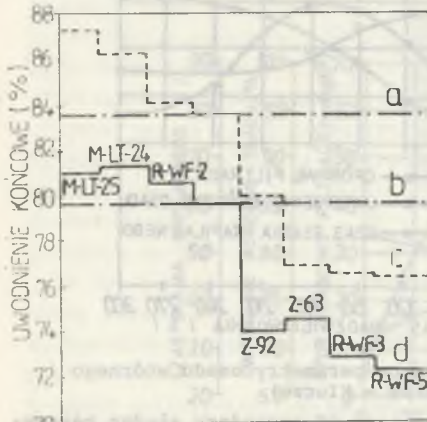
Zjawisko to wyjaśniono w dalszej części pracy (w ogólnej dyskusji wyników). Przeprowadzenie analogicznych pomiarów dla osadów uprzednio nadźwiękawianych w optymalnym czasie wykazało zmniejszenie uwodnienia dla każdego zastosowanego środka chemicznego. W przypadku osadów ze ścieków pocelulozowych największy spadek uwodnienia (15%) uzyskano, nadźwiękawiając w ciągu 15 sekund osad preparowany Zetagiem 63, najmniejszy zaś spadek uwodnienia 0,64% wystąpił przy użyciu Magnaflocu 292 [44].

Przy procesie wirowania obserwuje się odwrotnie proporcjonalną zależność między wartością uwodnienia osadu a stopniem rozdziału. Dla osadu preparowanego Magnaflociem 292 po uprzednim 30-sekundowym nadźwiękawianiu maksymalny stopień rozdziału był o 12,5% większy niż dla osadu nie nadźwiękawianego, a przy użyciu Zetagu 63 o 10,35%. W tych samych warunkach, tj. przy 30-sekundowym nadźwiękawianiu i zastosowaniu  $FeCl_3$ , pogarszały się wyniki, natomiast po 60 sekundach działania ultradźwięków wzrastał stopień rozdziału i uwodnienie końcowe osadu preparowanego tym związkiem [44].



#### 4.5.1. Analiza wyników wstępnych

Analiza otrzymanych wyników wykazała, że na poprawę właściwości filtracyjnych badanego osadu "mineralnego" wpływają flokulanty słabo i silnie kationoaktywne oraz flokulanty niejonowe w następującej kolejności: Rokrysol WF-5, WF-3, Zetag 63, Zetag 92 a także wapno, chociaż w najmniejszym stopniu, natomiast Magnafloc LT-24 i 25 oraz Rokrysol WF-2 wykazują, podobnie jak we wcześniejszych badaniach, działanie pogarszające (rys. 13).



- a - os. niepreparowany
- b - os. nadźwiękowany
- c - os. preparowany
- d - os. nadźwiękowany

Rys. 13. Zmiany wartości uwodnienia końcowego osadu mineralnego preparowanego polielektrolitami i nadźwiękowanego

Fig. 13. Changes in the final dewatering values of mineral sludge conditioned by polyelectrolytes and sound amplified

W środowisku osadu mineralnego dobre i skuteczne działanie wykazywały: kationowy poliakryloamid z serii Magnafloców LT-24 i anionowy Magnafloc WF-25 dodawane w ilości 5 mg/g smo [10]. Dwuminutowe wstępne nadźwiękowanie

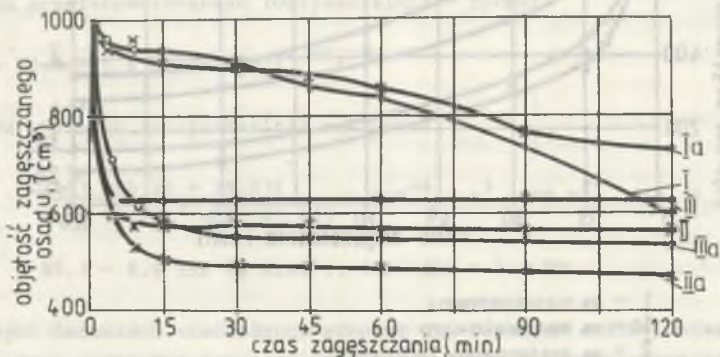
W tych warunkach wstępne nadźwiękowanie osadów następnie preparowanych flokulantami zwiększało w każdym przypadku efektywność ich działania [39].

W odniesieniu do osadu "mineralnego" dodanie silnie kationowych flokulantów jest korzystne, neutralizuje bowiem w układzie międzymolekularne siły odpychające cząstek, wskazując również na ich ujemny ładunek elektryczny. Z tego względu wprowadzenie niejonowego Rokrysolu WF-3 a więc posiadającego w grupach monomerów równe ilości ładunków dodatnich i ujemnych wywiera także skuteczny chociaż słabszy wpływ na efekt odwadniania. Natomiast dodanie związków anionoaktywnych powoduje, w wyniku zwiększenia gęstości jednakowych ładunków, wzrost sił odpychających i stabilizuje układ, pogarszając tym samym odwodnienie końcowe.

Pozytywne oddziaływanie ultradźwięków na obniżenie wartości końcowego uwodnienia spostrzega się także w przypadku osadu "organicznego" zarówno bez stosowania floku-

lantów, jak i przy ich użyciu (Zetag 63 i 92). Jednakże użyte polielektrolity wykazywały mniejszą skuteczność w środowisku związków organicznych. Obserwacje grawitacyjnego zagęszczania osadu "organicznego" ze ścieków komunalnych wykazały, że po ich nadźwiękowaniu proces ten przebiegał korzystnie.

nie zawiesiny pozwoliło na dodatkowe zmniejszenie objętości zagęszczanego osadu mineralnego o 15-17% w przypadku stosowania polielektrolitu Magnafloc LT-24 i LT-25 oraz o 47-52% w przypadku osadu organicznego i użytych flokulantów Zetag 63 i Zetag 92 (rys. 14, 15).



Rys. 14. Zmiany objętości osadu mineralnego zagęszczanego

I - os. niepreparowany, Ia - os. nadźwiękawiany, II - os. preparowany Magnaflociem LT-24, IIa - os. nadźwiękawiany i preparowany Magnaflociem LT-24, III - os. preparowany Magnaflociem LT-25, IIIa - os. nadźwiękawiany i preparowany Magnaflociem LT-25

Fig. 14. Changes in volume of concentrated mineral sludge

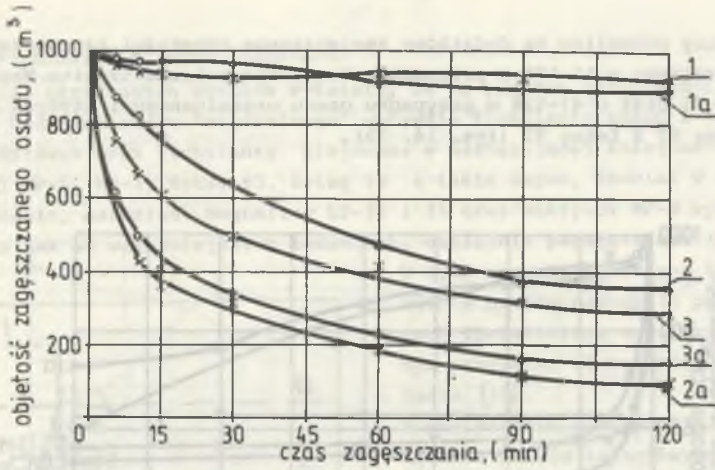
Dyspergujący wpływ fal ultradźwiękowych ułatwia przy tym upakowanie drobniejszych ziarn w warstwie osadu, a tym samym zmniejszenie objętości sedymentującej zawiesiny.

Zastosowanie w procesie zagęszczania poliakryloamidów z grupy Rokrysol (anionowy Rokrysol WF-2, niejonowy Rokrysol WF-3 i kationowy WF-5) powodowały w minimalnym stopniu zmiany objętości sedymentu i szybkości zagęszczania badanych rodzajów osadów.

Łączne zastosowanie wstępnego nadźwiękawiania i dodatek wybranego polielektrolitu pogłębia uzyskane efekty dla każdego z badanych osadów ściekowych zarówno w odniesieniu do wzrostu szybkości swobodnego opadania cząstek fazy rozproszonej, jak i zmniejszenia objętości zagęszczanego osadu w porównaniu do osadu surowego. Natomiast samo nadźwiękawianie osadu wywołuje przeciwne efekty.

Przedłużanie nadźwiękawiania poza optymalny czasokres nie wywoływało już praktycznie istotnych zmian.

W procesie filtracji nadźwiękawianych osadów obserwuje się charakterystyczny wzrost wartości oporu właściwego filtracji przy jednoczesnym pozytywnym wpływie ultradźwięków na uwodnienie końcowe.



- 1 - os. niepreparowany
- 1a - os. nadźwiękawiany
- 2 - os. preparowany Zetagiem 92
- 2a - os. nadźwiękawiany i preparow Zetagiem 92
- 3 - os. preparowany Zetagiem 63
- 3a - os. nadźwiękawiany i preparowany Zetagiem 63

Rys. 15. Zmiany objętości osadu organicznego zagęszczonego  
 Fig. 15. Changes in volume of concentrated organic sludge

Dla badanych osadów zmiany wartości oporu właściwego filtracji ( $r$ ) od czasu nadźwiękawiania ( $t$ ) przebiegają zgodnie z podanymi niżej wzorami empirycznymi:

- dla osadu mineralnego (Polam - Bielsko-Biała)

$$r = 8,2 \cdot (1,53) t^{0,1548} \quad (15)$$

- dla osadu przefermentowanego (oczyszczalnia - Tychy)

$$r = 128,4 + 90 \operatorname{tg} h 0,0125 t \quad (16)$$

- dla osadu wtórnego (oczyszczalnia - Klucze)

$$r = \begin{cases} (0,17695 t + 34,3) (1 - 0,007992 t)^{-1} & \text{dla } 0 \leq t \leq 60 \\ -0,002166 t^2 + 1,04 t + 31,699 & \text{dla } 60 \leq t \leq 180 \\ 209,606 (t - 172,149)^{-\frac{1}{6}} & \text{dla } t \geq 180 \end{cases} \quad (17)$$

Występującą zależność wartości uwodnienia końcowego osadu ( $W_k$ ) od czasu nadźwiękawiania ( $t$ ) można przedstawić w następującej formie:

- dla osadu mineralnego (Polam, Bielsko-Biała)

$$W_k = 83,6 - 12,6 \exp(-11,9/t^{0,5}) \quad (18)$$

- dla osadu przefermentowanego (oczyszczalnia - Tychy)

$$W_k = 88,3 - 8,6 \exp(-13,9/t^{0,66}) \quad (19)$$

- dla osadu wtórnego (oczyszczalnia - Klucze)

$$W_k = \frac{3403,265 (t + 99,07)}{(t + 99,07)^2 + 35747,465} - 810^{-6} (-t^3 + 90 t^2) \quad \text{dla } 0 \leq t \leq 90$$
$$95,1 - 6,6 \arctg 0,02 (t-90) \quad \text{dla } t \geq 90 \quad (20)$$

W dalszych badaniach stwierdzono również dla badanych osadów zbieżność między zmianami objętości zagęszczanego osadu w wyniku nadźwiękawiania a zmianami oporu właściwego osadu i wzrostem stopnia odwodnienia [41, 42, 43]

Jak wynika z danych uzyskanych w tej serii badań, Rokrysol WF-2 podwyższa opór właściwy osadu, natomiast pozostałe flokulanty zmniejszają ten opór (w stosunku do osadu niepreparowanego). W osadach tylko preparowanych reagentami chemicznymi w odróżnieniu od nadźwiękawianych wzrost wartości oporu właściwego filtracji wpływa negatywnie na obniżenie uwodnienia końcowego osadu. Zwiększony w wyniku nadźwiękawiania opór właściwy osadu wykazuje dla wszystkich stosowanych polielektrolitów mniejszą wartość niż dla osadów nadźwiękawianych lecz niepreparowanych, co jest wynikiem przeciwnego działania obu czynników.

Z wyjątkiem Magnaflocu LT-24 i LT-25 oraz Rokrysolu WF-2 (rys. 13) pozostałe związki obniżają w różnym stopniu uwodnienie płacka filtracyjnego w stosunku do osadu niepreparowanego.

Ultradźwięki natomiast stale wpływają pozytywnie, obniżając uwodnienie końcowe osadu bez względu na zastosowany polielektrolit.

We wstępnych badaniach stwierdzono, że najmniejsze dawki flokulanta, wyznaczone najkrótszym czasem ssania kapilarnego, osiąga się przy stosowaniu kationoaktywnych polielektrolitów (Zetag 63 i Zetag 92) zarówno dla osadu mineralnego, jak i organicznego.

Wstępne nadźwiękawianie (1-2-minutowe) osadów preparowanych powoduje kilkakrotny wzrost wartości najmniejszego czasu ssania kapilarnego w zależności od rodzaju zastosowanego polielektrolitu. Niepreparowany osad osiąga najmniejszą wartość czasu ssania kapilarnego po 1-2-minutowym nadźwiękawianiu. Zmiany wartości CSK od czasu nadźwiękawiania ( $t$ ) dla badanych osadów można przedstawić matematycznym wzorem empirycznym:

- dla osadu mineralnego

$$CSK = 90 - 65 \exp(-0,0145 t) \quad (21)$$

- dla osadu przefermentowanego (oczyszczalnia - Tychy)

$$CSK = 483,2 - 96,838 \left( \frac{\exp \cdot t}{30} \right) \frac{30}{\exp \cdot t} + \varphi(t-60) 69,722 (2,134) (t-60)^{-0,035} \quad (22)$$

$$\text{dla } \varphi(t-60) = \begin{cases} 0 & \text{dla } t \leq 60 \\ 1 & \text{dla } t \geq 60 \end{cases}$$

- dla osadu wtórnego (oczyszczalnia - Klucze)

$$CSK = 10 \cdot (0,095 t^2 + 69,25 t + 157,25)^{0,5} \quad (23)$$

Przeprowadzone równocześnie obserwacje swobodnego zagęszczania grawitacyjnego w cylindrach miarowych oraz mechanicznego odwadniania nadźwiękawianych osadów w obecności podanych wcześniej flokulantów wykazują, że skutecznie działające polielektrolity w przypadku filtracji próżniowej czy odwirowania są dla tego samego osadu nieprzydatne przy jego zagęszczaniu grawitacyjnym i odwrotnie, przykładowo Magnafloc LT-24 i 25, pogarszają własności filtracyjne i uwodnienie osadu, a wywierają pozytywny wpływ na zmniejszenie objętości tego samego osadu i na wzrost szybkości zagęszczania w stosunku do osadu nienadźwiękawianego i niepreparowanego. Podobnie polielektrolity Zetag 63 i 92 mało skuteczne przy odwadnianiu osadu organicznego są bardzo aktywne przy jego zagęszczaniu grawitacyjnym, zwłaszcza po wstępnym nadźwiękawianiu, które powoduje dodatkowe zmniejszenie objętości.

Bardziej szczegółowa analiza wyników prowadzi do wniosku, że zaobserwowany w przypadku nadźwiękawianego osadu mineralnego wzrost aktywności polielektrolitu odnosi się głównie do zmiany objętości sedymentu.

Ustalenie się w zawieszynie stanu równowagi przepływu sedymentacyjnego i dyfuzyjnego zachodzi po wstępnym nadźwiękawianiu w późniejszym okresie niż przy stosowaniu samego tylko polielektrolitu.

Przesunięcie to wynosi dla osadu mineralnego preparowanego Magnaflociem LT-24 i LT-25 odpowiednio około 25 i 30 minut przy równoczesnym dodatkowym zmniejszeniu objętości sedymentu.

W odniesieniu do kondycjonowanego osadu ze ścieków komunalnych stan równowagi ustala się dopiero po 120 minutach.

Odmiennej charakter, skład chemiczny i właściwości fizykochemiczne badanych zawieszin warunkują tworzenie się innej struktury sflokulowanego osadu, a tym samym inny przebieg swobodnej sedymentacji.

Jeżeli uwzględni się, że fale ultradźwiękowe działają dyspergująco na cząstki fazy rozproszonej, uzasadniana to wydłużenie okresu ustalania się

równowagi w obecności środka flokulującego oraz przeciwne efekty w nieobecności takiego związku. Dyspergujące działanie fal ultradźwiękowych stabilizuje bowiem nadźwiękowany układ i szybkość opadania drobnych cząstek maleje. Pogarsza się również klarowność cieczy nadosadowej. Z tego względu nie można zakładać, że dobrze działający polielektrolit, powodując wzrost szybkości opadania cząstek fazy stałej, będzie równocześnie wpływał skutecznie na klarowność cieczy nadosadowej. Dalszą konsekwencją dyspergującego oddziaływania ultradźwięków jest skuteczniejsze zmniejszenie się w czasie objętości w nadźwiękowanych zawiesinach.

Uzyskane w pracy wyniki wskazują na ukierunkowane działanie ultradźwięków w badanych osadach, powodujące zmiany struktury zarówno fazy rozproszonej, jak i rozpraszającej. Jakkolwiek interpretacja zaobserwowanych w czasie badań różnic działania polielektrolitów przy swobodnej sedymentacji i mechanicznym procesie odwadniania wymaga dalszych, szerszych badań, można było stwierdzić, że różnice te wynikają głównie z odmiennego charakteru ruchu cząstek w procesie swobodnej sedymentacji i wymuszonego procesu odwadniania przy filtracji próżniowej czy odwirowaniu.

Nadźwiękowanie osadów ściekowych powoduje, jak już zaznaczono wcześniej, zmiany szybkości sedymentacji i zmiany struktury tworzącej się warstwy sedymentu. Duże różnice prędkości przepływu cząstek w ośrodku ciekłym podczas sedymentacji i odwadniania mechanicznego limitują warunki przebiegu towarzyszących tym procesom zjawisk fizykochemicznych.

Przy względnym ruchu między powierzchniami granicznymi cieczy i cząstek ciała stałego występują zjawiska elektrokinetyczne i różnice potencjału między obu fazami, który ulega zmianie w zależności od rodzaju ciała stałego, od składu roztworu i jego stężenia. Jak podają liczne dane literaturowe, dodanie polielektrolitu zmienia wartość potencjału elektrokinetycznego i wpływa na strukturę, grubość i symetrię podwójnej warstwy elektrycznej (podobnie jak ultradźwięki) [56]. Wraz ze zmianą charakteru i wielkości oddziaływań międzymolekularnych ulega zmianie struktura obu faz zawiesiny, zmienia się orientacja dipoli wody i grup jonogennych tego samego polielektrolitu w tym samym ośrodku. Równocześnie długi okres powolnego zagęszczania grawitacyjnego osadu w odróżnieniu od szybko przebiegającego procesu filtracji bądź odwirowania sprzyja procesom przebiegającym w przeciwnym kierunku i pozwala na ustalenie się określonych stanów równowagi dynamicznej. W odmiennych warunkach ruchu występujące zaburzenia wpływają na zróżnicowane oddziaływanie danego polielektrolitu w tym samym ośrodku. Dlatego też dla tej samej zawiesiny (osadu ściekowego) dobrze dobrany i skuteczny polielektrolit, stosowany przy mechanicznym odwadnianiu osadu może być bezużyteczny przy zagęszczaniu grawitacyjnym (o czym będzie jeszcze mowa w dalszej części pracy).

Wstępne badania potwierdziły zatem założenia pracy (p. 2), że ultradźwięki w różnym stopniu zwiększają efekty filtracyjnego odwadniania nawet w przypadku, gdy stosowane flokulanty oddziałują pogarszająco. Nadźwiękowanie

preparowanych osadów wpływa także na dodatkowe zmniejszenie objętości przy ich zagęszczaniu.

Przeprowadzone w tej serii badań pomiary czasu ssania kapilarnego wykazały, że CSK zmniejsza się po dodaniu polielektrolitów Zetag 63 i 92 w zależności odwrotnie proporcjonalnej do wielkości ich dawek.

Stwierdzono także dla osadu organicznego wzrost stopnia rozdzielania wraz ze wzrostem dawki polielektrolitu.

Przy łącznym stosowaniu wstępnego nadźwiękowania i preparowania flokulantami stwierdzono dla obu rodzajów osadu odwrotnie proporcjonalną zależność między zmianami wartości oporu właściwego osadu, czasu ssania kapilarnego i stopnia końcowego uwodnienia.

Dalsze badania potwierdziły, że w każdym przypadku przy nadźwiękowaniu zwiększa się wartość oporu właściwego filtracji, podczas gdy przy stosowaniu polielektrolitu wartość oporu maleje. Ta paradoksalna różnica zmian wskaźnika przy identycznych efektach koagulacji i odwadniania osadów wynika z diametralnie różnych mechanizmów oddziaływania obu zastosowanych środków intensyfikujących te procesy. (Fragmenty uzyskanych wyników publikowane były w czasopiśmie krajowych i zagranicznych) [44-56].

#### 4.6. Badania właściwe

W następnych seriach badań, określonych jako badania właściwe, koncentrowano się na badaniu trzech osadów ściekowych, a mianowicie osadu mineralnego (modelowego), nadmiernego czynnego i przefermentowanego (charakterystyka osadów pkt. 4.4) oraz rozszerzono metodykę dotychczasowych badań o pomiar prędkości propagacji fal ultradźwiękowych, pomiar zmian wartości potencjału dzeta oraz o mikroskopową analizę zmian struktury osadów. Na podstawie tych wskaźników wyznaczono najkorzystniejsze dawki środków chemicznych (tab. 1).

