

Dr Regina Wardzyńska
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa
Katedra Chemii

Załącznik 2

Autoreferat prezentujący
cykl publikacji powiązanych tematycznie
oraz inne osiągnięcia naukowe

Olsztyn 2018

Spis treści

1 Dane podstawowe	3
1.1 Imię Nazwisko	3
1.2 Posiadane dyplomy i stopnie naukowe.....	3
1.3 Przebieg pracy zawodowej.....	3
2 Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego	4
2.1 Tytuł osiągnięcia naukowego.....	4
2.2 Wykaz publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego	4
2.3 Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	6
2.4 Literatura.....	26
3 Przedstawienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	28
3.1 Krótkie omówienie wyników pozostałych badań - przed uzyskaniem stopnia doktora...28	
3.2 Krótkie omówienie wyników pozostałych badań - po uzyskaniu stopnia doktora.....29	
3.3 Podsumowanie dorobku naukowego.....	35
3.4 Wskaźniki dokonań naukowych, zestawienie dorobku naukowego	35

1 Dane podstawowe

1.1 Imię i nazwisko

Regina Wardzyńska

1.2 Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- Doktor nauk rolniczych w dyscyplinie agronomia
Akademia Rolniczo- Techniczna w Olsztynie, Wydział Rolniczy, Katedra Chemii,
1996 r.
Temat pracy: „Koagulacja ścieków celulozowo-papierniczych, rolniczo-hodowlanych
i komunalnych”
Promotor: prof. dr hab. Lech Smoczyński
- Magister chemii w zakresie chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii,
1990 r.
Temat pracy: „Zakwaszenie opadów atmosferycznych i wód w rejonie Hali
Gąsienicowej w Tatrach”
Promotor: prof. dr hab. Jerzy Tomaszewski

1.3 Przebieg pracy zawodowej

1990- 1996: asystent naukowo-dydaktyczny w Katedrze Chemii na Wydziale Rolniczym Akademii Rolniczo-Technicznej w Olsztynie.

1996-2000: adiunkt w Katedrze Chemii na Wydziale Rolniczym Akademii Rolniczo-Technicznej w Olsztynie (1997-1999 – urlop wychowawczy).

2000- 2014: adiunkt w Katedrze Chemii na Wydziale Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie (2000-2002-urlop wychowawczy).

2014-obecnie: asystent naukowo-dydaktyczny w Katedrze Chemii na Wydziale Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie.

2 Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art. 16 ust. 2 z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z zm), które przedstawiam do oceny jest cykl publikacji powiązanych tematycznie.

2.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Cykl publikacji powiązanych tematycznie pod wspólnym tytułem:

„Badanie procesów destabilizacji zawiesin ściekowych – symulacje komputerowe”

2.2 Wykaz publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

- A 1. Wardzyńska R.,** Smoczyński L., Załęska-Chróst B., 2018. *Computer simulation of chemical coagulation and sedimentation of suspended solids*. Ecological Chemistry and Engineering S. Vol. 25, 123-131. [MNiSW⁽¹⁾ - 15, IF⁽¹⁾= 0,717
Mój wkład w powstanie pracy obejmował koncepcję i wykonanie badań symulacyjnych, analizę i opracowanie wyników badań, sformułowanie wniosków i redakcję tekstu. Jestem autorem korespondencyjnym. Mój udział szacuję na 80 %.
- A 2. Wardzyńska R.,** Załęska-Chróst B., 2016. *Computer simulation of the coagulation of suspended solids – the applicability of the Muller Smoluchowski theory*. Journal of Environmental Sciences. Vol. 44, 197-203. [MNiSW⁽¹⁾- 30, IF⁽¹⁾= 2,937]
Mój wkład w powstanie pracy obejmował koncepcję i wykonanie badań symulacyjnych, analizę i opracowanie wyników badań, sformułowanie wniosków i redakcję tekstu. Jestem autorem korespondencyjnym. Mój udział szacuję na 95 %.
- A 3. Wardzyńska R.,** Załęska-Chróst B., 2016. *Excess and deficiency of coagulant in the coagulation process- computer simulation*. Proceedings of ECOpole. Vol. 10(2), 563-568. [MNiSW⁽¹⁾- 9]
Mój wkład w powstanie pracy obejmował koncepcję, zaplanowanie i wykonanie badań symulacyjnych, analizę i opracowanie wyników badań, sformułowanie wniosków i redakcję tekstu. Jestem