Tabela 1

Najkorzystniejsze dawki środków chemicznych ustalone na podstawie wskaźników charakteryzujących zmiany właściwości osadów kondycjonowanych - dla osadu mineralnego (dawki w mg/g smo)

Rodzaj wskaźnika	Reagent		
	Kryterium oceny	Magnafloc 292	Zetag 63
Ocena wizualna cząstek	wielkość, kształt i stopień rozprosz. cząstek	0,8	0,5
Prędkość fali ultradźwiękowej (m/s)	przedział obniżenia prędkości	0,8	0,5 1,2
CSK (s)	najniższa wartość CSK	0,8	1,0
Potencjał dzeta mV	najniższa wartość potencjału	0,5	0,5

- dla osadu czynnego (dawki w mg/g smo)

Rodzaj wskaźnika	Kryterium oceny	Reagent Magnafloc 292	Zetag 62	$Al_2(SO_4)_3$
Ocena wizualna cząstek	wielkość, kształt i stopień rozproszenia cząstek	0,5	0,5	4,0
Prędkość fali ultradźwiękowej (m/s)	przedział obniżenia prędkości	0,8	0,8 1,5	5,0 20
CSK (s)	najniższa wartość CSK	1,0	1,0	40 70
Potencjał dzeta mV	najniższa wartość potencjału	1,2	1,0	60

- dla osadu przefermentowanego (dawki w mg/g smo)

Rodzaj wskaźnika	Kryterium oceny	Reagent Magnafloc 292	Zetag 63
Ocena wizualna cząstek	wielkość, kształt i stopień rozproszenia cząstek	0,8	1,8
Prędkość fali ultradźwiękowej (m/s)	przedział obniżenia prędkości	0,8	1,0
CSK (s)	najniższa wartość CSK	1,2	1,0
Potencjał dzeta (mV)	najniższa wartość potencjału	1,5	0,6

#### 4.6.1. Efekty preparowania osadów ściekowych środkami chemicznymi

Na wstępie dla porównania ujęto dane charakteryzujące surowe (niepreparowane) osady, które poddano następnie działaniu polem ultradźwiękowym i środkami chemicznymi (tab. 2).

##### 4.6.1.1. Zmiany struktury kondycjonowanych osadów

Efekty preparowania środkami chemicznymi są wynikiem zmian występujących w strukturze osadów, co potwierdziły zdjęcia mikroskopowe. W sflokulowanym osadzie mineralnym przy użyciu Magnaflocu 292 tworzyły się konglomeraty, wyraźnie oddzielone od fazy ciekłej przy minimalnej ilości towarzyszących drobnych cząstek tego osadu już przy niskich dawkach powyżej 0,6 mg/g smo (rys. 16).

Przy tych samych dawkach w osadzie czynnym nadmiernym tworzą się charakterystyczne luźne skupiska sflokulowanych cząstek o kłaczkowatej, porowatej strukturze z pewną ilością drobnych, rozproszonych cząstek, występujących także przy większych dawkach (rys. 17). Zwarte, płaskie skupiska osadu przefermentowanego uwidacznia rys. 18.



Tabela 2

## Wskaźniki odwadnialności i parymetry odwadniania osadów niepreparowanych

Rodzaj pomiaru	Rodzaj osadu	Jednostki	Mineralny	Czynny nadmierny	Przefermentowany
Wskaźniki	wymiary cząstek ixj	mm	0,09 x 0,09	0,04 x 0,06	0,06 x 0,06
	czas ssania kapilarnego CSK	s	21,5	57,0	191
	potencjał elektrokinetyczny (dzeta)	mV	-14,0	-14,6	-14,3
	prędkość fali ultradźwiękowej v	m/s	1478	1478	1504
Zagęszczanie grawitacyjne	objętość końcowa $V_k$	dm <sup>3</sup>	80	920	994
	prędkość fazy swobodnego opadania $U_I$	cm/min	$11,0 \times 10^{-1}$	0	0
	prędkość fazy skrępowanego opadania $U_{II}$	cm/min	$2,4 \times 10^{-1}$	$9,3 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-3}$
Filtracja próżniowa	opór właściwy filtracji r	m/kg	$87,0 \times 10^9$	$94 \times 10^{11}$	$154 \times 10^{12}$
	uwodnienie końcowe osadu $W_k$	%	37,3	82,6	76,7
Wirowanie	stopień rozdziału A	%	78,1	94,3	99,0
	uwodnienie końcowe osadu $W_k$	%	49,6	86,7	64,2

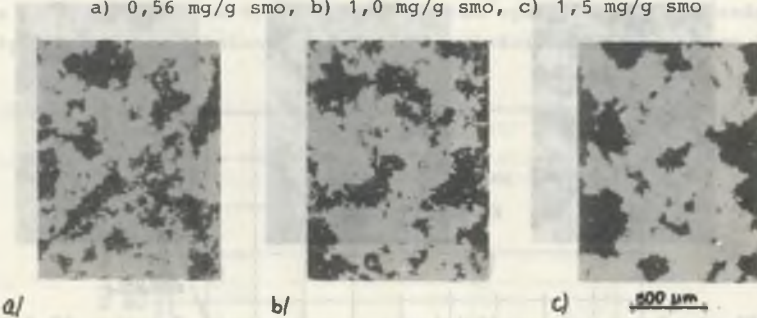


Rys. 16. Osad mineralny nienadźwiękawiany, preparowany Magnaflociem 292 dawką

a) 0,56 mg/g smo, b) 1,0 mg/g smo, c) 1,6 mg/g smo

Fig. 16. Mineral sludge, non sound - amplified conditioned by Magnafloc 292 dose

a) 0,56 mg/g smo, b) 1,0 mg/g smo, c) 1,5 mg/g smo



Rys. 17. Osad czynny nienadźwiękawiany, preparowany Magnaflociem 292 dawką

a) 0,5 mg/g smo, b) 1,0 mg/g smo, c) 1,6 mg/g smo

Fig. 17. Active non sound amplified sludge, conditioned by Magnafloc 292, doses

a) 0,5 mg/g smo, b) 1,0 mg/g smo, c) 1,6 mg/g smo

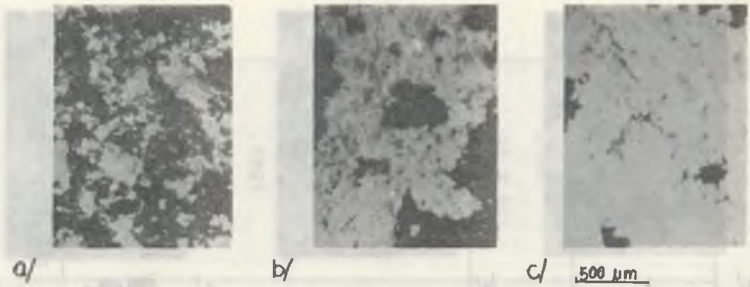


Rys. 18. Osad przefermentowany nienadźwiękawiany, preparowany Magnaflociem 292 dawką

a) 0,5 mg/g smo, b) 1,0 mg/g smo, c) 1,6 mg/g smo

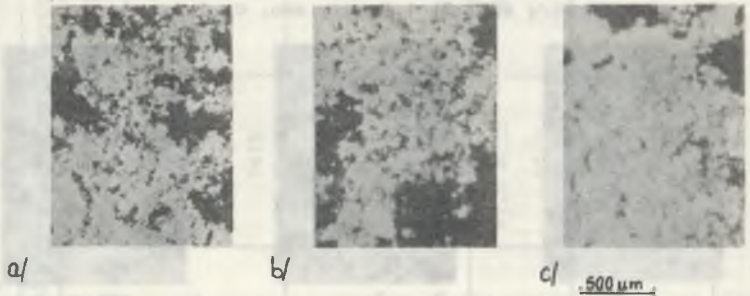
Fig. 18. Fermented, non-sound amplified sludge conditioned by Magnafloc 292 doses

a) 0,5 mg/g smo, b) 1,0 mg/g smo, c) 1,6 mg/g smo



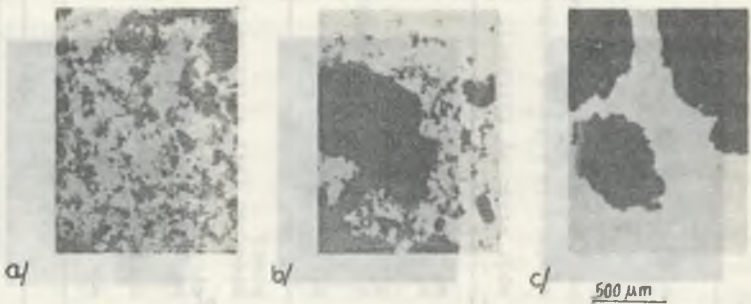
Rys. 19. Osad mineralny nienadźwiękawiany, preparowany Zetagiem 63 dawka  
a) 0,5 mg/g smo, b) 1,0 mg/g smo, c) 1,6 mg/g smo

Fig. 19. Mineral, non sound amplified sludge conditioned by Zetag 63, doses  
a) 0,5 mg/g smo, b) 1,0 mg/g smo, c) 1,6 mg/g smo



Rys. 20. Osad czynny nienadźwiękawiany, preparowany Zetagiem 63 dawka  
a) 0,5 mg/g smo, b) 1,0 mg/g smo, c) 1,6 mg/g smo

Fig. 20. Active, non sound amplified sludge, conditioned by Zetag 63 doses  
a) 0,5 mg/g smo, b) 1,0 mg/g smo, c) 1,6 mg/g smo



Rys. 21. Osad przefermentowany, nienadźwiękawiany, preparowany Zetagiem 63  
dawka

a) 0,5 mg/g smo, b) 1,0 mg/g smo, c) 1,6 mg/g smo

Fig. 21. Fermented, non sound amplified sludge, conditioned by Zetag 63,  
doses

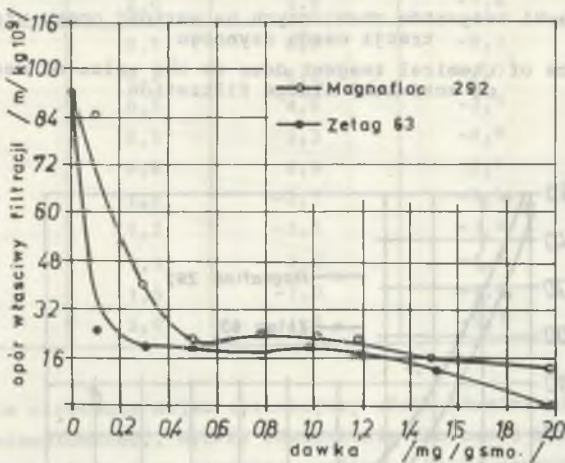
a) 0,5 mg/g smo, b) 1,0 mg/g smo, c) 1,6 mg/g smo

Rodzaj użytego flokulanta wpływał na kształt, wymiary, obrys wytworzonych makrofloków i szybkość narastania wielkości cząstek ze wzrostem dawki środka chemicznego (rys. 19, 20, 21).

Dla wszystkich osadów stwierdzono wzrost wymiarów sflokulowanych cząstek ze wzrostem dawki, jednakże istnieją określone zakresy dawek, dla których osiągnano najkorzystniejsze wyniki odwadniania, łącznie ze skróceniem czasu filtracji.

#### 4.6.1.2. Zmiany oporu właściwego filtracji i uwodnienia końcowego osadów kondycjonowanych

Dla osadów preparowanych środkami chemicznymi obserwuje się (w odróżnieniu od osadów nadźwiekawianych) spadki wartości dawki flokulanta. Optymalne wartości dawek wyznaczone eksperymentalnie wahały się dla Magnaflocu 292 i Zetagu 63 w granicach od 0,5-1,5 mg/g smo. Na rys. 22, 23, 24 przedstawiono wpływ dawki obu flokulantów na zmianę wartości oporu właściwego filtracji.

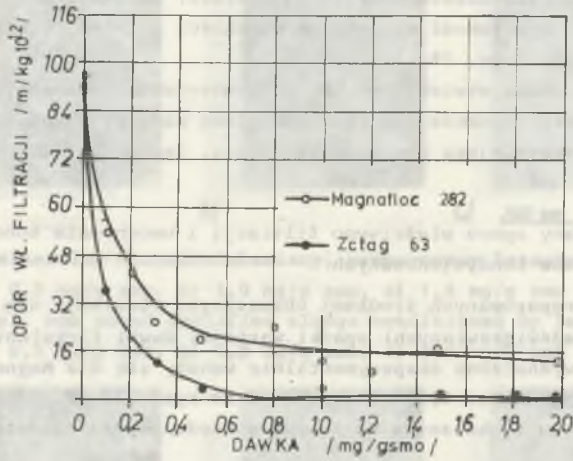


Rys. 22. Wpływ dawki reagentów chemicznych na wartość oporu właściwego filtracji osadu mineralnego

Fig. 22. Influence of chemical reagent doses on the value of mean resistance of mineral sludge filtration

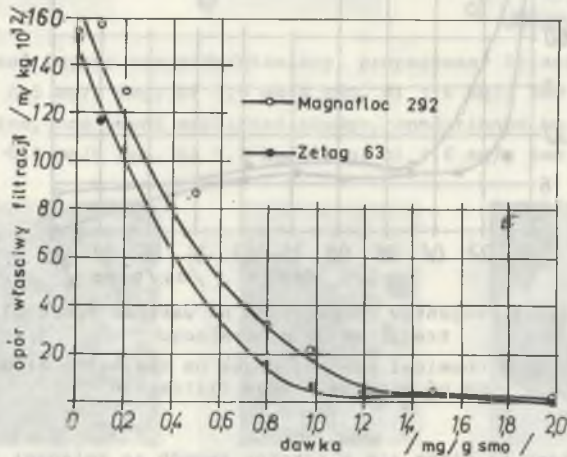
Jakkolwiek zmiany te wiążą się w istotny sposób ze zmianami struktury osadu i wymiarami jego cząstek (wzrostowi wielkości cząstek towarzyszy spadek wartości oporu właściwego filtracji), to najniższe wartości oporu nie pokrywają się z najlepszymi efektami odwadniania. Kilkoprocentowy spadek uwodnienia końcowego dla osadu mineralnego występował przy małych dawkach Magnaflocu 292 i Zetagu 63 (odpowiednio 0,1 i 0,2 g/g smo).

Osad czynny nadmierny po preparowaniu Magnaflociem 292 wykazywał także kilkoprocentowe obniżenie uwodnienia końcowego, dla wartości początkowych na-



Rys. 23. Wpływ dawki reagentów chemicznych na wartość oporu właściwego filtracji osadu czynnego

Fig. 23. Influence of chemical reagent dose on the value of mean resistance of activated sludge filtration



Rys. 24. Wpływ dawki reagentów chemicznych na wartość oporu właściwego filtracji osadu przefermentowanego

Fig. 24. Influence of chemical reagent dose on the mean resistance value of fermented sludge filtration

tomiast preparowanie Zetagiem 63 pogarszało efekt odwodnienia. Największe spadki uwodnienia końcowego osadu występowały dla obu flokulantów organicznych w procesie filtracji osadu przefermentowanego (do 10%) (tab. 3).

Tabela 3

Wpływ dawki środka chemicznego na efekt obniżenia uwodnienia osadów w procesie filtracji próżniowej

Reagent	Dawka mg/g smo	Efekt obniżenia uwodnienia końcowego osadu w odniesieniu do osadu niepreparowanego ‰		
		mineralnego	czynnego nadmiernego	przefermentowa- nego
Magnafloc 292	0,1	6,9	2,5	1,1
	0,2	4,3	9,5	0
	0,3	4,0	-1,2	6,0
	0,5	3,2	-0,6	7,7
	0,8	6,8	-0,6	7,3
	1,0	7,0	-0,5	6,2
	1,2	4,6	-1,4	7,1
	1,5	4,6	-1,1	3,4
	1,8	7,2	-2,6	1,1
	2,0	3,0	-1,6	3,8
Zetag 63	0,1	6,2	-0,3	1,2
	0,2	6,2	-3,7	1,7
	0,3	4,5	-2,7	0,4
	0,5	2,3	-4,9	4,2
	0,8	0,6	-3,1	10,0
	1,0	-2,7	-3,3	8,7
	1,2	-2,2	-3,9	7,4
	1,5	2,0	-4,9	6,0
	1,8	-7,0	-4,0	4,0
	2,0	1,8	-2,7	5,7

W procesie wirowania najkorzystniejszy efekt odwadniania zanotowano dla osadu przefermentowanego. Wyniki odwodnienia dla osadu mineralnego i czynnego nadmiernego były przy wirowaniu wyższe o kilka procent niż podczas filtracji próżniowej, osad zaś przefermentowany odwadniał się w tych warunkach gorzej. Zaobserwowano także niewielki korzystny wpływ  $Al_2(SO_4)_3$  na proces odwadniania osadu czynnego nadmiernego podczas wirowania (tab. 4).

W odniesieniu do zagęszczania grawitacyjnego osadu mineralnego, preparowanie środkami chemicznymi zwiększało szybkość tego procesu, objętość zaś końcowa sedymentu (mniejsza o około 95%) nie zależała od wielkości dawki, a w niewielkim tylko stopniu od rodzaju flokulanta.

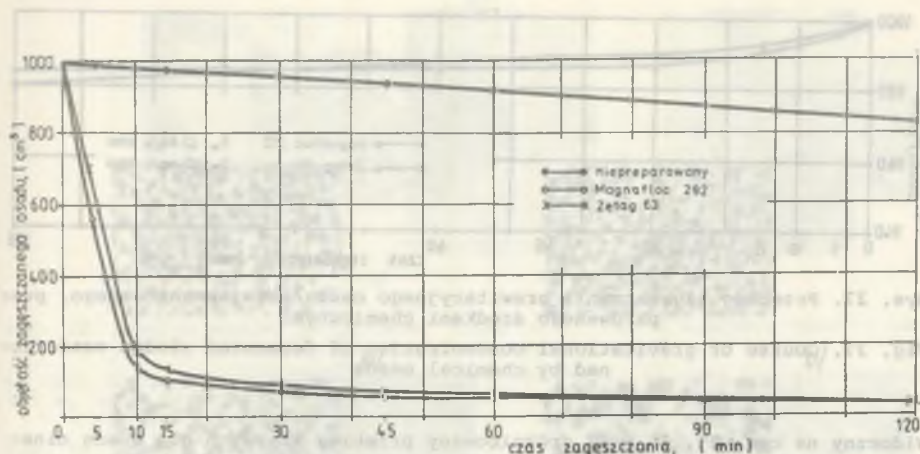
Przebieg krzywych (rys. 25) wskazuje, że główna faza procesu zagęszczania - to swobodne opadanie cząstek, przy czym czas osiągnięcia równowagi (omówionej szerzej w dyskusji wyników) był bardzo krótki i wynosił około 3-5 minut.

Tabela 4

Wpływ dawki środka chemicznego na efekt obniżenia uwodnienia osadów w procesie wirowania

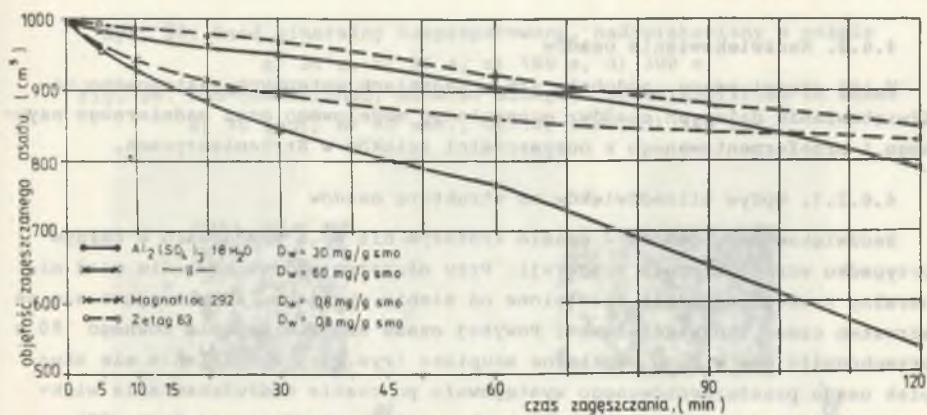
Reagent	Dawka mg/gsmo	Efekt obniżenia uwodnienia końcowego osadu w odniesieniu do osadu niepreparowanego (%)		
		mineralnego	czynnego	preferentowanego
Magnafloc 292	0,1	6,3	-0,5	2,2
	0,2	3,5	1,0	3,3
	0,3	6,8	0,7	0,7
	0,5	8,4	2,1	13,0
	0,8	7,0	1,3	7,2
	1,0	4,3	1,7	7,1
	1,2	5,2	1,6	7,4
	1,5	3,2	0,5	7,1
	1,8	9,1	1,9	6,6
	2,0	1,7	1,8	6,5
Zetag 63	0,1	4,2	-0,1	0,5
	0,2	5,0	-0,7	0,8
	0,3	4,1	0,3	3,5
	0,5	7,0	1,1	4,2
	0,8	7,9	1,3	4,1
	1,0	6,4	0,4	2,8
	1,2	5,1	0,3	2,9
	1,5	6,6	0,9	2,0
	1,8	7,1	-1,0	2,3
	2,0	6,9	-0,9	4,0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10		1,7	
	20		1,1	
	30		1,5	
	40		1,6	
	50		1,6	
	60		0,9	
	70		1,5	
	80		0,8	
	90		1,1	
	100		1,1	

W odróżnieniu od osadu mineralnego, osady organiczne zagęszczają się trudniej, a objętość końcowa (około 60% dla osadu czynnego nadmiernego) zależna była od rodzaju i dawki dodawanego środka chemicznego (rys. 26). Podobny przebieg i różnice występowały także dla osadów zagęszczanych w badaniach wstępnych (rys. 14. 15).



Rys. 25. Przebieg zagęszczania grawitacyjnego osadu mineralnego preparowanego flokulantami

Fig. 25. The course of gravitational concentration of mineral sludge conditioned by flocculants



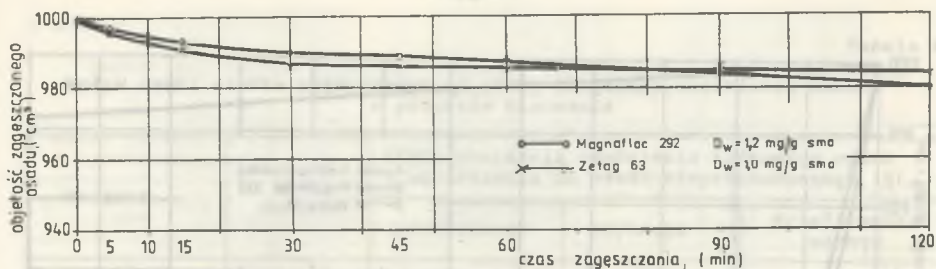
Rys. 26. Przebieg zagęszczania grawitacyjnego osadu czynnego nadmiernego, preparowanego optymalnymi dawkami reagentów

Fig. 26. Course of gravitational concentration of activated excessive sludge conditioned by optimum reagents doses

W osadzie przefermentowanym jako bardzo trudno zagęszczającym się zmniejszenie objętości przy optymalnej dawce wynosiło zaledwie 7% w stosunku do objętości początkowej (rys. 27).

Dla osadu tego okres swobodnego opadania (z niewielkimi wyjątkami) nie występował, wzrastała natomiast prędkość drugiej fazy, tj. właściwego zagęszczania.





Rys. 27. Przebieg zagęszczania grawitacyjnego osadu przefermentowanego, preparowanego środkami chemicznymi

Fig. 27. Course of gravitational concentration of fermented sludge conditioned by chemical means

Widoczny na rys. 25, 26 i 27 zróżnicowany przebieg krzywych dla osadu mineralnego i dla obu osadów organicznych znajduje swoje uzasadnienie, co omówione jest w dyskusji wyników (p. 5.13).

Najkorzystniejszym reagentem okazał się siarczan glinowy (w odniesieniu do osadu czynnego nadmiernego) przy dawce 30 mg/g smo. Słabiej oddziaływały Zetag 63 i Magnafloc 292.

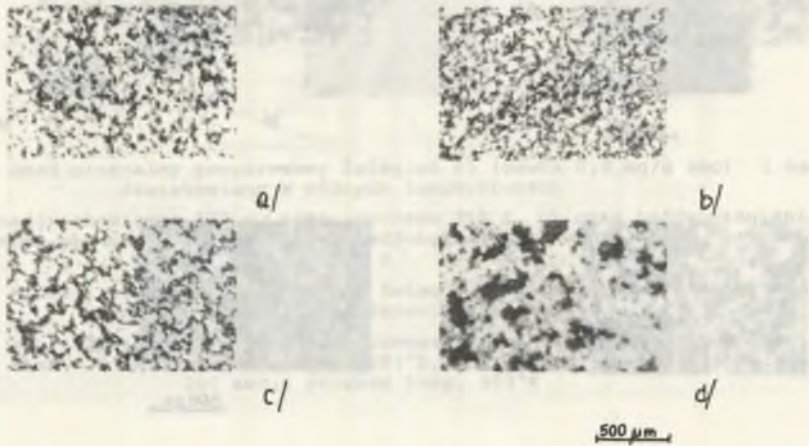
#### 4.6.2. Nadźwiękowanie osadów

W tej części pracy, podobnie jak w badaniach wstępnych zastosowano nadźwiękowanie dalszych osadów: mineralnego modelowego oraz nadmiernego czynnego i przefermentowanego z oczyszczalni ścieków w Strzemieszycach.

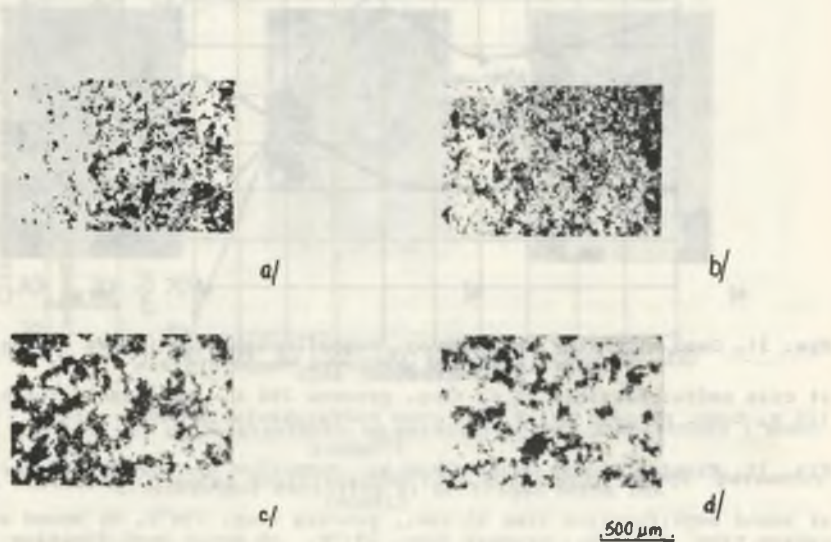
##### 4.6.2.1. Wpływ ultradźwięków na strukturę osadów

Nadźwiękowanie osadów w czasie krótszym niż 60 s powodowało w każdym przypadku wzrost stopnia dyspersji. Przy dłuższym nadźwiękowaniu osad mineralny tworzył wyraźnie oddzielone od siebie skupiska, zwiększające się ze wzrostem czasu nadźwiękowania. Powyżej czasu nadźwiękowania równego 180 s przechodziły one w duże oddzielne skupiska (rys.28). Wydzielanie się skupisk osadu przefermentowanego występowało po czasie nadźwiękowania większym niż 90 s (rys. 29). Podobnie zachowywał się osad czynny (rys. 30). W osadzie mineralnym flokulowanym Magnaflociem 292 i Zetagiem 63 wielkość skupisk była różna przy różnych temperaturach - największe skupiska pojawiły się w temp. 283 K po 300-sekundowym nadźwiękowaniu, w temp. 291 K po 120 sekundowym nadźwiękowaniu i dla temp. 298 K po 90 sekundach. W wyższych temperaturach skupiska cząstek stawały się bardziej płaskie i wykazywały splekania (rys. 31, 32).

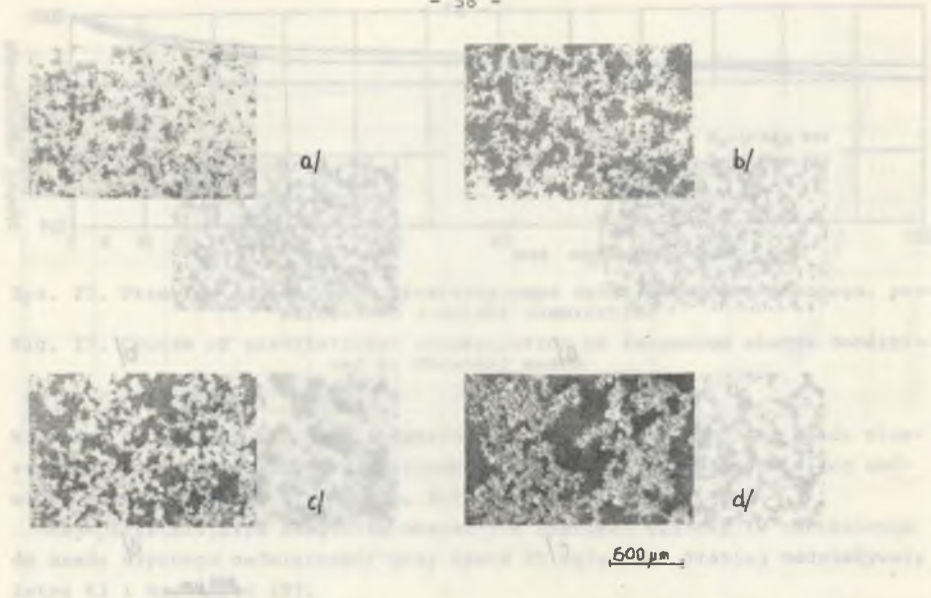
Nadźwiękowanie osadów w zakresie 30-300 s i zachodzące zmiany struktury korespondują ze zmianami prędkości propagacji fali ultradźwiękowej i rzutują na zmiany pozostałych wskaźników, a więc potencjału dzeta, CSK, oporu właściwego filtracji i uwodnienia końcowego osadu. Wpływ czasu nadźwiękowania na zmiany wymienionych wskaźników przedstawiono zbiorczo dla kilku badanych osadów na rys. 33, 34, 35.



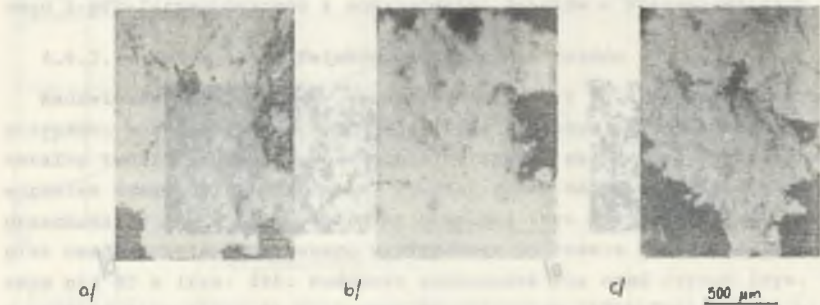
Rys. 28. Osad mineralny niepreparowany, nadźwiękawiany w czasie  
a) 30 s, b) 90 s, c) 180 s, d) 300 s  
Fig. 28. Non-conditioned, mineral sludge, sound amplified in times  
a) 30 sec., b) 90 sec., c) 180 sec., d) 300 sec.



Rys. 29. Osad przefermentowany niepreparowany, nadźwiękawiany w czasie  
a) 30 s, b) 90 s, c) 150 s, d) 300 s  
[ Fig. 29. Non-conditioned, fermented sludge, sound amplified in times  
a) 30 sec., b) 90 sec., c) 150 sec., d) 300 sec.



Rys. 30. Osad czynny niepreparowany, nadźwiękowany w czasie  
a) 30 s, b) 90 s, c) 150 s, d) 300 s  
Fig. 30. Non-conditioned, activated sludge, sond - amplified in times  
a) 30 sec., b) 90 sec., c) 150 sec., d) 300 sec.



Rys. 31. Osad mineralny preparowany Magnaflociem 292 (dawka 0,8 mg/g smo)  
i nadźwiękowany w różnych temperaturach  
a) czas nadźwiękowania 90 s, temp. procesu 298 K, b) czas nadźwiękowania  
120 s, temp. procesu 291 K, c) czas nadźwiękowania 300 s, temp. procesu  
283 K  
Fig. 31. Mineral sludge conditioned by Magnafloc 292 (dose 0,8 mg/g smo)  
and sound amplified in different temperatures  
a) sound amplification time 90 sec., process temp. 298<sup>o</sup>K, b) sound ampli-  
fication time 120 sec., process temp. 291<sup>o</sup>K, c) sound amplification time  
300 sec., process temp. 283<sup>o</sup>K

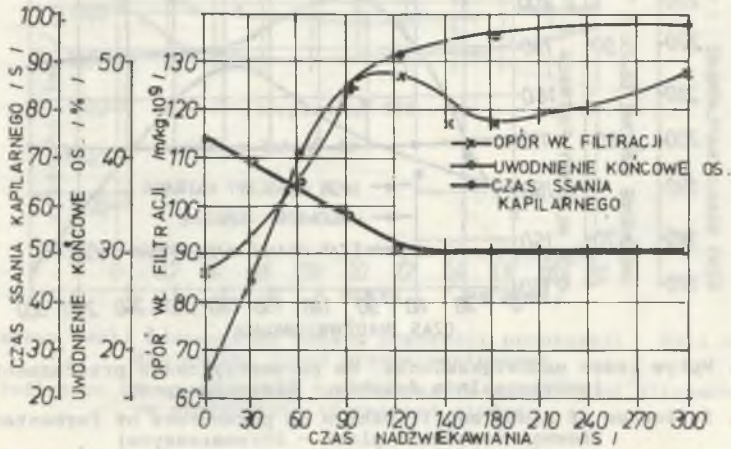


Rys. 32. Osad mineralny preparowany Zetagem 63 (dawka 0,8 mg/g smo) i nadźwiękawiany w różnych temperaturach

a) czas nadźwiękawiania 120 s, temp. procesu 298 K, b) czas nadźwiękawiania 120 s, temp. procesu 291 K, c) czas nadźwiękawiania 300 s, temp. procesu 283 K

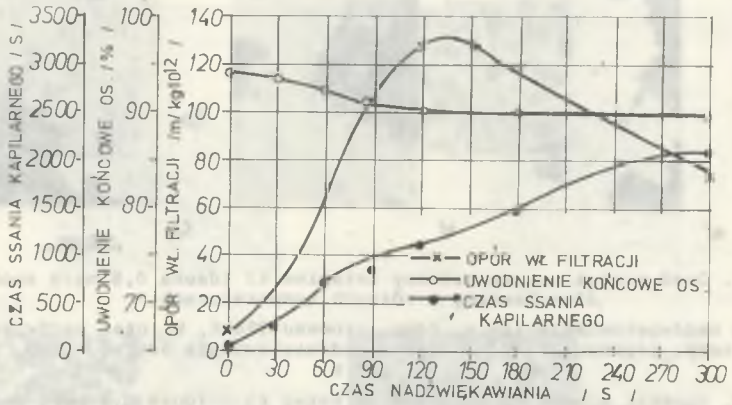
Fig. 32. Mineral sludge conditioned by Zetag 63 (dose 0.8 mg/g smo) and sound amplified in different temperatures

a) sound amplification time 90 sec., process temp. 298°K, b) sound amplification time 120 sec., process temp. 291°K, c) sound amplification time 300 sec., process temp. 283°K



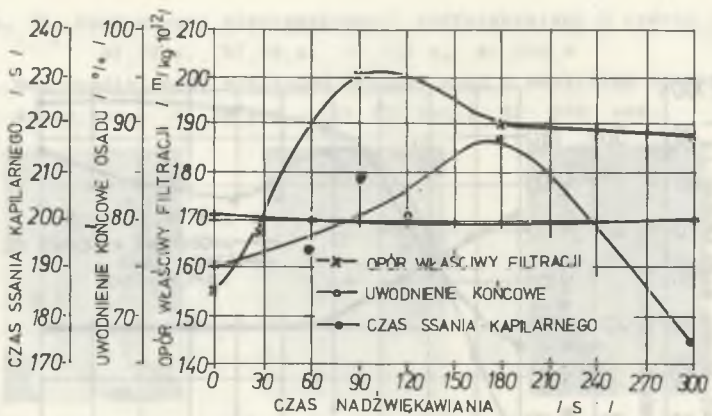
Rys. 33. Wpływ czasu nadźwiękawiania na parametry osadu mineralnego ("modelowego")

Fig. 33. Influence of sound amplification time on mineral sludge parameter (model)



Rys. 34. Wpływ czasu nadźwiękawiania na parametry osadu czynnego nadmierne-go (oczyszczalnia ścieków - Strzemieszyce)

Fig. 34. Influence of sound amplification time on parameters of activated, excessive sludge (sewage treatment plant - Strzemieszyce)

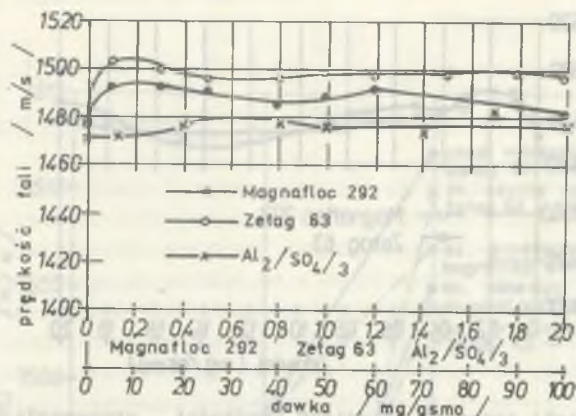


Rys. 35. Wpływ czasu nadźwiękawiania na parametry osadu przefermentowanego (oczyszczalnia ścieków - Strzemieszyce)

Fig. 35. Influence of sound amplification on parameters of fermented sludge (sewage treatment plant - Strzemieszyce)

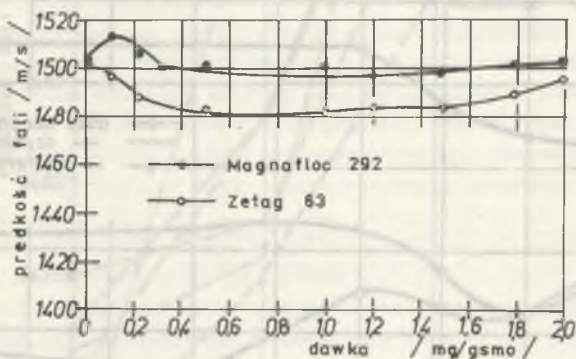
#### 4.6.2.2. Prędkość propagacji fal ultradźwiękowych

Przebieg zmian prędkości propagacji fali ultradźwiękowej ze wzrostem dawki reagenta - uzyskany na podstawie danych eksperymentalnych, przedstawiono graficznie na rysunkach 36, 37, 38 - wykazuje w ośrodkach kondycjonowanych reagentami organicznymi większe różnice prędkości fali w obszarze małych dawek (0-0,4 mg/g smo). Na rys. 39 przedstawiono wpływ czasu nadźwię-



Rys. 36. Wpływ dawki reagenta na zmiany prędkości propagacji fali ultradźwiękowej (osad mineralny)

Fig. 36. Influence of reagent dose on changes in velocity of ultrasonic wave propagation (mineral sludge)



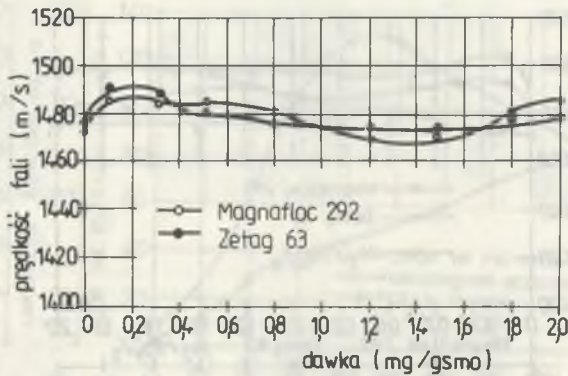
Rys. 37. Wpływ dawki reagenta na zmiany prędkości propagacji fali ultradźwiękowej (osad przefermentowany)

Fig. 37. Influence of reagent dose on changes in velocity of ultrasonic wave propagation (fermented sludge)

kawiania osadów (0-300 s) na zmiany prędkości propagacji fali ultradźwiękowej. Rozważania dotyczące zależności prędkości propagacji fali ultradźwiękowej ( $v$ ) od czasu nadźwiękawiania ( $t$ ) pozwoliły na jej określenie wzorem empirycznym:

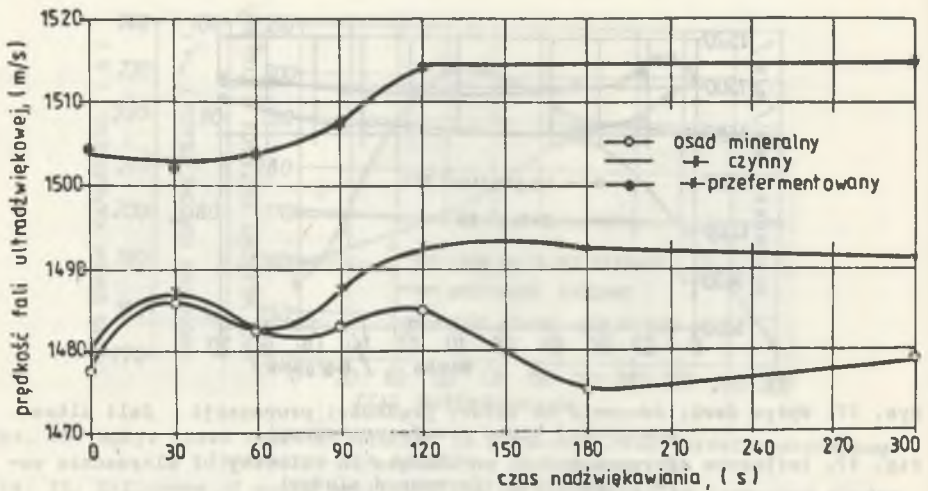
- dla osadu mineralnego:

$$v = \begin{cases} -0,0061 t^2 + 0,4496 t + 1478 & \text{dla } 0 \leq t \leq 60 \\ 1483 & \text{dla } 60 \leq t \leq 90 \\ -0,000127 t^2 + 0,03048 t + 1484,7 & \text{dla } 90 \leq t \leq 300 \end{cases} \quad (24)$$



Rys. 38. Wpływ dawki reagenta na zmiany prędkości propagacji fali ultradźwiękowej (osad czynny)

Fig. 38. Influence of reagent dose on changes in velocity of ultrasonic wave propagation (activated sludge)

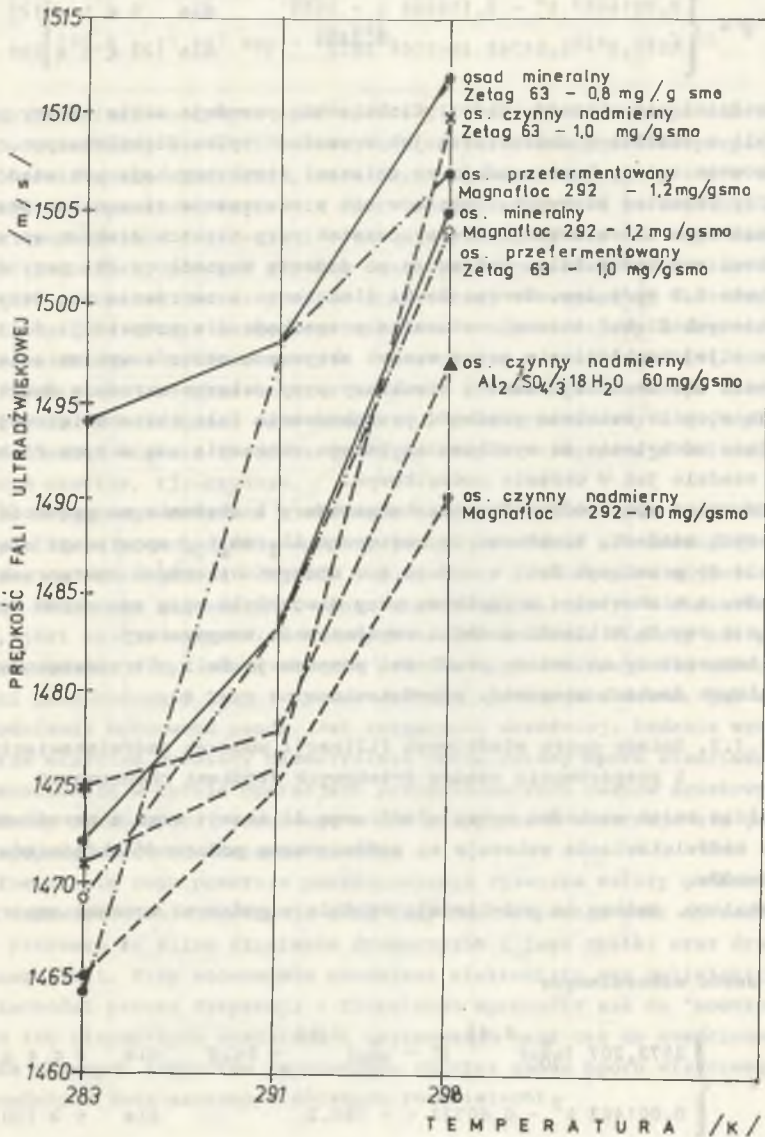


Rys. 39. Wpływ czasu nadźwiękowania na zmiany prędkości propagacji fali ultradźwiękowej

Fig. 39. Influence of sound amplification time on changes in velocity of ultrasonic wave propagation

- dla osadu czynnego:

$$v = \begin{cases} 10^{-5}(17,2839t^3 - 2388,888t^2 + 86111,156t) + 1478 & \text{dla } 0 \leq t \leq 90 \\ 1488 + (t-90)^{0,5268} & \text{dla } 90 \leq t \leq 120 \\ 1492,0532 + 3105,101t^{-1} - 599,789834t^{-1} \cdot \ln t & \text{dla } t \geq 120 \end{cases} \quad (25)$$



Rys. 40. Wpływ temperatury na wartość prędkości fali ultradźwiękowej w osadach preparowanych optymalnymi dawkami reagentów

Fig. 40. Influence of temperature on the value of ultrasonic wave velocity in sludges conditioned by optimum reagent doses



- dla osadu przefermentowanego:

$$\eta^0 = \begin{cases} 0,0016667 t^2 - 0,116666 t + 1504 & \text{dla } 0 \leq t \leq 120 \\ 1511,3 + 1,54768 (t-110)^{0,2235} & \text{dla } 120 \leq t \leq 300 \end{cases} \quad (26)$$

Łączne działanie ultradźwięków i flokulantów powoduje takie zmiany propagacji fali o zbliżonym charakterze jak w osadach tylko flokulowanych. Obserwowane zmiany korespondują ze zmianami struktury badanych osadów, co tłumaczy przebieg krzywych. Tworzące się w zawiesinie niewielkie jeszcze w początkowym okresie konglomeraty cząstek przy niskich dawkach sprzyjają wzrostowi prędkości fali, zwłaszcza po dodaniu Magnaflocu 292 przy optymalnej dawce 0,8 mg/g smo. Wzrost dawki flokulanta i tworzenie się dużych rozpuszczalnych flokuł stanowi naturalną przeszkodę dla propagacji fali i zwiększa jej pochłanianie przez wzrost aktywnych centrów wytłumiania fali. Tworzenie się bardziej zwartej struktury przy dalszym wzroście dawek w niewielkim stopniu zwiększa prędkość przechodzenia fali ultradźwiękowej. Występujące odchylenia są wynikiem szybszego tworzenia się dużych flokuł w danym osadzie już w okresie początkowym.

Porównując wpływ oddziaływania temperatury i stężenia na prędkość fali w badanych osadach, traktowanych roztworem  $Al_2(SO_4)_3$ , spostrzega się duże analogie do przebiegu fali w wodzie i w wodnych binarnych roztworach elektrolitów, a mianowicie: początkowo przy dawce 0-30 mg/g smo układ wykazuje zgodnie z regułą Willarda dodatni współczynnik temperatury.

Wpływ temperatury na zmiany prędkości propagacji fali ultradźwiękowej przy optymalnych dawkach reagentów przedstawiono na rys. 40.

#### 4.6.2.3. Zmiany oporu właściwego filtracji podczas nadźwiękawiania i preparowania osadów ściekowych środkami chemicznymi

Analiza zmian wartości oporu właściwego filtracji wraz z przedłużeniem okresu nadźwiękawiania wskazuje na zróżnicowaną podatność składników badanych osadów.

Jak ustalono, zmiany te przebiegają zgodnie z podanymi wzorami empirycznymi:

4 dla osadu mineralnego:

$$r = \begin{cases} 2572,207 \left(\frac{t}{300}\right)^{2,44} \left(1 - \frac{t}{300}\right)^{3,66} + 86,3 & \text{dla } 0 \leq t \leq 120 \\ 0,001463 t^2 - 0,60723 t + 180,2 & \text{dla } t \geq 120 \end{cases} \quad (27)$$

- dla osadu czynnego:

$$r = \begin{cases} 9,7 \cdot (1,0688)^t \cdot 0,61 & \text{dla } 0 \leq t \leq 75 \\ 87,5 + 3735,368 \left(\frac{t-75}{300}\right)^{1,6} \left(\frac{t-75}{300}\right)^{9,056} & \text{dla } 75 \leq t \leq 180 \\ 101,3 - 494028,35 \exp\left(-\frac{171,687}{t^{0,5}}\right) & \text{dla } t \geq 180 \end{cases} \quad (28)$$

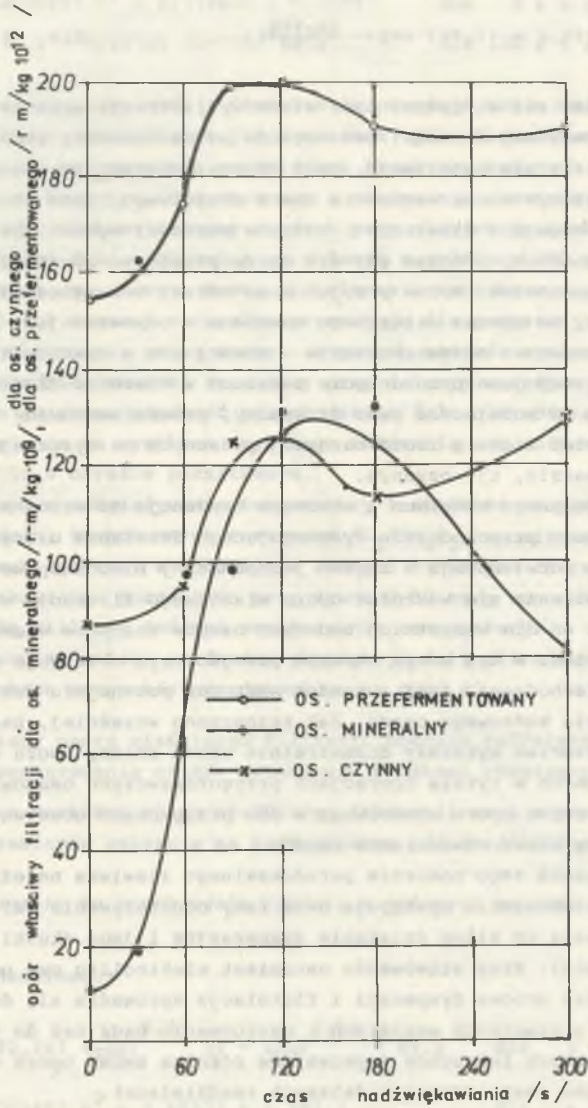
dla osadu przefermentowanego:

$$r = \begin{cases} 155,3 + 5749,234 \left(\frac{t}{300}\right)^{2,4} \left(1 - \frac{t}{300}\right)^{5,592} & \text{dla } 0 \leq t \leq 90 \\ 198,8 - 11,467 \exp\left(-\frac{26,948}{t-90}\right) & \text{dla } t \geq 90 \end{cases} \quad (29)$$

Zgodnie z badaniami wstępnymi opór właściwy filtracji wzrasta po nadźwiękawianiu do określonej wartości bez względu na zastosowany środek preparujący. Jak należało się spodziewać, osad czynny, charakteryzujący się w stanie nienadźwiękawianym niską wartością oporu właściwego, jest szczególnie podatny na dyspergujące działanie i różnica wartości wynosi dla tego osadu  $\Delta r = 120$  jednostek, podczas gdy dla osadu przefermentowanego i mineralnego  $\Delta r = 40$  jednostek. Można przyjąć mimo różnej bezwzględnej wartości oporu właściwego, że obszar osiąganego maksimum - odpowiadający równocześnie optymalnemu okresowi nadźwiękawiania - mieści się w granicach 90-120 s (rys. 41). Występujące przesunięcie maksimum w kierunku dłuższego czasu nadźwiękawiania (w kolejności osad mineralny, przefermentowany i czynny) potwierdza również większą ilość bardziej podatnych na dyspersję składników w ostatnim osadzie, tj. czynnym.

Obszar osiąganego maksimum i słabnąca tendencja do wzrostu oporu właściwego sygnalizuje przechodzenie dyspergującego działania ultradźwięków w koagulacyjne, co potwierdzają w sposób jednoznaczny mikroskopowe zdjęcia osadów. Mimo obniżenia się wartości oporu właściwego filtracji w obszarze koagulacji, jest on dla wszystkich badanych osadów znacznie większy niż przed nadźwiękawianiem. W tym samym okresie przejściowym obserwuje się wzrost prędkości przechodzenia fali i spadek wartości potencjału dzeta, jak również uwodnienia końcowego osadu. Jak zaznaczono wcześniej, badania wstępne a także właściwe wykazały diametralnie różne zmiany oporu właściwego przy wymienionych w tytule operacjach przygotowawczych osadów ściekowych. Mimo różnicy zmian oporu właściwego w obu przypadkach obserwuje się jednakowy pozytywny efekt odwadniania osadów.

Dla wytłumaczenia tego pozornie paradoksalnego zjawiska należy podkreślić, że przy nadźwiękawianiu występują dwie fazy oddziaływania fali ultradźwiękowej - pierwsza to silne działanie dyspersyjne i jego skutki oraz druga - okres koagulacji. Przy stosowaniu natomiast elektrolitu czy polielektrolitu nie zachodzi proces dyspersji i flokulacja sprowadza się do "mostkowania" drobin w ich pierwotnych wymiarach i usytuowaniu bądź też do częściowego wysycania własnych łańcuchów (wymieniona różnica zmian oporu właściwego filtracji omówiona jest szerzej w dalszych rozdziałach).

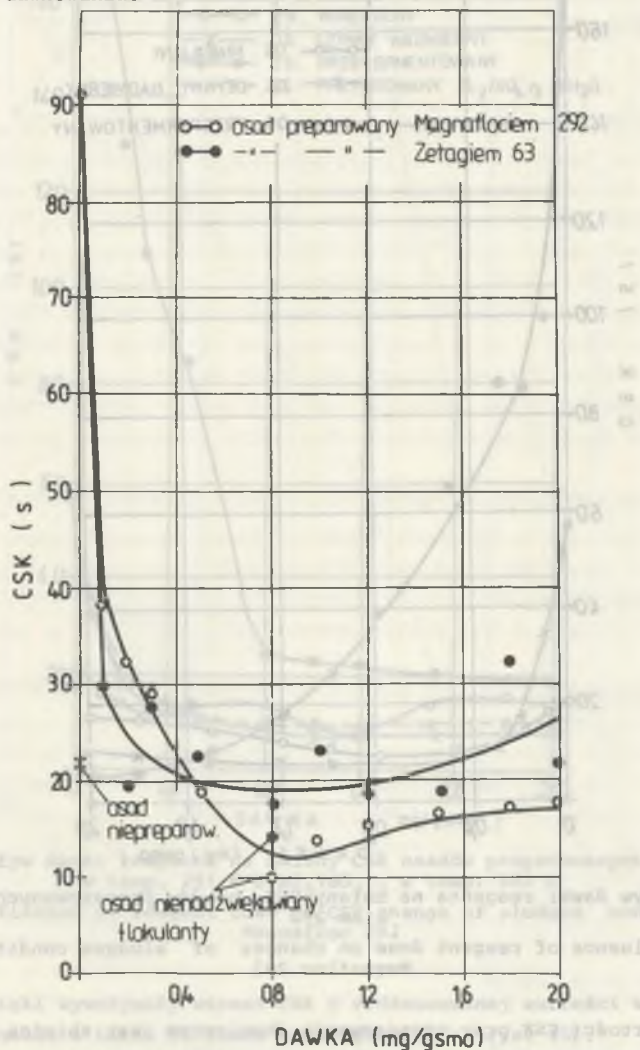


Rys. 41. Wpływ czasu nadźwiękawiania na zmiany oporu właściwego filtracji osadu

Fig. 41. Influence of sound amplification time on mean resistance values of sludge filtration

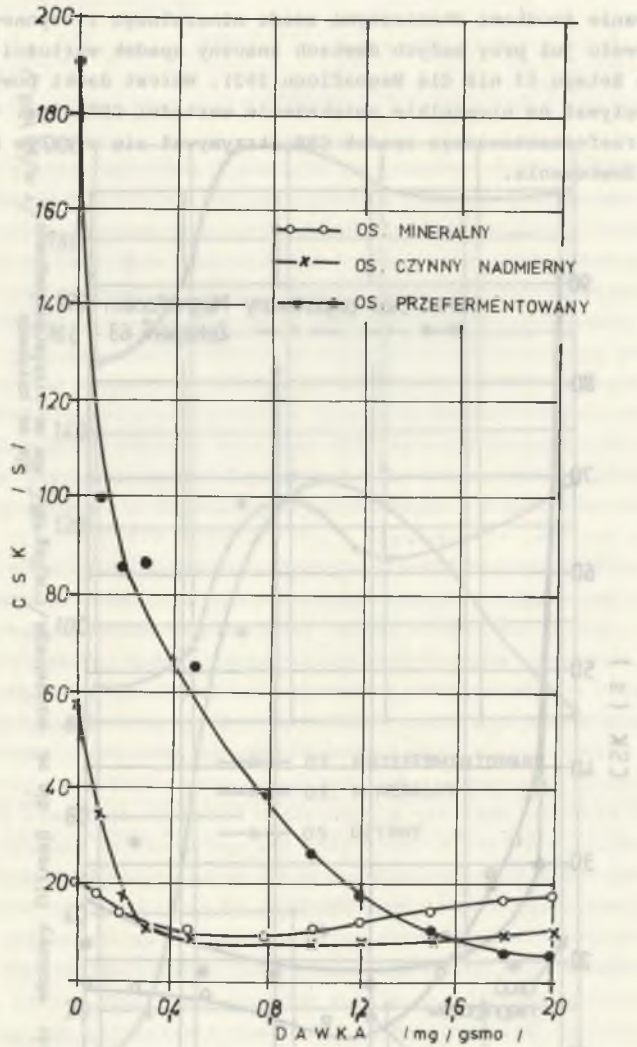
#### 4.6.2.4. Czas ssania kapilarnego

Preparowanie środkami chemicznymi osadu mineralnego i czynnego nadmier-  
nego powodowało już przy małych dawkach znaczny spadek wartości CSK (wyraż-  
niejszy dla Zetagu 63 niż dla Magnaflocu 292). Wzrost dawki powyżej 0,8-1,2  
mg/g smo) wpływał na niewielkie zwiększenie wartości CSK (rys. 42, 43, 44).  
Dla osadu przefermentowanego spadek CSK utrzymywał się w całym badanym  
przedziale dawkowania.



Rys. 42. Wpływ dawki reagenta na zmianę wartości CSK w osadzie mineralnym  
wstępnie nadźwiękowanym 120 s i flokulowanym

Fig. 42. Influence of reagent dose on CST value change in mineral sludge,  
sound amplified for 120 sec. prior to flocculation

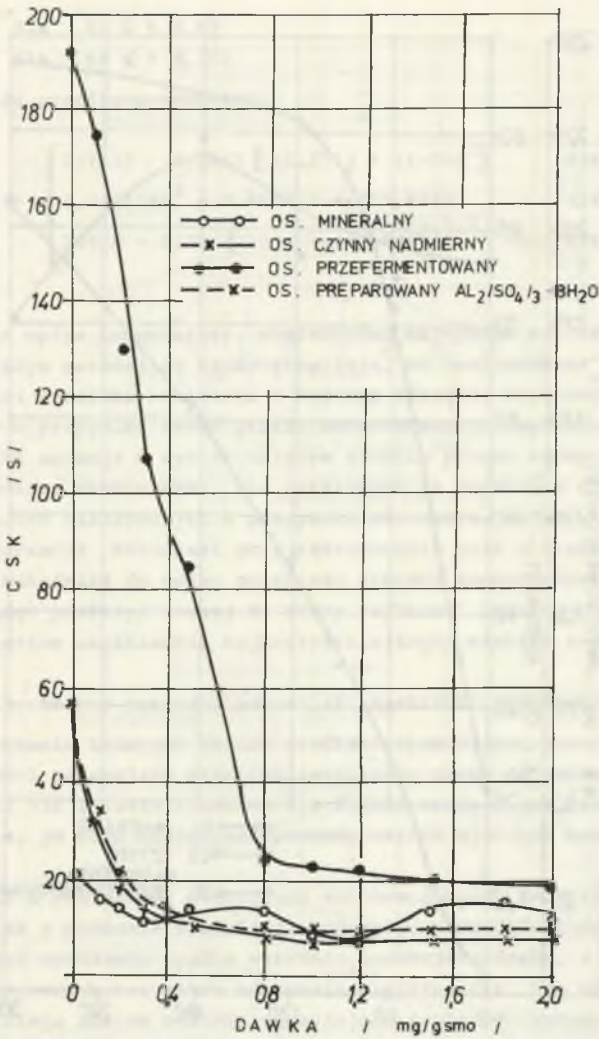


Rys. 43. Wpływ dawki reagenta na zmiany CSK osadów preparowanych Magnaflokiem 292

Fig. 43. Influence of reagent dose on changes of sludges conditioned by Magnafloc 292

Obniżenie wartości CSK przy preparowaniu chemicznym jest zbieżne w granicach optymalnego przedziału ze spadkiem potencjału i zmniejszeniem wartości oporu właściwego filtracji.

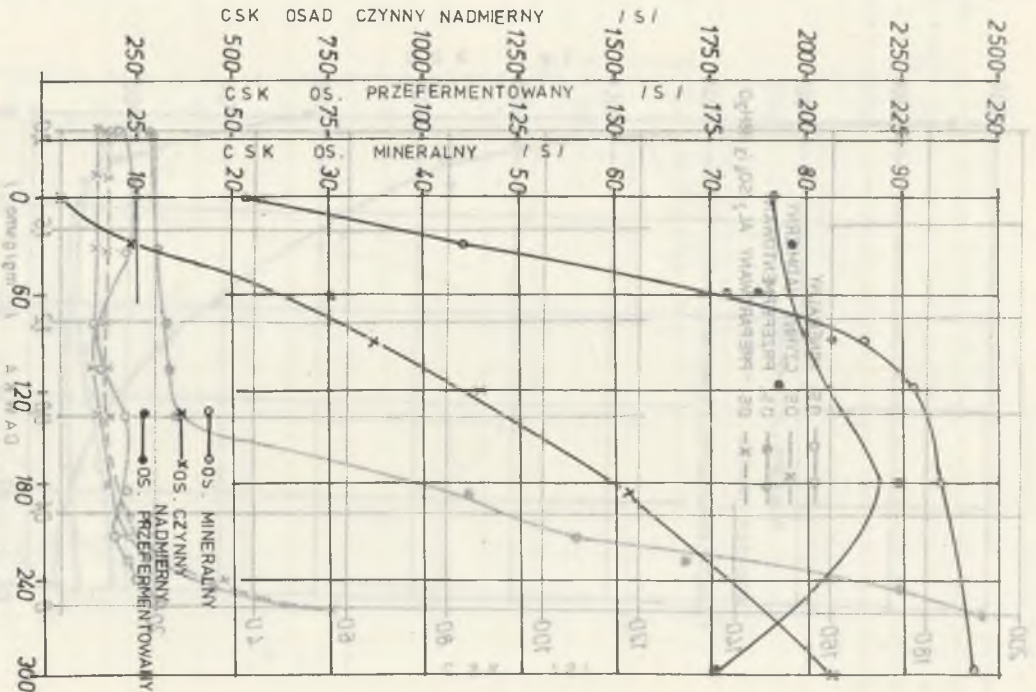
Jednocześnie notuje się wzrost stopnia rozdzielania i wzrost prędkości zagęszczania. Występujące zmiany wartości CSK pokrywają się ponadto z mikroskopowym obrazem zmian struktury osadu.



Rys. 44. Wpływ dawki reagenta na zmiany CSK osadów preparowanych Zetągiem 63 w temp. 291 K i  $Al_2(SO_4)_3$  w temp. 283 K

Fig. 44. Influence of reagent dose on CST change of sludges conditioned by Magnafloc 292

Ultradźwięki wywoływały wzrost CSK o zróżnicowanej wartości w zależności od rodzaju osadu a także od czasu nadźwiękowania (rys. 45).  
Zależność czasu ssania kapilarnego (CSK) od czasu nadźwiękowania (t) można przedstawić także za pomocą wzorów empirycznych:



Rys. 45. Wpływ czasu nadźwiękawiania na zmiany CSK osadów  
 Fig. 45. Influence of sound amplitude on CSK changes of sludges

- dla osadu mineralnego:

$$CSK = 60,459 + 0,425749t - 10,169772t^2 - 28,18674t - 1307,47477t^0,5 \text{ sbot} (30)$$

- dla osadu czynnego:  $t$  - dozwolony wzrost biomasy w czasie dźwiękawiania

$$CSK = \begin{cases} 0,2049t^2 - 1,712t + 88,3 & \text{dla } 0 \leq t \leq 60 \\ 5,9725t + 347,5993 + (0,016191t^2 + 40,668875t - 2197,37442)t^0,5 & \text{(31)} \end{cases}$$

znak "-" dla  $60 \leq t \leq 65$   
znak "+" dla  $65 \leq t \leq 300$

- dla osadu przefermentowanego:

$$CSK = \begin{cases} 211,37 - 0,2215 [192,2713 + (t-90)^2]^{0,5} & \text{dla } 0 \leq t \leq 90 \\ 0,002614t^2 - 0,9822 t + 275,4249 & \text{dla } 90 \leq t \leq 180 \\ 219,8 - 0,25 [225,4 + (t-180)^2]^{0,5} & \text{dla } t \geq 180 \end{cases} \quad (32)$$

Badając wpływ temperatury, stwierdzono najwyższe wartości CSK dla temp. 298 K w całym przedziale nadźwiękawiania, co uwarunkowane jest wzrostem intensywności zjawiska kawitacji w badanym ośrodku. Najmniejsze zmiany CSK wystąpiły w przypadku osadu przefermentowanego pod wpływem nadźwiękawiania.

Test CSK opisuje w wystarczającym stopniu proces kondycjonowania osadów tylko środkami chemicznymi. Dla ustalonych na podstawie CSK dawek reagentów, a nawet nieco niższych jak w przypadku wirowania, uzyskiwano maksymalny stopień odwadniania. Natomiast przy zastosowaniu pola ultradźwiękowego pomiar CSK jako wskaźnika do opisu przebiegu procesu kondycjonowania był mało przydatny i mógł posłużyć raczej do oceny szybkości procesu odwadniania, a nie jako kryterium uzyskiwania najkorzystniejszych efektów tego procesu.

#### 4.6.2.5. Zmiany wartości potencjału elektrokinetycznego dzeta

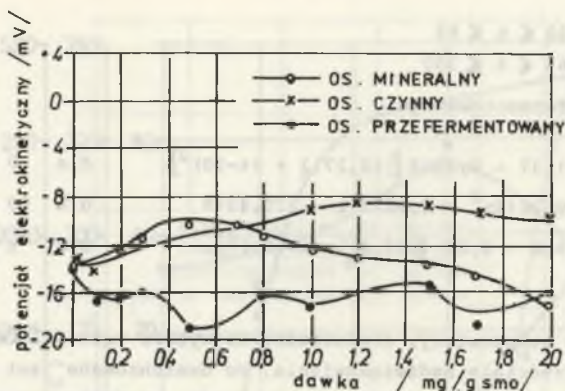
Przepracowaniu badanych osadów środkami chemicznymi towarzyszyło zmniejszenie wartości potencjału elektrokinetycznego dzeta do pewnej wielkości dawek, co wiązało się z kształtowaniem się flokuł osadu w tym samym przedziale dawkowania, po czym następował ponowny wzrost ujemnych wartości potencjału dzeta.

Zgodnie z sugestiami niektórych autorów [57-59] tworzenie się konglomeratów cząstek w procesie flokulacji pod wpływem środków chemicznych może zachodzić bez wyraźnego spadku wartości potencjału dzeta, a flokulujące właściwości chemicznych reagentów odgrywają większą rolę niż właściwości koagulujące. Istnieją bowiem warunki sprzyjające szybkiemu występowaniu zjawiska flokulacji, a mianowicie: duża koncentracja fazy stałej w osadach, łańcuchowa budowa polielektrolitu i mechanizm "mostkowania" oraz niższa początkowo wartość potencjału dzeta.

Dla każdego układu istnieje krytyczna wartość potencjału elektrokinetycznego, po przekroczeniu której występuje koagulacja.

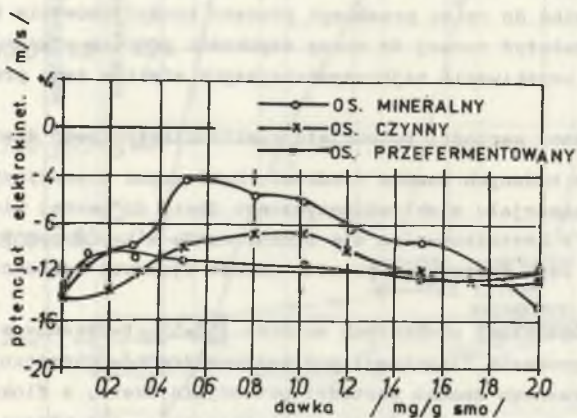
Przebieg zmian potencjału dzeta w badanych osadach nadźwiękawianych i nienadźwiękawianych przedstawiono na rys. 46, 47, 48. Jest on zbliżony do zmian CSK i oporu właściwego filtracji. Maksymalny spadek wartości potencjału dzeta zachodzi w przedziale optymalnego czasu nadźwiękawiania wraz ze wzrostem prędkości propagacji fali i spadkiem uwodnienia końcowego osadu, występujących w tym samym okresie [60].





Rys. 46. Wpływ dawki na zmianę wartości potencjału elektrokinetycznego osadów (Magnafloc 292)

Fig. 46. Influence of dose on electrokinetic potential values changes of sludges (Magnafloc 292)



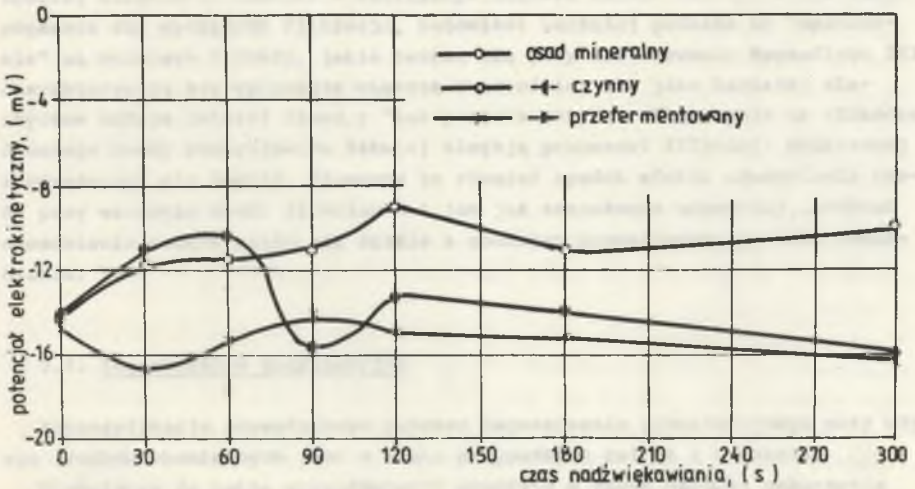
Rys. 47. Wpływ dawki na zmianę wartości potencjału elektrokinetycznego osadów (Zetag 63)

Fig. 47. Influence of dose on electrokinetic potential value changes of sludge (Zetag 63)

Temperatura przy łącznym oddziaływaniu ultradźwięków i reagentów chemicznych, podobnie jak przy samym flokulowaniu, nie wykazywała istotnego wpływu na przebieg flokulacji, a przy wzrastającej temperaturze zaznaczał się tylko niewielki wzrost rozmiaru cząstek dla wszystkich badanych osadów i nieco wyższe wartości potencjału. Funkcję zależności potencjału elektrokinetycznego dzeta ( $\zeta$ ) od czasu nadźwiękawiania ( $t$ ) przedstawiono wzorem empirycznym:

- dla osadu mineralnego:

$$\xi = \begin{cases} 10^{-5}(1,172 t^3 - 205,53 t^2 + 12444,47) - 14 & \text{dla } 0 \leq t \leq 90 \\ -11 + 0,3286 (t-90)^{0,5} & \text{dla } 90 \leq t \leq 120 \\ -9,2 - 0,40166 (t-120)^{0,5} & \text{dla } 120 \leq t \leq 300 \end{cases} \quad (33)$$



Rys. 48. Wpływ czasu nadźwiękowania na zmiany wartości potencjału elektrokinetycznego cząstek osadu

Fig. 48. Influence of sound amplification time on changes of electrokinetic potential values of sludge particles

- dla osadu czynnego:

$$\xi = \begin{cases} 10^{-2}(121 t^3 - 653 t^2 - 398380 t)^{0,33} & \text{dla } 0 < t \leq 90 \\ -14 - 3,24 \exp(-141,0668 t^{-1}) & \text{dla } 90 \leq t \leq 300 \end{cases} \quad (34)$$

- dla osadu przefermentowanego:

$$\xi = \begin{cases} 10^{-9}(899t^4 - 183016t^3 + 9301771t^2 - 23432726t) - 14,3 & \text{dla } 0 \leq t \leq 120 \\ -27,159699 + 1799,369375t^{-1} (\ln 0,021425337t) & \text{dla } 120 \leq t \leq 300 \end{cases} \quad (35)$$

Fig. 48. Wpływ czasu natężenia dźwięku na zmiany potencjału zjonowego i kinetycznego osadów czynnych i przefermentowanych. (a) osad czynny, (b) osad przefermentowany.

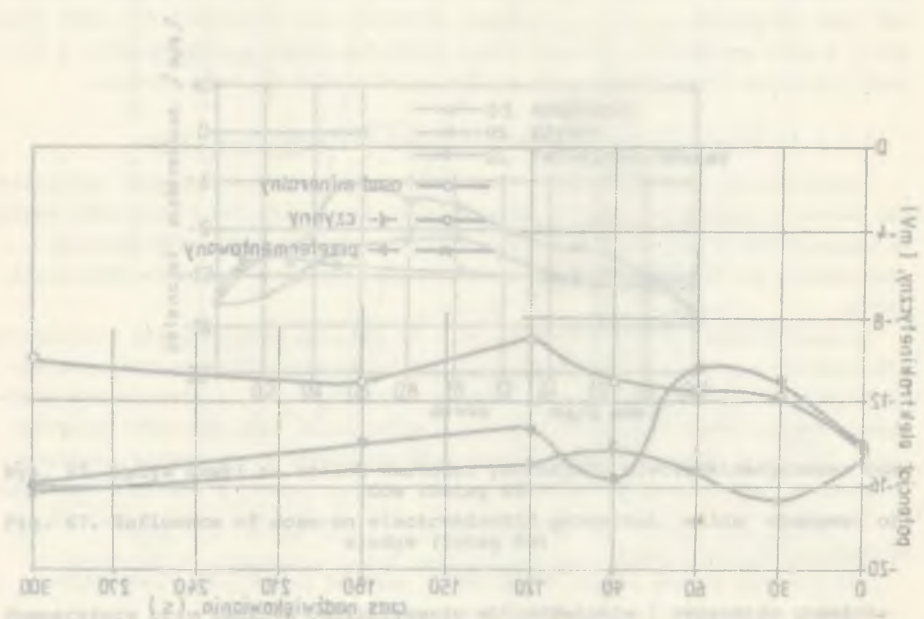


Fig. 48. Influence of sound amplification time on changes of electrokinetic potential values of sludge particles. Kinetyczny potencjał osadu czynnego i przefermentowanego. (a) osad czynny, (b) osad przefermentowany.

## 5. Dyskusja Wyników

Analiza wyników preparowania badanych osadów środkami chemicznymi pozwoliła ustalić zależności między dawką reagenta a zdolnością osadu do odwadniania oraz wyznaczenia dawki optymalnej, istotnej dla pozytywnego przebiegu prowadzonych procesów odwadniania osadu. Zwiększenie dawki może być korzystne tylko w pewnych granicach.

Badania własne wykazały także zależność między zdolnością odwadniania osadu a wymiarami jego cząstek. Stwierdzono, że istnieje określony przedział wzrostu wymiarów cząstek, który odpowiada największemu efektowi odwadniania osadu w poszczególnych procesach. Stwierdzenie powyższe rozszerza dotychczasowe dane literaturowe, które dotyczyły tylko dolnych granic wymiarów cząstek, determinujących skuteczność odwadniania osadu.

Wpływ struktury osadu na zdolność jego odwadniania sprowadza się nie tylko do wymiarów cząstek, ale także do efektu ich "upakowania", zależnego od mechanicznej sztywności cząstek, porowatości ich powierzchni i innych czynników. Badany osad ~~||~~ czynny tworzący po dodaniu Zetagu 63, duże porowate, o trwałej strukturze cząstki - zatrzymuje większe ilości cieczy, a tym samym pogarsza się wydajność filtracji. Natomiast bardziej podatne na "upakowanie" są mniejsze flokuły, jakie tworzą się przy zastosowaniu Magnaflocu 292, charakteryzują się wprawdzie większą zwartością, ale jako bardziej elastyczne oddają łatwiej ciecz z "luk przestrzennych". Obserwacje te tłumaczą, dlaczego osady skoagulowane łatwiej ulegają procesowi filtracji próżniowej i odwadniają się lepiej. Tłumaczy to również spadek efektu odwadniania osadu przy wzroście dawki flokulanta i jak już zaznaczono wcześniej, stopień odwadniania osadów wiąże się ściśle z rodzajem prowadzonego procesu odwadniania.

### 5.1. Zagęszczanie grawitacyjne

Intensyfikacja prowadzonego procesu zagęszczania grawitacyjnego przy użyciu środków chemicznych jest w wielu przypadkach celowa i wskazana.

Flokulanty (a także ultradźwięki) wywołują w danym ośrodku zaburzenia stanu równowagi. Każdy układ wytrącony z tego stanu pod wpływem bodźca zewnętrznego zdąża po pewnym czasie z różną szybkością do osiągnięcia położenia stanu równowagi. Czas ten określony jako czas relaksacji jest w zależności od rodzaju procesu bardzo krótki lub bardzo długi. Okresy, w którym nie obserwuje się gradientu ciśnienia ani gradientu temperatury przy stałości stosunków jakościowych i ilościowych, przyjmując można za równowagowe.

W przypadku osadów mineralnych widoczne jest szybkie osiągnięcie stanu równowagi między przepływem sedymentacyjnym a przepływem dyfuzyjnym cząstek zawiesiny (przepływy w przeciwnych kierunkach).

Praktycznie ustaje dalsze przenoszenie masy i kończy się proces zagęszczania. W środowisku osadów "organicznych", flokulowanych różnymi środkami chemicznymi, czasy osiągnięcia równowagi są długie i bardzo długie. Podobne przebiegi obserwuje się dla osadów nadźwiewawianych. Zjawisko to jest uzasadnione, gdyż jest efektem silnego dyspergującego wpływu ultradźwięków, co stabilizuje układ.

Jak wynika z porównania krzywych na rys. 26 (dla osadu mineralnego), w początkowym okresie prędkość opadania cząstek osadu jest największa, następuje bowiem sedymentacja cząstek o największej szybkości opadania. W dalszym okresie opadanie swobodne przechodzi w fazę zagęszczania (okres zakłóconego opadania, o czym była mowa wcześniej).

Uzyskane wyniki potwierdziły również, że w procesie zagęszczania dominującą rolę odgrywa koncentracja początkowa i osady o mniejszej koncentracji fazy stałej zagęszczają się lepiej.

## 5.2. Filtracja próżniowa

Filtracja próżniowa należy do bardzo często stosowanych procesów odwadniania osadów i jest znaną od dawna operacją jednostkową. Ta pozornie prosta operacja rozdziału zawiesin nie jest jeszcze rozwiązana jednoznacznie, stwarza w wielu przypadkach trudności i zależy od szeregu makro- i mikroparametrów, charakteryzujących zawiesinę, jak: kształt, objętość i porowatość cząstek fazy stałej, lepkość, gęstość, temperatura, a ponadto od zjawisk towarzyszących, jak: krystalizacja podczas filtrowania, blokowanie przegród, zjawiska elektrokinetyczne na granicy faz w kapilarnym układzie filtracyjnym, struktura osadu itd.

Rozdział zawiesin zależy także od czasu i intensywności mieszania, rodzaju transportu do filtrów, od oporu przegrody filtracyjnej, od różnicy ciśnień i innych czynników.

W pewnych przypadkach objętość właściwa tworzącego się osadu może być niewspółmiernie duża w odniesieniu do rzeczywistego stężenia fazy stałej. Dlatego stężenie fazy stałej nie jest równoznaczne z masą czy objętością placzka, a poza substancją suchą występuje jeszcze masa zatrzymanego filtratu. Dodac należy, że każda przemysłowa zawiesina stanowi indywidualny układ dyspersyjny o odrębnych właściwościach i odmiennym zachowaniu się podczas filtracji.

Przedstawiony stopień trudności i zależności tego procesu od bardzo wielu czynników pogłębia jeszcze rodzaj i charakterystyka stosowanych elektrolitów, polielektrolitów a także wprowadzane nadźwiewawianie osadu.

Rozpatrując natomiast zmiany uwodnienia końcowego osadów tylko nadźwiewawianych stwierdzono korzystne efekty, a występującą zależność wartości

uwodnienia końcowego ( $W_k$ ) od czasu nadźwiewkowania ( $t$ ) można określić empirycznie wzorami:

- dla osadu mineralnego:

$$W_k = 42 - 11,8 \exp\left(-\frac{1380,73}{t^{1,86}}\right) \quad (36)$$

- dla osadu czynnego:

$$W_k = 94,3 - 5 \exp\left(-\frac{161,7}{t^{1,25}}\right) \quad (37)$$

- dla osadu przefermentowanego:

$$W_k = \begin{cases} 80,1 - 0,0044 t & \text{dla } 0 \leq t \leq 90 \\ 80,3 - 2,5 \exp\left(-\frac{398418,78}{t^{2,5}}\right) & \text{dla } t \geq 90 \end{cases} \quad (38)$$

Analizując przedstawione wzory można przyjąć, że ogólne równanie uwzględniające zależność  $W_k = f(t)$ , a w przybliżeniu spełniające warunki dla tych osadów przybierze postać:

$$W_k = k_1 - k_2 \exp\left(-\frac{k_3}{t^{\beta}}\right) \quad (39)$$

Porównywanie wartości końcowego uwodnienia na przykładzie osadu "mineralnego" poddanego procesowi filtracji próżniowej przy zastosowaniu kilku flokulantów wskazuje zarówno na ich pozytywny, jak i negatywny wpływ na właściwości filtracyjne osadu. Wstępne nadźwiewkowanie wpływa korzystnie w każdym przypadku, a obserwowany efekt końcowy odwodnienia osadu w przeprowadzonym procesie filtracji próżniowej jest wypadkową oddziaływania obu wymienionych czynników koagulujących.

W tych samych warunkach proces odwadniania preparowanych osadów organicznych w czasie filtracji jest bardziej skomplikowany i końcowe efekty zależą od większej jeszcze liczby czynników [61].

### 5.3. Wirowanie

Dla porównania aktywności polielektrolitów i skuteczności oddziaływania ultradźwięków przygotowanie osadów do procesu wirowania prowadzono analogicznie do filtracji próżniowej, czyli osad wstępnie nadźwiewkowano i preparowano środkami chemicznymi.

Proces wirowania okazał się w tych warunkach procesem, w którym efekty odwodnienia były zawsze pozytywne bez względu na rodzaj osadu i sposób jego

preparowania. Porównanie wyników wskazuje na przydatność tego procesu zwłaszcza dla odwadniania osadu prefermentowanego, natomiast mniej celowe wydaje się wirowanie osadu mineralnego.

Duża skuteczność procesu wirowania wskazuje na mniejszą wrażliwość tego procesu na różnice mechanicznych właściwości cząstek osadów po ich preparowaniu środkami chemicznymi. Lepsze wyniki rozdziału fazy stałej od fazy ciekłej na skutek dużych sił separacji powiększają zdolność upakowania się cząstek w przestrzeni.

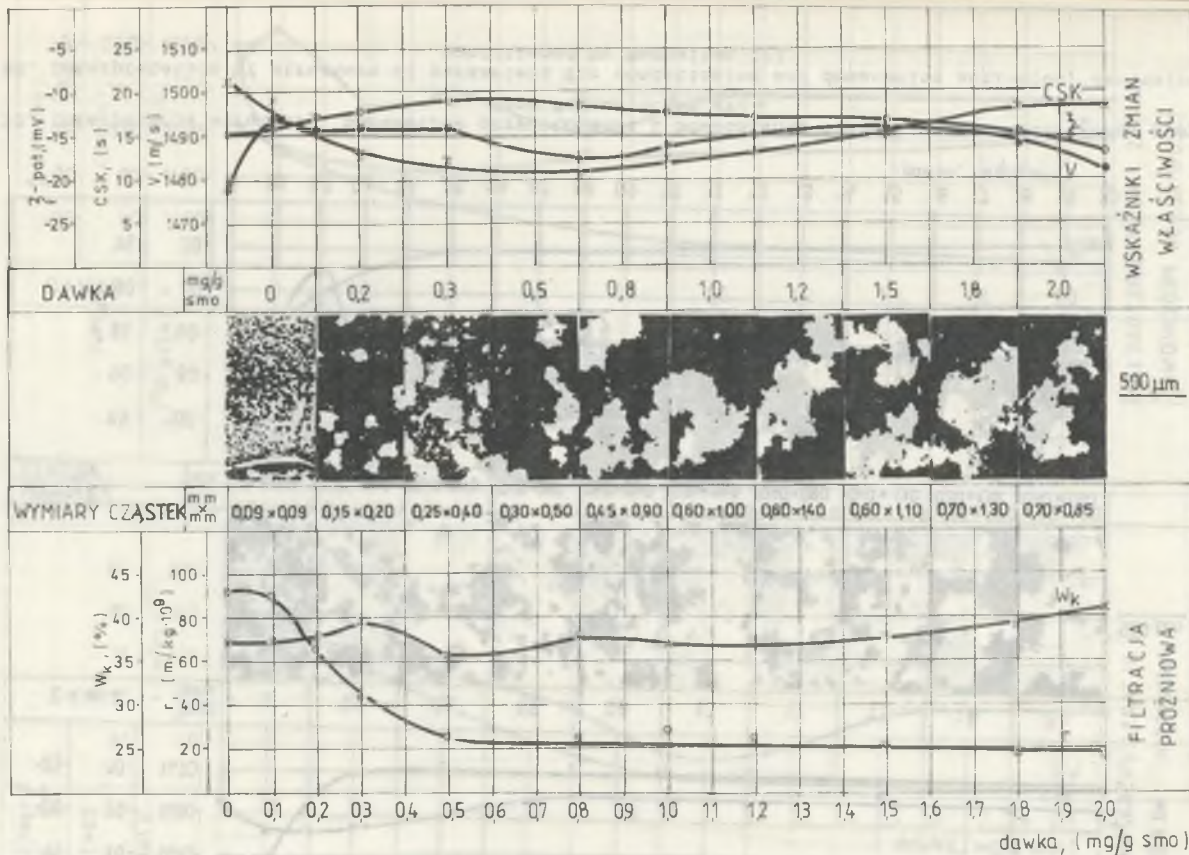
#### 5.4. Wpływ temperatury na wielkość cząstek

Zmiany temperatury w zakresie 283-298 K wywierały tylko nieznaczny wpływ na wielkość wymiarów i strukturę cząstek osadu oraz na jego odwodnienie. Można było przy porównaniu zauważyć, że cząstki powstałe w temperaturze 283 K przy flokulowaniu Magnaflockiem 292 były nieco większe, a przy użyciu Zetagu 63 bardziej zwarte, co rzutuje na wyniki filtracji i zagęszczania. W temperaturze 298 K osady mineralny i prefermentowany wykazywały tendencję do zwiększenia wymiarów cząstek.

Przeprowadzone pomiary procesu sedymentacji osadu czynnego nadmiernego flokulowanego  $Al_2(SO_4)_3$  wykazywały, że największe cząstki i najmniej porowate struktury wystąpiły w przypadku osadu czynnego nadmiernego. W temperaturze 283 K także w osadach o małym stężeniu fazy stałej zaobserwowano, że maksymalnemu wzrostowi cząstek nie towarzyszy maksymalny efekt odwodnienia. Stwierdzenia niewielkich różnic wymiarów cząstek w niższych temperaturach uzasadnia różnica energii swobodnej układu i nasilenia samorzutnego mieszania. W wyższych temperaturach większe prawdopodobieństwo efektywnego zderzenia się ziarn pomaga wprawdzie tworzeniu się flokuł, z drugiej jednak strony w wyniku zderzeń następuje częściowa destrukcja powstałych flokuł. Destrukty te opadają z mniejszą prędkością niż nieuszkodzone zespoły i pojedyncze cząstki. Stąd też rzeczywisty efekt opadania jest wartością wypadkową.

#### 5.5. Propagacja fal ultradźwiękowych w świetle zmian struktury osadów

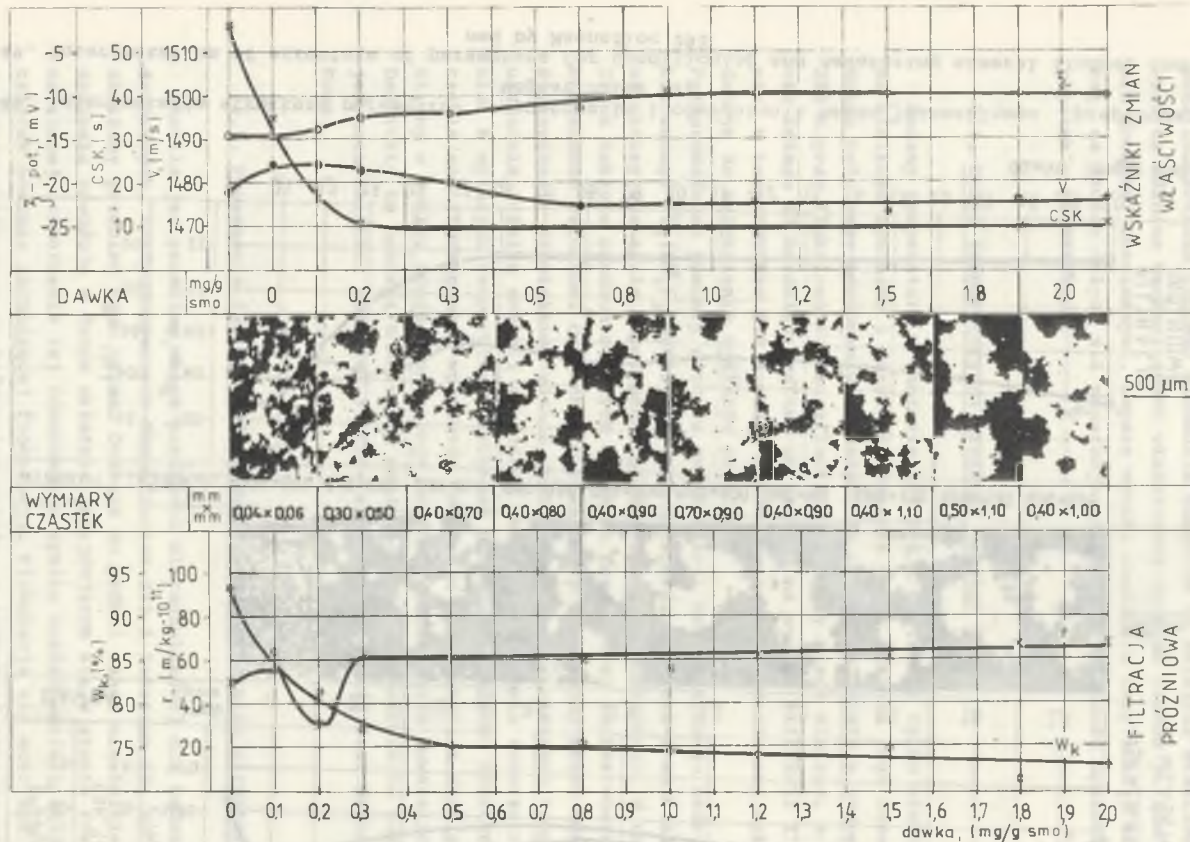
Analizując przebieg zmian prędkości ultradźwiękowej dla badanych osadów ściekowych, kondycjonowanych Magnaflockiem 292 i Zetagem 63, spostrzega się zbliżony przebieg tych zmian. Dodanie do próbki osadu niewielkiej dawki reagenta powoduje w danym układzie, znajdującym się w stanie równowagi dynamicznej, zaburzenie tej równowagi w wyniku rozładowania i aglomeracji cząstek podczas zachodzącej flokulacji. Flokulacja nie musi być związana z elektrostatycznym rozładowaniem układu, a zachodzić może poprzez hydrofobowe rodniki (siłami wiązania wodorowego) adsorbujące się na powierzchni



Rys. 49. Interpretacja struktury parametrów przygotowania i odwadniania osadu mineralnego preparowanego Magnaflociem 292

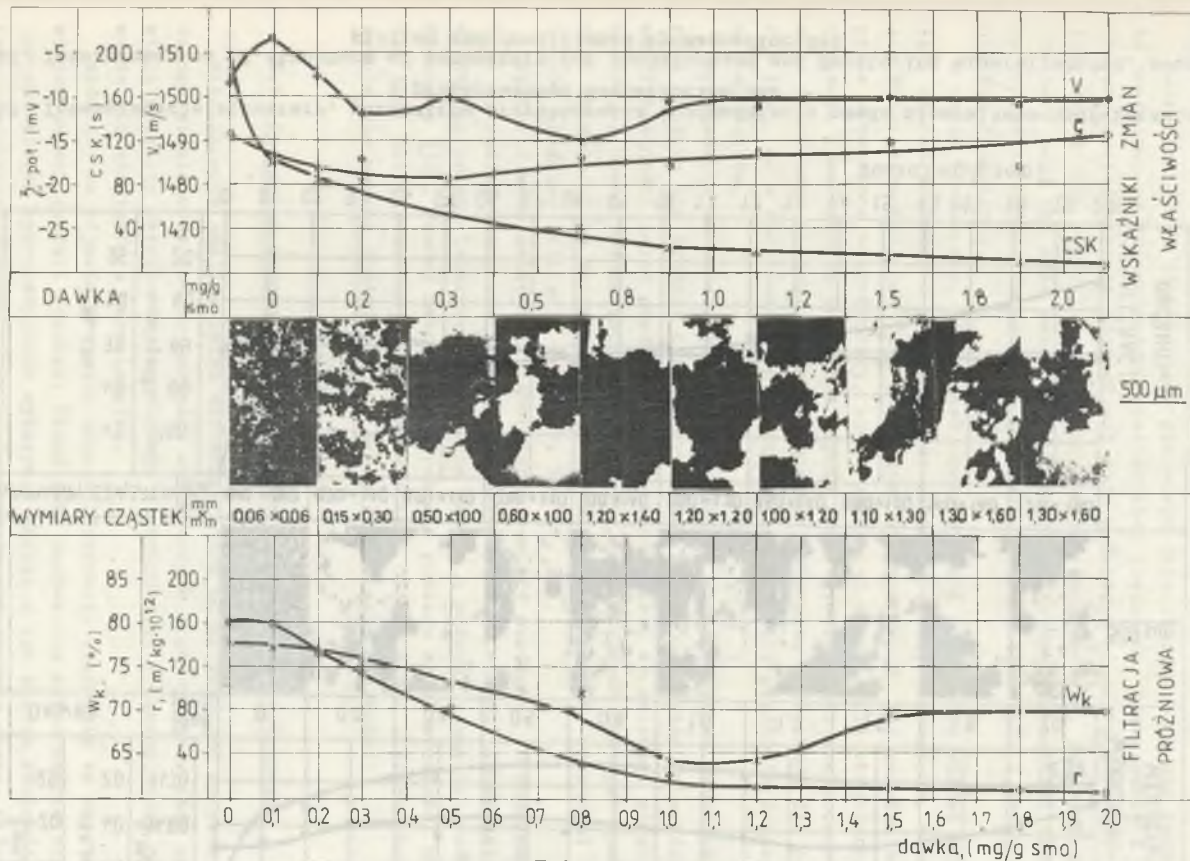
Fig. 49. Interpretation of structure of parameters for conditioning and dewatering mineral sludge, conditioned by Magnafloc 292





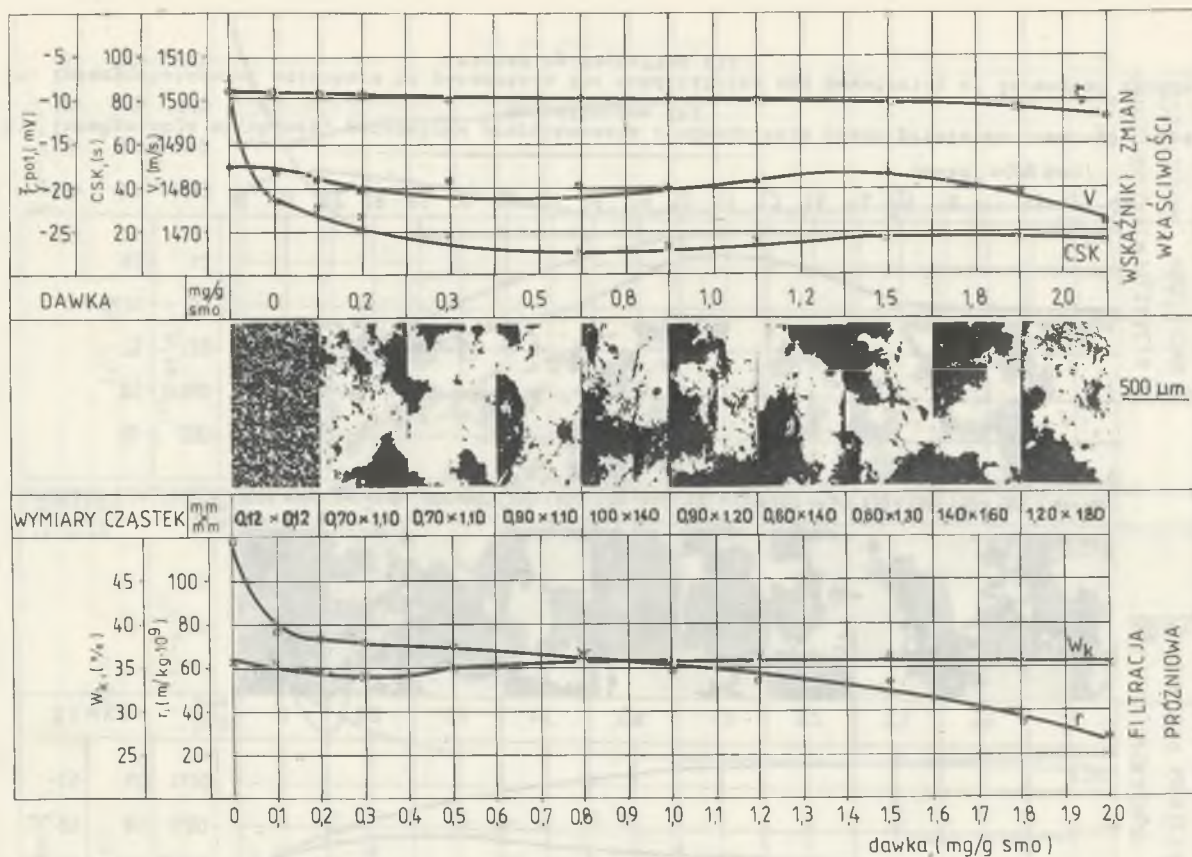
Rys. 50. Interpretacja struktury, parametrów przygotowania i odwadniania osadu czynnego nadmiernego preparowanego Magnaflociem 292

Fig. 50. Interpretation of structure of parameters for conditioning and dewatering activated, excessive sludge conditioned by Magnafloc 292



Rys. 51. Interpretacja struktury, parametrów przygotowania i odwadniania osadu przefermentowanego preparowanego Magnaflociem 292

Fig. 51. Interpretation of structure of parameters for conditioning and dewatering of fermented sludge conditioned by Magnafloc 292



Rys. 52. Interpretacja struktury, parametrów przygotowania i odwadniania osadu mineralnego nadźwiękawianego i preparowanego Magnaflociem 292

Fig. 52. Interpretation of structure of parameters for conditioning and dewatering mineral sludge, sound amplified and conditioned by Magnafloc 292

ziarn. Polielektrolity dzięki swej budowie są związkami, które oddziałują zarówno jak koagulanty i flokulanty.

W osadzie ściekowym a więc w układzie polidispersyjnym tylko pewna część cząstek tworzy skupiska i następuje ich dehydratacja.

Makrocząsteczki flokulanta w pierwszym okresie adsorbują się także tylko częściowo na rozproszonych cząsteczkach zawiesiny. Niewysyceny i nadal aktywny polielektrolit oddziaływać może w dalszym ciągu "mostkując" na pojedyncze drobne cząstki i na wytworzone już konglomeraty, zwiększając ich rozmiary bądź też może reagować z własnymi, aktywnymi segmentami łańcucha, co prowadzić będzie do zakłóceń prostej, liniowej struktury i zmian właściwości flokulanta.

W takim środowisku, jakkolwiek obserwuje się początkowo wzrost prędkości fali ultradźwiękowej w porównaniu do osadów niekondycjonowanych, komplikuje się droga przechodzącej fali i zwiększa się możliwość jej pochłaniania przez wytworzone makroflokuły, które uzyskując odpowiednią strukturę, zatrzymują równocześnie uwolnione dipole wody. Wzrost dawki wielkocząsteczkowego flokulanta stanowi, a także zwiększa naturalną przeszkodę dla propagacji fali, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia prędkości propagacji ultradźwięków.

Wprowadzona do badań, jako nowy wskaźnik, ultradźwiękowa technika pomiarowa okazała się zgodnie z przewidywaniami bardzo przydatna do wykazania współzależności zmian prędkości przechodzenia fali ze zmianami struktury osadów, a równocześnie zmianami własności filtracyjnych badanych osadów oraz zbieżności ze zmianami dalszych wskaźników, jak CSK, potencjał dzeta i opór właściwy filtracji (rys. 49, 50, 51, 52).

Sygnalizowane ostatnio w literaturze pomiary prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w cieczach przy wykorzystaniu energii fotoakustycznych efektów promieni laserowych rozszerza zakres i podnosi rangę tej metody pomiarowej [33]. Fazowa metoda wykorzystania pomiaru zmian prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w gazach, cieczach oraz ciałach stałych charakteryzuje się wysoką dokładnością w szerokim zakresie częstości.

#### 5.6. Optymalny zakres nadźwiękawiania (czynnego oddziaływania)

Mikroskopowa analiza zmian struktury osadu ściekowego pod wpływem nadźwiękawiania oraz zmiany wartości wymienionych w pracy wskaźników umożliwia wizualne określenie stopniowego przechodzenia dyspergującego oddziaływania ultradźwięków w koagulacyjne.

Widoczny na zdjęciach wysoki stopień dyspersji wiąże się ze wzrostem powierzchniowej energii cząstek. Układ taki pozbawiony równocześnie stabilizujących otoczek hydratacyjnych wykazywać będzie w tym stanie zdolność do tworzenia większych cząstek w wyniku dążenia do osiągnięcia stanu, któremu odpowiada niższa wartość energii. W tych warunkach następuje koagulacja. Wy-

stępujące zakłócenia struktury i stanów energetycznych powierzchni oraz zwiększona dyspersja tłumaczyć mogą zaobserwowane odchylenia w przebiegu krzywych jako efekt zwiększonej ilości energii swobodnej.

Analiza zmian struktury osadu współbieżna ze zmianami wartości potencjału dzeta i prędkości rozchodzenia się dźwięku w danym ośrodku pozwoliła także na ustalenie optymalnego czasu nadźwiękawiania, o czym była mowa wcześniej.

Po pierwszym etapie, w którym fala kawitacyjna wywołuje proces dyspersji łącznie ze zmianami właściwości powierzchniowych i wielkościami ładunku elektrycznego cząstek oraz ze zmianą struktury wody, następuje drugi etap charakterystyczny dla procesu koagulacji. Pośrednie stadium to obszar przechodzenia dyspergującego działania fali w koagulujące.

To ciekawe zjawisko, tak trudne do ustalenia innymi metodami, można było obserwować w badaniach własnych dla osadu mineralnego, a także dla osadów organicznych.

Dalsze badania wykazały, że w tym samym obszarze optymalnego nadźwiękawiania występują ekstremalne zmiany oporu właściwego filtracji, potencjału elektrokinetycznego, prędkości propagacji fali ultradźwiękowej i uwodnienia końcowego osadu. Czasokres ten uznano za optymalny i określono go eksperymentalnie dla poszczególnych rodzajów badanych osadów. Mieścił się on w granicach 90-120 s nadźwiękawiania. Przy dłuższym nadźwiękawianiu uzyskuje się mniej korzystne efekty. Dłuższe nadźwiękawianie jako forma zaburzeń powoduje wytwarzanie się dużych cząstek przy jednoczesnym zaniku drobniejszych, wskutek czego zmniejsza się łączna powierzchnia i aktywność cząstek, (układ dąży do stanu odpowiadającego minimum potencjału termodynamicznego). Zmniejszenie się ilości drobnych cząstek powinno w zasadzie ułatwić przebieg fali i wpłynąć na wzrost prędkości jej przechodzenia, jednakże wytworzenie się równocześnie większych rozpulchnionych cząstek jest przyczyną absorpcji fali ultradźwiękowej, co obniża prędkość propagacji. Taki produkt koagulacji zatrzymuje także znaczną ilość wody, a tym samym zmniejsza się zdolność odwadniania zaglomerowanych cząstek (co już zaznaczono wcześniej).

Przedstawiony mechanizm specyficznego oddziaływania ultradźwięków w środowisku osadu ściekowego, w odróżnieniu od koagulacji konwencjonalnej przy zastosowaniu elektrolitu, przebiega bez procesu hydrolizy koagulantu i bez wprowadzenia do ośrodka dodatkowych przeciwjonów. Rozładowanie i koagulacja w polu ultradźwiękowym przy stale trwającym mieszaniu zawiesiny mają charakter czysto fizyczny. Mechanizm ten różni się tym bardziej od flokulacji, której istotą jest (poza wstępnym działaniem destabilizującym w wyniku obecności grup jonogennych) adsorpcja polielektrolitu na cząstkach zawiesin i roztworów koloidalnych.

#### 7. Efekt "upakowania" cząstek

Krótkie nadźwiękawianie osadu ściekowego (30-90 s) burzy stan równowagi układu, wywołuje dyspersję i częściową homogenizację zawiesiny, co ilustrują zdjęcia mikroskopowe struktury osadu.

Jak wynika z przeprowadzonych badań, obok efektu dyspergowania cząstek osadów ważnym czynnikiem jest także efekt ich wzajemnego "upakowania" przestrzennego. Przy założeniu, że układ jest jednoskładnikowy czy binarny i cząstki posiadają w przybliżeniu jednakowy kształt i wymiary, kanaliki tworzące się podczas filtracji próżniowej, wirowania czy w końcowej fazie zagęszczenia grawitacyjnego miałyby podobny kształt, wymiary i wzajemne usytuowanie. Przebieg krzywych, ilustrujących zmiany wskaźników i wartości uwodnienia końcowego ze wzrostem stopnia dyspersji, byłby przy tak uproszczonym modelu struktury regularny w całym okresie nadźwiękawiania.

Rzeczywiste osady ściekowe stanowią jednak układy złożone, charakteryzujące się wzajemnym oddziaływaniem cząstek osadu, (a także oddziaływaniem dipoli wody) i składające się z cząstek o różnych wymiarach, kształtach, jak i zdolności upakowania się w przestrzeni.

Tworzenie się określonych makrostruktur jest nie tylko funkcją wymiarów, ale również sztywności mechanicznej, porowatości powierzchni, elektrokinetycznego potencjału cząstek osadów i innych właściwości. Z tego też względu obserwuje się zaburzenia w przebiegu krzywych.

Czynne dyspergujące działanie ultradźwięków nie sprowadza się wyłącznie do zmniejszenia wymiaru cząstek, ale również do zmiany rzeźby ich powierzchni, a tym samym zmian energetycznych i aktywności powierzchni, co wpływa łącznie na wzrost zdolności upakowania. Również i tutaj sygnalizowane są znaczne odchylenia, uzależnione głównie od rodzaju i zdolności adsorpcji energii fali akustycznej przez cząstki różnych osadów, ulegające modyfikacji ultradźwiękowej.

Zmiana kształtu cząstek i ich masy oraz efekt upakowania przestrzennego rzutuje m.in. na zdolności filtracyjne cząstek, na transport wody przez przegrodę filtracyjną i wyniki uwodnienia końcowego osadu. Dlatego ultradźwiękowa modyfikacja wykorzystywana jest w różnych dziedzinach.

#### 5.8. Różnice zmian oporu właściwego filtracji osadów nadźwiękawianych i preparowanych środkami chemicznymi

Obie operacje, zdążające do poprawy własności filtracyjnych osadów, wywołują, co zaznaczono wcześniej, zmiany oporu właściwego. Różny mechanizm oddziaływania ultradźwięków i flokulantów powoduje występujący stale wzrost wartości oporu po nadźwiękawianiu i jego spadek przy preparowaniu chemicznym. W obu przypadkach jest to czynnik warunkujący prawidłowy przebieg procesu odwadniania. Wody obiegowe, ścieki przemysłowe i osady ściekowe zawierają, jak wiadomo, obok substancji rozpuszczonych w wodzie, a więc obok jonów (zdysocjowane związki sodu, magnezu, wapnia, żelaza, manganu, metali ciężkich itd.) również zdyspergowane w różnym stopniu cząstki substancji nierozpuszczalnych. Układ taki poddany dyspergującemu działaniu pola ultradźwiękowego, ulegając częściowej homogenizacji, staje się bardziej zagęszczonym zbiorowiskiem cząstek zawieszonych o mniejszych niż początkowo wy-

miarach i ziarn o bardziej wygładzonych powierzchniach. Świeżo zaś wytworzone powierzchnie cząstek (w wyniku dyspersji ultradźwiękowej) charakteryzują się większą aktywnością, zwiększa się również stopień ich "upakowania" przestrzennego i zwartość struktury osadu. Jednocześnie następuje częściowe rozerwanie wiązań wodorowych między cząsteczkami wody, rozbitcie 2-, 4- czy 8-wodorowych asocjatyw i zmiana w dotychczasowych oddziaływaniach międzymolekularnych.

Występujące zaburzenia stanów równowagowych, przegrupowania i deformacje wpływają w istotny sposób na zmianę szeregu właściwości nadźwiękawanego środowiska. Wywołane zaburzenia w strukturze wody zwiększają ruch translacyjny cząstek wody w wyniku ich przemieszczania z położeń równowagowych. Podobnie duże jony, które słabiej wiążą cząstki wody, rozluźniają jej strukturę, co zwiększa także ruch translacyjny cząstek wody.

Obecność natomiast małych jonów hamuje ruch uwodnionych dipoli wody, energia bowiem wiązania małego jonu jest większa niż energia wzajemnego wiązania cząstek wody, (co jest szerzej omówione przy asocjacyjno-solwatacyjnej charakterystyce nadźwiękawianych układów zdyspergowanych). W wyniku zróżnicowanych sił międzymolekularnych rodzaj i skład chemiczny osadów determinuje w dużym stopniu ich właściwości, a w tym badane zdolności oddawania wody.

Powszechnie stwierdza się, analizując bardziej wnikliwie mechanizm oddziaływania ultradźwięków, że w polu ultradźwiękowym może wytworzyć się wyższy moment dipolowy, a także mogą być indukowane momenty dipolowe.

Jeżeli uwzględni się zmiany struktury nadźwiękawanego osadu, a więc: zmniejszenie wymiarów zawieszonych cząstek, zmianę rzeźby ich powierzchni, większe "upakowanie" i zwartość osadu, wzrost aktywności układu i zaburzenia struktury wody, zrozumiały staje się wzrost oporu właściwego w prowadzonym następnie procesie filtracji.

Proces filtracji nadźwiękawanego i częściowo zhomogenizowanego układu przebiega łatwiej mimo większego zagęszczenia cząstek substancji w danej przestrzeni, ponieważ tworzy się więcej porów o mniejszej wprawdzie średnicy, ale o podobnych kształtach, wymiarach i bardziej regularnym ich rozrzucie, co pomaga w przepływie cieczy. Przy równocześnie zwiększonej ilości wolnych dipoli wody wzrasta na skutek tego stopień odwodnienia osadu podczas filtracji. Struktura natomiast osadów ściekowych preparowanych środkami chemicznymi nie ulega wymienionym zaburzeniom. Osad pozostaje układem wysocze polidispersyjnym o określonych stanach równowagowych. Dlatego nie jest możliwe wytwarzanie się przy stosowaniu liniowych polimerów analogicznej struktury, jak to ma miejsce w ostrych warunkach pola akustycznego.

W wyniku adsorpcji łańcuchowych polielektrolitów tworzy się przy preparowaniu środkami chemicznymi luźna struktura flokulowanego osadu o dużej ilości zróżnicowanych luk przestrzennych, co nie stwarza warunków tworzenia się (przy filtrowaniu) regularnych, gęsto usytuowanych wobec siebie kanalików. Przy takiej strukturze opór filtracji jest mały, a odwodnienie osadu przebiega dość swobodnie.

Ta pozorna sprzeczność oddziaływania obu czynników prowadzi do wniosku, że zmiany wartości oporu właściwego związane są ściśle ze strukturą osadu i z mechanizmem działania czynnika koagulującego. Zmniejszenie wartości oporu właściwego filtracji nie jest zatem niezbędnym warunkiem w procesie odwadniania w każdym przypadku. Ponadto opór właściwy nie może być jednoznacznym, miarodajnym wskaźnikiem i kryterium oceny przebiegu procesu filtracyjnego, podobnie jak inne wskaźniki ogólne i technologiczne. Z tego też względu badania własne obejmowały współzależność różnych parametrów.

### 5.9. Asocjacyjno-solvatacyjna charakterystyka nadźwźwiękawianych osadów

Niewielkie nawet zmiany charakterystyki asocjacyjno-solvatacyjnej, rzutujące na zmianę właściwości układu, prowadzić mogą także do dalszych często niepożądanych zmian własności reologicznych. Wiadomo bowiem, że własności reologiczne układu dyspergowanego zależą w dużej mierze od sił działających między cząsteczkami fazy rozproszonej. Siły te określają równocześnie stabilność tych układów. Dlatego też ostatnio przypisuje się dużą rolę strukturze warstwy solwatacyjnej oraz działaniom sił Van der Waalsa. Różna orientacja przestrzenna dipoli i jej zmiany wiążą się ze zmianami energetycznymi wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami. Dipole układają się pod różnymi kątami względem prostych, łączących ich środki z jonem. Zróżnicowane jest także wzajemne ułożenie dipoli: przy równoległym ich ułożeniu w stosunku do linii łączącej ich środki oraz przy zgodnych zwrotach ładunków (+ -, + -) zespół taki wykazuje największą energię przyciągania, a przy zwrotach przeciwnych (+ -, - +) największe odpychanie. Przy ustawieniu prostopadłym i przeciwnych zwrotach energia przyciągania jest dwa razy mniejsza niż w przypadku ułożenia równoległego, podobnie jak energia odpychania przy zwrotach zgodnych. Różna będzie także wartość sił oddziaływania utworzonego kompleksu (np. kwadrupol-kwadrupol) oraz jego udziału w całkowitej energii oddziaływania dwóch molekuł, niż udział energii oddziaływania momentu dipolowego jednej cząstki z momentem oktetupolowym drugiej cząstki. Dodać można jeszcze, że moment dipolowy kompleksu jest różny od momentu dipolowego swobodnej cząstki zwłaszcza dla roztworów polarnych, które w stanie czystym tworzą autokompleksy, również energia oddziaływania dipol indukowany - kwadrupol jest mniejsza niż dipol - dipol indukowany, a oddziaływanie typu dipol - dipol jest słabsze niż jon - jon i zależy od odległości międzycząsteczkowych. Siła wiązania i wzajemne oddziaływanie dalekiego zasięgu odgrywa dość istotną rolę w kształtowaniu się odpowiedniej struktury i własności zarówno fazy rozproszonej, jak i rozpraszającej. Zaburzenia położeń równowagowych w ostrych warunkach działania pola ultradźwiękowego, elektrycznego czy magnetycznego wywoływać będą zatem zróżnicowane zmiany charakterystyki asocjacyjno-solvatacyjnej układów zdyspergowanych i sił międzycząsteczkowych oraz różne efekty destrukcji solwatów i asocjatów.



Z tego też względu końcowe zmiany struktury tak "wyczulonego" układu i ich efekty wtórne, obserwowane w wyniku nadźwiękawiania i kondycjonowania układów zdyspergowanych, stanowią wypadkową wielu oddziaływań wewnętrznych i zewnętrznych.

Tłumaczy to również, dlaczego nie może być uniwersalnych flokulantów dla procesów uzdatniania wód lub oczyszczania różnych ścieków, podobnie jak działanie fal ultradźwiękowych nie może być w pełni przydatne dla każdego z tych procesów bez uprzednich badań rozpoznawczych, w tym także badań zmian charakterystyki asocjacyjno-solwatacyjnej oraz średnich odległości między powierzchniami swobodnych cząstek cieczy, tym bardziej że w cieczach możliwe są sferycznie wszystkie odległości międzycząsteczkowe, a zatem różne prawdopodobieństwo tworzenia się kompleksu w każdej odległości.

#### 5.10. Zmiany struktury nadźwiękawianych osadów a ich właściwości hydrauliczne

Nawiązując do poprzedniego rozdziału należy dodać, że skład jakościowy i ilościowy powstających na oczyszczalniach osadów ściekowych (homogeniczne układy dyspersyjne o bardzo złożonej strukturze wewnętrznej) ulega stałym zmianom, a ich niestabilność powiększają zawarte w nich substancje organiczne.

Zachodzące efekty fermentacji i uwodnienie osadów ściekowych wykazują duży wpływ na ich parametry hydrauliczne.

W badaniach wstępnych potwierdzono, że użyte flokulanty wykazują w tym samym ośrodku zróżnicowaną skuteczność działania w zależności od rodzaju prowadzonego procesu, a właściwy dobór reagentów uzależniony jest obok innych parametrów również i od charakteru ruchu cząstek fazy stałej w środowisku ciekłym.

Ogólna charakterystyka ruchu cząstek i uogólnienie równania wskazują na związek między oporem ośrodka a wymiarami cząstek fazy stałej, który to związek kształtuje z kolei prędkość przebiegu procesu, zachodzącego w danym ośrodku.

Większość osadów - to osady ściśliwe i wraz z rosnącym ciśnieniem, jakiemu ulegają, charakteryzować się będą zmniejszeniem przestrzeni międzyziarnowych. Poczawszy od pewnych wymiarów, porowatość osadu pozostaje w proporcjonalnej zależności od wielkości cząstek fazy stałej (im mniejsze wymiary cząstek, tym mniejsza porowatość).

Nadźwiękawianie takich układów, jeżeli uwzględni się tylko dyspergujące i mieszające działanie ultradźwięków, stwarza możliwości dużych zmian w układzie, obok zmian, jak już podkreślono wcześniej, spowodowanych wpływem ultradźwięków na cząstki wody.

W szybkozmiennym polu ultradźwiękowym zmieniać się będzie w tych warunkach lepkość strukturalna ośrodka, jak również energia oddziaływania poszczegól-

nych układów (np. dipol-jon i inne). Jeżeli uwzględnia się jeszcze chemiczne efekty działania ultradźwięków w ośrodku wodnym, staje się oczywiste, że ultradźwięki wpływają na wartość wielu parametrów, mających wpływ na szybkość opadania cząstek.

#### 5.11. Kolejność nadźwiękowania i preparowania osadów środkami chemicznymi

W jednej z serii badań nad wpływem ultradźwięków na osady ściekowe zmierzono kolejność nadźwiękowania osadów, a mianowicie: najpierw stosowano polielektrolity, a następnie nadźwiękowano sflokulowane osady. Zgodnie z przewidywaniami oddziaływanie fal ultradźwiękowych na osady po uprzedniej flokulacji polielektrolitami nie sprzyja poprawie właściwości filtracyjnych osadu.

Fale ultradźwiękowe oddziałują dyspergująco w początkowej fazie, wpływają destrukcyjnie na wytworzone makroflokuły, co determinuje desorpcją flokulanta, wzrost międzycząsteczkowego oddziaływania i wtórną stabilizację układu. Zmiany te sygnalizowane są wzrostem oporu właściwego filtracji i ujemnej wartości potencjału elektrokinetycznego, zmniejszeniem prędkości propagacji fali ultradźwiękowej oraz tworzeniem się bardziej zwartych struktur badanych osadów.

Jakkolwiek w okresie tym zmniejsza się równocześnie absorpcja energii fal i następuje zwiększenie ilości cząstek wolnej wody (w wyniku dyspersji makroflokuł), a ze wzrostem ogólnej powierzchni zwiększa się aktywność cząstek i na świeżo odsłoniętych fragmentach powierzchni mogą się częściowo adsorbować niewysyczone uprzednio segmenty łańcuchów flokulanta, nie kompensuje to jednak ww. negatywnych efektów bądź wpływa pozytywnie w nieznanym tylko stopniu.

Zachodząca bowiem koagulacja wtórna przebiega w zasadzie w środowisku pozabawionym prawie aktywnego reagenta "mostkującego" cząstki zawiesiny i jest mało efektywną koagulacją wysyconych mikroflokuł. W nadźwiękowanym ośrodku sflokulowanego uprzednio osadu ściekowego przeważają wymienione efekty silnego dyspergującego działania ultradźwięków, podczas gdy procesowi koagulacji przeciwdziała szereg niekorzystnych zjawisk, jak: wzrost sił wzajemnego odpychania, obecność destruktywnej flokulanta, wzrost stabilizującego oddziaływania zwiększonej ilości dipoli wody i inne, a więc zaburzone zostają warunki energetyczne układu zdążającego do stanu równowagi, tj. do osiągnięcia minimum energii wewnętrznej.

Ponieważ nadźwiękowanie kondycjonowanych uprzednio osadów okazało się skuteczne dla poprawy procesu odwadniania tylko w niektórych przypadkach, z tego względu w dalszych badaniach zachowano przyjętą kolejność, tj. wstępnego nadźwiękowania osadu i poddawanie go następnie kondycjonowaniu środkami chemicznymi.

### 5.12. Potencjał elektrokinetyczny dzeta

Poglądy co do przydatności pomiarów potencjału dzeta są różne i składa się na to kilka czynników. Wartość potencjału powierzchni cząstki ciała stałego zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do grubości podwójnej warstwy elektrycznej i będzie większa przy mniejszym ładunku warstwy dyfuzyjnej. Po dodaniu elektrolitu, a więc ze wzrostem siły jonowej roztworu wartość potencjału ulegać będzie zmniejszeniu, wzrastać natomiast będzie ze wzrostem oddziaływania sił cząstka-flokulant, a siły te zwiększają się ze wzrostem długości łańcucha flokulanta i stopnia polaryzacji flokuł.

Potencjał elektrokinetyczny informujący o budowie warstwy podwójnej równy jest potencjałowi powierzchni tylko w przypadku dużej grubości tej warstwy i przy małych stężeniach elektrolitów. Przy małej grubości podwójnej warstwy elektrycznej i dużych stężeniach elektrolitu wartość potencjału dzeta jest mniejsza od potencjału powierzchni.

Uwzględniając powierzchniowe i koloidalne właściwości układu, wymienić należy zachodzące równocześnie niszczenie asocjatorów, a także częściową dehydratację cząstek i jonów wraz z deformacją podwójnej warstwy elektrycznej.

W tych warunkach w środowisku występuje potwierdzona eksperymentalnie w pracach własnych zmiana wartości potencjału elektrokinetycznego dzeta oraz zmiana prędkości propagacji fali ultradźwiękowej.

Struktura podwójnej warstwy elektrycznej, jaka tworzy się na każdej granicy faz, nie jest jednak tak prosta, jakby to wynikało ze znanego powszechnie modelu. Ładunki występujące na powierzchni cząstki ciała stałego (na granicy rozdziału ciało stałe - ciecz) mogą być równoważne przez złożoną adsorpcję odpowiedniej liczby jonów uwodnionych i niewodnionych a także adsorpcję dipoli. Ładunki powierzchniowe mogą być przy tym rozłożone na pewnej głębokości, tworząc ładunek przestrzenny. Ciecz, w tym przypadku woda, stanowi w danym układzie elektrolit, od stężenia którego zależy grubość warstwy dyfuzyjnej.

Jeżeli na granicy rozdziału ciało stałe - ciecz zachodzi wymiana ładunku, następuje spadek potencjału, jednakże jego układ przestrzenny nie jest jednoznacznie określony, a powierzchnia ciała stałego o różnych obszarach aktywności jest zróżnicowana energetycznie i adsorpcyjnie.

Drugim czynnikiem wpływającym na zmiany wartości omawianych wskaźników i przebieg procesu odwadniania jest struktura wody, ulegająca również zmianom pod wpływem przechodzącej fali ultradźwiękowej. Z jednej strony dehydratacja cząstek ciała stałego i jonów powoduje pojawienie się wolnych dipoli wody, z drugiej strony, co było podkreślone w poprzednich rozdziałach, w nadźwiękowanym układzie następować może zmiana konfiguracji dipoli wody (niejednorodność pola działającego w pobliżu cząstki indukować może wyższe multipole). W ślad za tym zachodzić będą także zmiany potencjału dzeta, a przegrupowaniu wiązań i procesowi desorpcji towarzyszyć będą odpowiednie efekty energetyczne.

Zbieżność ze zmianami kilku wskaźników potwierdza przydatność pomiarów potencjału dzeta, jakkolwiek same tylko zmiany tego parametru, uzależnionego od wielu czynników nie mogą określać w sposób jednoznaczny zmian energetycznych na granicy faz w skomplikowanym środowisku, jakim są osady ściekowe. Potencjał dzeta nie może być we wszystkich przypadkach wskaźnikiem aktywności flokulanta, tym bardziej że adsorpcja i desorpcja jonów zwłaszcza organicznych anionów w podwójnej warstwie mogą zachodzić nie tylko w wyniku sił elektrostatycznych.

## 6. PODSUMOWANIE Dyskusji

Uzyskane w czasie badań wyniki potwierdziły słuszność postawionych na wstępie pracy założeń, a mianowicie ściślejszej zależności między właściwościami i strukturą preparowanych osadów ściekowych a ich podatnością na odwadnianie w warunkach zróżnicowanego oddziaływania flokulantów.

Związek między rodzajem i wielkością wytworzonych flokuł a efektem odwadniania potwierdził istnienie określonego, optymalnego przedziału wzrostu wymiarów cząstek, odpowiadającego największej wartości odwodnienia (dotychczasowe dane literaturowe dotyczyły tylko dolnej granicy wymiarów cząstek). Udokumentowany został również pozytywny wpływ czynnego oddziaływania ultradźwięków na koagulację i flokulację osadów ściekowych w procesach przygotowania osadów do odwadniania.

W ślad za tym kształtują się zmiany oraz stopień przydatności wskaźników, stosowanych do określenia optymalnych parametrów preparowania i odwadniania badanych osadów. Jednocześnie obserwuje się zróżnicowanie wartości tych parametrów w zależności od rodzaju prowadzonej operacji odwadniania. W przypadku filtracji próżniowej pomiar czasu ssania kapilarnego CSK opisuje w dostatecznym stopniu proces preparowania osadów środkami chemicznymi i dla wyznaczonych na podstawie tego pomiaru dawek reagentów uzyskuje się najlepsze wyniki odwadniania. Natomiast przy odwadnianiu osadów nadźwiękawanymi pomiar CSK jest nieprzydatny. Dla osadów tych zarówno flokulowanych, jak i nieflokulowanych adekwatny jest pomiar zmian potencjału elektrokinetycznego dzeta bez względu na stosowany proces odwadniania.

Podczas gdy pomiar CSK nadać się może jako kryterium oceny szybkości przebiegu procesu odwadniania, minimalne wartości potencjału dzeta określają najlepiej efekt przestrzennego upakowania się cząstek.

Podobnie jak CSK również zmiany wartości oporu właściwego filtracji określają zdolność odwadniania osadów w odniesieniu do szybkości przebiegu oraz wydajności procesu filtracji próżniowej i nie nadają się do opisu przebiegu tego procesu w przypadku nadźwiękawiania osadów. Charakterystyczną cechą jest spadek wartości oporu właściwego przy zastosowaniu reagentów oraz jego wzrost przy nadźwiękawianiu osadów.

Wprowadzona, jako nowum w tym zakresie badań, ultradźwiękowa technika pomiarowa dla określenia zmian struktury badanego ośrodka okazała się bardzo przydatna. Uzależnienie jednak struktury osadu od wielu jego właściwości, takich jak: wymiary, sprężystość, porowatość cząstek, lepkość i inne, wpływać może na pewne rozbieżności w ocenie optymalnych parametrów preparowania osadu w stosunku do oceny wizualnej. Dodatkowym ujemnym czynnikiem jest

zdolność absorbowania fal ultradźwiękowych przez wytworzone konglomeraty cząstek zwłaszcza duże i rozpulchnione, co wywołuje zmniejszenie wartości propagacji fali. Ogólnie jednak, jak już zaznaczano, zmiany wartości tego wskaźnika, towarzyszące optymalnym parametrom kondycjonowania informują wy-czerpująco o powiązaniu zdolności odwadniania cząstek z ich właściwościami i efektem upakowania w przestrzeni. Prowadzi to w konsekwencji do wniosku, że uzyskanie dobrze sflokulowanego osadu nie jest jednoznaczne z dobrym wynikiem odwodnienia (co uwidacznia się zwłaszcza przy określeniu stopnia rozdziału).

Łączna ocena wizualna i pomiar prędkości propagacji fal ultradźwiękowych pozwalają na szybkie ustalenie optymalnego zakresu wartości parametrów preparowania, a pomiary dodatkowe uściślają ich optymalne wartości. Wspomniany stopień rozdziału, stosowany jako wskaźnik efektywności odwadniania w procesie wirowania, wykazuje zależność od koncentracji suchej masy w osadzie. Utrudnia to porównanie odwadnialności różnych osadów, a także określenia odwadnialności tego samego osadu o różnym uwodnieniu początkowym. Przy zagęszczaniu grawitacyjnym stosowane wskaźniki zależą również w dużym stopniu od koncentracji fazy stałej w obu etapach tego procesu, a przedział wzrostu i maksymalne wymiary cząstek nie są zbieżne z maksymalnym efektem odwadniania, zwłaszcza przy dużej koncentracji fazy stałej.

W celu określenia właściwości cząstek i efektów odwadniania najbardziej przydatny jest zespół takich wskaźników, jak: obraz struktury, zmiany prędkości przechodzenia fali ultradźwiękowej i wartości potencjału dzeta bez względu na prowadzony rodzaj kondycjonowania czy odwadniania. W osadach flokulowanych obserwuje się obniżenie wartości CSK i potencjału w przedziałach optymalnych dawek, wyznaczonych na podstawie analizy mikroskopowej, zmiany propagacji fali oraz równoczesny spadek wartości oporu właściwego filtracji przy wzroście stopnia rozdziału i szybkości sedimentowania cząstek. W osadach wstępnie nadźwiękawanym stwierdzono natomiast wzrost CSK i oporu właściwego filtracji przy spadku stopnia rozdziału i braku zależności od zmian wartości potencjału dzeta.

Selektywne oddziaływanie zastosowanych środków chemicznych Magnafloc 292 i Zeta 63 prowadziło w każdym przypadku do pozytywnych wyników w przebiegu procesów odwadniania, a spośród trzech zastosowanych metod odwadniania najbardziej uniwersalne okazało się wirowanie, szczególnie wskazane dla odwadniania osadu przefermentowanego, mniej natomiast celowe w przypadku osadu mineralnego. Użyty siarczan glinowy był bardzo skuteczny wyłącznie w procesie zagęszczania grawitacyjnego osadu czynnego nadmierne.

Czynne oddziaływanie ultradźwięków wykorzystano do badań jako nowy, niekonwencjonalny jak dotychczas czynnik intensyfikacji procesów preparowania i odwadniania, wywoływało w kilku przypadkach lepsze efekty w odniesieniu do poprawy stopnia odwadniania oraz dużo większą selektywność działania niż środki chemiczne zarówno dla różnych osadów ściekowych, jak i procesów odwadniania. Wpływ fal ultradźwiękowych zaznaczał się silniej w osadach o

większym uwodnieniu i sztywnych strukturach niż w osadach kłaczkowatych lub bezpostaciowych i małym uwodnieniu początkowym.

Wstępne nadzwiekawianie osadu mineralnego przed jego flokulowaniem zwiększało stopień odwodnienia po filtracji próżniowej przy niższych optymalnych dawkach reagentów. Zanikała także różnica struktury cząstek preparowanych Magnaflociem 292 i Zetągiem 63, a tym samym uzyskiwano zbliżone efekty odwadniania końcowego osadów, preparowanych tymi środkami.

Przy niewielkim wydłużeniu czasu trwania filtracji próżniowej nadzwiekawianie osadów mineralnych jest szczególnie skuteczne i eliminuje stosowanie środków chemicznych w procesie odwadniania.

Potwierdzeniem możliwości stosowania ultradźwięków w analogicznych procesach odwadniania są najnowsze wyniki uzyskane przez badaczy amerykańskich [62].

## 7. WNIOSKI KOŃCOWE

Badania technologiczne nad usprawnieniem szybkiej oceny przydatności danego środka wspomagającego proces odwadniania są wciąż jeszcze problemem otwartym. Jego rozwiązanie jest sprawą złożoną i wymaga nadal wiele lat pracy przez duże zespoły specjalistów.

Do niniejszego opracowania wprowadzono obok preparowania osadu polem ultradźwiękowym jako metodę dotychczas niespotykaną, dwie metody pomiarowe, które dodatkowo mogą posłużyć do szybszej oceny przydatności środków chemicznych dla przygotowania osadu przed mechanicznym odwadnianiem, tj. zależności zmian struktury osadów oraz pomiar prędkości propagacji fal ultradźwiękowych.

Uzyskane wyniki w pełni potwierdziły podane na wstępie tezy pracy dotyczące:

- a) osadu wstępnie nadźwiękawianego oraz koagulowanego i flokulowanego środkami chemicznymi, który odwadnia się lepiej przy jednoczesnym zmniejszeniu dawek reagentów chemicznych w stosunku do osadu koagulowanego nie nadźwiękawianego,
- b) ustalenia określonego przedziału wymiarów cząstek zbieżnego z maksymalnym odwadnianiem osadów we wszystkich badanych wariantach,
- c) określenia optymalnego obszaru zmian badanych wskaźników i odwodnienia, który jednocześnie stanowi okres czasowego nakładania się dyspersji i koagulacji ultradźwiękowej. Analiza osiągniętych wyników oparta na wizualnym stwierdzeniu zmiany makrostruktury pozwala na wyznaczenie tego obszaru i warunków przejścia dyspergującego działania ultradźwięków w działania koagulujące.

Powyższe stwierdzenia pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Czynne oddziaływanie ultradźwięków wpływa na wzrost zdolności do lepszego przestrzennego upakowania się cząstek nadźwiękawianych osadów, zwłaszcza osadów o niskim uwodnieniu i bardziej sztywnej strukturze cząstek, odwadnianych metodą filtracji próżniowej.
2. Najbardziej przydatnymi wskaźnikami dla określenia optymalnych warunków nadźwiękawiania okazały się: potencjał elektrokinetyczny dzeta, prędkość przechodzenia fal ultradźwiękowych i badania mikroskopowe.
3. W przypadku stosowania badanych flokulantów istnieje wyraźna zbieżność zmian prawie wszystkich zastosowanych wskaźników w obszarze, odpowiadającym optymalnemu przedziałowi dawkowania,



4. Proste i szybkie pomiary zmian prędkości propagacji fal ultradźwiękowych w osadzie ściekowym są w pełni przydatne do ustalenia optymalnego zakresu parametrów, co stwarza możliwość wykorzystania tej techniki pomiarowej do międzyoperacyjnej szybkiej kontroli ruchowej przebiegu procesów przygotowania i odwadniania osadów.

#### LITERATURA

- [1] Kempa E.S.: Systematyka osadów ściekowych. Prace Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, nr 35, Wrocław 1975.
- [2] Kowal A.L., Maćkiewicz T., Sozański M.M.: Potencjał elektrokinetyczny w procesie koagulacji - III Konferencja "Koagulacja zanieczyszczeń wody", Wrocław 1974.
- [3] Kornfeld M., Suvorov L.: On the Testructive Action of Cavitation Journal of Applied Physics. Vol. 15, No 6, June, 1944.
- [4] Połockij I.G.: Chemiczeskoje diejstwije kawitacji. Żurnał Obszczej Chimii, tom XVII, 1974.
- [5] Fellingham L.L., Sommer G.F.: Ultrasonic Characterization of Tissue Structure in the In Vivo Human Liver and Spleen. Sonics and Ultrasonics Vol. 31. No 4. July, 1984.
- [6] Roj A.A.. Woznikowienije i protiekanije ultrazwukowej kawitacji. Akusticzeskij Żurnał, 1957, 3, 310.
- [7] Sirotjuk M.G.: Kawitacjonnaja procznost wody i raspriedielenije w niej zarodyszej kawitacji. Akusticzeskij Żurnał, tom XI. 1965.
- [8] Seemann H.I.: Bericht über den II. Internationalen Akustischen Kongress in Cambridge, Mass (USA). Metal. April, 1957.
- [9] Fitzgerald M.E., Griffing V., Sullivan J.: Chemical Effects of Ultrasonics - "Hot Spot" Chemistry. The Journal of Chemical Physics. Vol. 25. No 5. November, 1956.
- [10] Griffing V., Sette D.: Luminescence Produced as a Result of Intense Ultrasonic Waves. The Journal of Chemical Physics vol. 23. No 3. March 1955.
- [11] Elpiner I.E.: O miechanizmie chemiczeskiego diejstwija ultrazwukowych wołn. Akusticzeskij Żurnał, 1959, 5, 133.
- [12] Noltigk B.E., Neppiras E.A.: Process Physics Soc. 1950, 63, 674.
- [13] Griffing V.J.: The Chemical Effects of Ultrasonics. The Journal of Chemical Physics. vol. 20. No 6. June, 1952.
- [14] Rust H.H.: Untersuchungen zur Klarung chemischer Wirkungen des Ultraschalls. Angewadnte Chemie. No 10, tom 65, 1953.
- [15] Zubrikow S.P.: Rol kisioroda pri ultrazwukowej obrabotkie wodnych dispersji. Kołoidnyj Żurnał, tom 46, 1984.
- [16] Natanson G.L.: O wieliczinie elektriczeskiego pola w połostiach obrazujemych pri kawitacji židkostji ultrazwukom. Dokłady Akademii Nauk SSSR tom 59, No 1, 1948.
- [17] Kunkel W.B.: The Static Electrification of Dust Partides on Dispersion into a Cloud, Journal of Applied Physics. Vol. 21, August, 1950.
- [18] Skrzynecki A.: Oczyszczanie ultradźwiękowe drutów w warunkach intensywnej kawitacji. XXX Otw. Sem. Akust. Gdańsk 1983.
- [19] Skrzynecki A., Rodwald Z.: Wpływ temperatury na intensywność kawitacji w ultradźwiękowych urządzeniach oczyszczających. XXX Otw. Sem. Akust. Gdańsk 1983.
- [20] Skrzynecki A.: Ultradźwiękowe układy drgające do oczyszczania w warunkach skoncentrowanej kawitacji. XXX Otw. Sem. Akust. Gdańsk 1983.

- [21] Walker C.T., Walker R.: Hardening Effect of Ultrasonic Agitation on Copper Electrodesposits. J. of the Electrochemical Society, May, 1977.
- [22] Lend W.: Untersuchungen zum Ablauf d.s Ultraschallschweissens". Kunststoffe 68, 4, (1978).
- [23] Trizno M.S., Wisniewskaja L.P., Maskalew E.W., Sychow A.P.: Primienienie ultrazwukowej obrabotki dla intensyfikacji processa sklewanija. Płastическоje masy, nr 7, 1981.
- [24] Włochowicz A., Wiśniewska W.: The Effect of Ultrasonic Waves an the Structure of Polyester Fibers (PET) J. of Applied Polymer Science, Vol 20, 1976.
- + [25] Lecterc H., Browes P.: Sanitary Aspects of Sludge Treatment - Water Research 7, 353, 1973.
- [26] Ulberg Z.R. i inni: Wlijanije ultrazwuka na elektroforitическоje osażdienije dispersji. Kołloidnyj Żurnał, nr, 6, 1980.
- [27] Kowal A.L.: Technologia wody. Arkady, Warszawa 1975.
- [28] Turai L.L. i inni: Effect of Ultrasound on the Biological Activity of Bacteria Used in Waste Water Treatment. Jour. of Tech. Assoc. of the Pulp and Paper Industry, TAPPI, nr 7, 1980.
- [29] Elpiner I.E.: Ultradźwięki, działanie fizykochemiczne i biologiczne. PWN. Warszawa 1968.
- [30] Stańczyk W. i inni: Pomiarы czasu przejścia fal ultradźwiękowych z nanosekundową dokładnością. XXX Otw. Sem. Akustyki, Gdańsk 1983.
- [31] Skumel A. i inni: Metoda fazowa pomiaru prędkości propagacji fali ultradźwiękowej oraz jej zmian w gazach, cieczech oraz ciałach stałych. XXX Otw. Sem. Akustyki, Gdańsk 1983.
- [32] Kiełczyński P., Płowiec R.: Możliwość pomiaru reologicznych właściwości ośrodków ciekłych za pomocą poprzecznych fal powierzchniowych, I.P.P.T. PAN Akustyka molekularna i kwantowa, tom 3, Warszawa 1982.
- [33] Zapka W., Tam C.A.: Photoacoustic Pulse Generation and Problem Deflection for Ultrasonic Velocity Measurements in Liquids". Applied Physics Letters, Vol 40, Nr 4, 1982.
- [34] Poradnik Górnika, tom 5, 240, wyd. "Śląsk" Katowice 1976.
- [35] Gale R.S., Baskerville R.C.: Capillary Suction Method for Determination of the Filtration Properties of a Solid Liquid Suspension. Chemistry and Industry, 353, 1967.
- [36] Gale R.S.: Research in Filtration of Sewage Sludges - Filtration and Separation, 9, 1972.
- [37] Instrukcja obsługi "Zetametru" - Inst. Podst. Problemów Elektroniki i Energoelektroniki. Pol. Śl. Gliwice 1974.
- [38] Hermanowicz W. i inni: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Wyd. Arkady, Warszawa 1976.
- [39] Bień J., Chmura K., Kowalska E.: "Ultrasonics in the Dehydration Process of Sludge" Ultrasonics, Vol 16, No 4, July, 1978.
- [40] Bień J., Kowalska E., Zielewicz E.: "The Influence of Ultrasound on the Thickening of the Sludge from Some Municipal and Industrial Wastes", Acustica, Vol 40, No 2, Juni, 1978.
- [41] Bień J., Kowalska E.: Koagulacja i flokulacja w zagadnieniach oczyszczania ścieków. Zeszyty Naukowe Pol. Śl. Inż. Sanit. z. 19, Gliwice 1967.
- [42] Bień J., Kowalska E., Zielewicz E.: Własności filtracyjne nadźwiękaiwanych osadów ściekowych. Materiały XXII - Otw. Sem. Akustyki, Wisła 1976.
- [43] Bień J., Kowalska E.: Untersuchungen über die Ultraschallbewirkung auf den Vakuum - filtrationsprozess von Industrie - abwassern", Materiały z Kongresu Akustyki, Madryt, lipiec, 1977.

- [44] Bień J., Kowalska E., Zielewicz E.: Badania nad możliwością zwiększenia podatności na odwadnianie odpadowych osadów ze ścieków pocelulozowych przez ich nadźwiękawianie. *Przegląd Papierniczy* nr 12, 1978.
- [45] Bień J., Kowalska E., Zielewicz E.: Efekty zagęszczania różnych osadów ściekowych poddawanych działaniu pola ultradźwiękowego. Druga międzynarodowa Konferencja "Metody fizykochemiczne oczyszczania wody i ścieków", Lublin, czerwiec, 1979.  
"The Effects of the Thickening of Various Sewage Deposits Subjected to the Influence of Ultrasonic Field" Pergamon Press, Oxford and New York 1980.
- [46] Bień J., Kowalska E., Zielewicz E.: Wpływ pola ultradźwiękowego na czas ssania kapilarnego i uwodnienie końcowe osadu ze ścieków pocelulozowych. II Międzynarodowa Konferencja "Metody fizykochemiczne oczyszczania wody i ścieków", Lublin, czerwiec, 1979.
- [47] Bień J., Kowalska E., Zielewicz E.: Polielektrolity i ultradźwięki w procesie grawitacyjnego zagęszczania wybranych osadów ściekowych. *Zeszyty Nauk. Pol. Śl. Inż. Sanit.* z. 21, 1979.
- [48] Bień J., Kowalska E., Zielewicz W.: Zmiany stopnia rozdziału w procesie odwirowywania nadźwiękawianych osadów ściekowych. *Zesz. Nauk. Pol. Śl. Inż. Sanit.* z. 21, 1979.
- [49] Bień J., Kowalska E., Zielewicz E.: Zmiany wartości oporu właściwego filtracji i czasu ssania kapilarnego wstępnie preparowanym i nadźwiękawianych osadów ściekowych. *Zeszyty Nauk. Pol. Śl. Inż. Sanit.* z. 21, 1979.
- [50] Bień J., Kowalska E., Kowalski W.: Changes of some Physical Properties of Sonated Suspensions". *Acustica*, Vol. 43, No 4, 1979.
- [51] Bień J., Kowalska E., Stolarz J.: Zależność między zmianami uwodnienia końcowego osadu ze ścieków komunalnych a czasem jego nadźwiękawiania. Postęp techniczny w dziedzinie oczyszczania ścieków. Materiały na XXIII Konf. nauk. techn. Katowice, czerwiec, 1980.
- [52] Kowalska E., Bień J., Zielewicz E.: The Application of Ultrasound on Dewatering of Sludge from some Industrial Wastes. A European Conference of the Federation of European Chemical Societies, Paris, September, 1980.
- [53] Bień J., Chmura K., Stolarz J.: Możliwości wykorzystania pola ultradźwiękowego w odwadnianiu osadu w galwanizerni. *Rudy i metale nieżelazne*, Nr 3, 1981.
- [54] Bień J., Kowalska E., Zielewicz E.: Izmienieniija kaniecznoj gidratacji izbrannyh stocznyh osadkow pod wlijanijem ultrazwukowych wołn. Materiały XX Międzynarodowej Konferencji z Akustyki. Praga, lipiec 1981.
- [55] Bień J., Zielewicz E., Kowalska E.: Changes in the Velocity of Ultrasonic Wave Propagation in Conditioned Sludges. XX International Conference on Acustics Ultrasound Praha, July, 1981.
- [56] Bień J., Zielewicz E., Stolarz J.: Study in Ultrasonic Field Effect on Electrokinetic Potential of the Sludge. III międzynarodowa konferencja Fizykochemiczna. "Metody oczyszczania wody i ścieków". Lublin, wrzesień, 1981.
- [57] Poppel E.: Das Zeta-Potential und rheologisches Verhalten von Papierzellstoff - Suspensionen" - *Das Papier*, 26, 4, 161, 1972.
- [58] Lason L.: Potencjał elektrokinetyczny włókien celulozowych i metody jego pomiaru. *Przegląd Papierniczy* 31, 454, 1975.
- [59] Lason L., Szwarosztajn E.: Wpływ potencjału elektrokinetycznego masy włóknistej na zatrzymanie wypełniacza. *Przegląd Papierniczy* 31, 126, 1975.
- [60] Zielewicz E.: Badania nad zależnością między zmianami charakterystyki kondycjonowanych osadów ściekowych a efektami ich odwadniania. Praca doktorska, Pol. Śląska, 1984.

- [61] Nawrocka A., Senik J.: Wpływ makrostruktury osadu na opór i uwodnienie w procesie filtracji próżniowej. Praca dyplomowa nie publikowana, wykonana pod kierunkiem J. Bienia, w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Śląskiej, Gliwice 1981.
- [62] Fairbanks H.V., Morton W., Wallis I.: Separation Process Aided by Ultrasound World Filtration Congress IV, Antwerpen, Belgium, April, 1986.

KONWENCJONALNE I NIEKONWENCJONALNE PRZYGOTOWANIE OSADÓW ŚCIEKOWYCH  
DO ODWADNIANIA

S t r e s z c z e n i e

Przeprowadzono badania nad intensyfikującym wpływem pola ultradźwiękowego i wybranych związków chemicznych na proces przygotowania osadów do odwadniania na urządzeniach mechanicznych.

Badania prowadzono w układach laboratoryjnych na osadach rzeczywistych (w jednym tylko przypadku posłużono się osadem symulowanym). Procesy zachodzące w osadach pod wpływem pola ultradźwiękowego i stosowanych reagentów chemicznych określono powszechnie znaną metodyką określania uwodnienia osadu, oporu właściwego filtracji, stopnia rozdziału i czasu ssania kapilarnego oraz potencjału elektrokinetycznego dzeta. Zastosowano także dotychczas niespotykaną w tym zakresie technikę prowadzenia szybkiej kontroli zmian zachodzących w strukturze osadów. Obejmowała ona mikroskopową analizę zmian makrostruktury osadów ściekowych w powiązaniu z wymienionymi wskaźnikami oraz ze zmianami prędkości propagacji fal ultradźwiękowych w badanym ośrodku.

Pozwoliło to m.in. na wyznaczenie obszaru przechodzenia dyspergującego działania fal ultradźwiękowych w koagulujące i towarzyszące w tym obszarze zmiany właściwości osadów ściekowych. Ustalono również górną i dolną granicę wielkości cząstek jako optymalne dla prowadzonych procesów.

Przebadano współzależności zmian wartości ww. wskaźników oraz możliwości wykorzystania fal ultradźwiękowych jako środka intensyfikującego proces odwadniania osadów stwierdzając w każdym badanym przypadku zmniejszenie uwodnienia końcowego osadu nadźwiękowanego w stosunku do uwodnienia osadu nie nadźwiękowanego.

Matematyczną zależność obu parametrów charakteryzującą proces odwadniania dla osadu nadźwiękowanego można przedstawić w postaci:

$$W_k = k_1 - k_2 \cdot \exp\left(-\frac{k_3}{\delta}\right).$$

Wartości współczynników  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  są zależne od rodzaju osadu, dokładności stosowanej metodyki oznaczeń oraz parametrów technicznych urządzeń stosowanych w badaniach.

Uzyskane pozytywne wyniki potwierdzają przydatność fal ultradźwiękowych w procesie preparowania osadów i wskazują na słuszność przyjętych założeń pracy, dotyczących stosowania pola ultradźwiękowego przy obróbce osadów ściekowych.

КОНВЕНЦИОННАЯ И НЕКОНВЕНЦИОННАЯ ПОДГОТОВКА СТОЧНЫХ ОСАДКОВ  
К ОБЕЗВОЖИВАНИЮ

Резюме

Проведено исследования над интенсифицирующим влиянием ультразвукового поля и избранных химических соединений на процесс приготовления осадков к обезвоживанию на механических устройствах.

Исследования проведено в лабораторных системах на действительных осадках (в одном только случае был воспользован симулированный осадок). Процессы происходящие в осадках под влиянием ультразвукового поля и применяемых химических реагентов определено, опираясь на широко известный метод определения гидратации осадка, удельного сопротивления фильтрации, степени раздела и времени капиллярного сосания, а также электрокинетический потенциал (дзета). Применено тоже, до сих пор не встречаемую в этой области технику ведения быстрого контроля изменений происходящих в строении осадков. Он охватывал микроскопический анализ изменений макроструктуры сточных осадков в соединении с выше поданными показателями, а также с изменениями скорости распространения ультразвуковых волн в исследуемой среде.

Это дало возможность на минимальное определение пространства прохождения диспергирующего действия ультразвуковых волн в коагулирующие и сопровождающие изменения свойств сточных осадков. Определено тоже верхнюю и нижнюю границу величин частиц как оптимальные для проводимых процессов.

Обследовано взаимозависимости изменений величин выше поданных показателей, а также возможности использования ультразвуковых волн в качестве средства интенсифицирующего процесс обезвоживания осадков, устанавливая в каждом исследуемом случае уменьшение гидратации конечного осадка звукофикацией в соотношении к гидратации незвукофицированного осадка.

Математическая зависимость обоих параметров характеризующая процесс обезвоживания для звукофицированного осадка можно представить в виде:

$$W_k = k_1 - k_2 \cdot \exp\left(-\frac{k_3}{t}\right)$$

Значения коэффициентов  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $t$  зависят от рода осадка, точности применяемой методики обозначений, а также параметров технических устройств применяемых в исследованиях.

Полученные положительные результаты подтверждают пригодность ультразвуковых волн в процессе подготовки осадка и указывают на правильность принятых исходных работы, касающихся применения ультразвукового поля при обработке сточных осадков.

CONVENTIONAL AND NON CONVENTIONAL CONDITIONING OF SEWAGE SLUDGES  
FOR DEWATERING

S u m m a r y

The were carried out investigations on the intensifying effect of the ultrasonic field and some selected chemical compounds on the process of preparing sludges to be dewatered by mechanical devices.

The tests were performed in a laboratory on real sludges (only in one case, a simulated sludge was used). The processes occurring in sludges due to ultrasonic field and applied chemical reagents were determined on the basis of a commonly used method of determining the sludge dewatering. filtration mean time, the degree of distribution and the capillary suction time as well as the electrokinetic potential dzeta. There was used, unknown so far, in this respect, the technique which allows us to control quickly the changes occurring in the sludge structure. It included the microscopic analysis of changes in the macrostructures of sewage sludge in relation to the above mentioned factors and the changes in the propagation velocities of ultrasonic waves in the examined medium.

This allowed us, among others, to define the area in which the dispersing action of ultrasonic waves passes into the coagulating one as well as the accompanying changes of sewage sludge properties in this area. There was also determined the upper and lower limit of particle size which would be optimum for the carried out processes.

The interdependences of value changes of the above mentioned factors and the possibilities of applying ultrasonic waves to intensifying sludge dewatering process were examined. Each tested case proved the final dewatering of sonic amplification sludge to be decreased in comparison with the dewatering of non-sonic amplification sludge.

The mathematical relation of both parameters which is characteristic for the dewatering process of sonic amplification sludge may take the following form:

$$M_k = k_1 - k_2 \cdot \exp\left(-\frac{k_3}{t}\right)$$

The values of coefficients  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  depend on the type of sludge, the accuracy of defining methods and technical parameters of devices used in tests.

The obtained results confirm the applicability of ultrasonic waves to the process of sludge treatment and prove that the initial assumptions concerning the use of ultrasonic field in sewage sludge treatment were right.



P 3355 / 86 / 27A

**WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ  
MOŻNA NABYC W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:**

- 44-100 Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
- 44-100 Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
- 40-950 Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
- 40-096 Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
- 41-900 Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
- 41-500 Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
- 41-300 Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
- 47-400 Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
- 44-200 Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
- 41-200 Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
- 41-800 Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
- 00-901 Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN —  
Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.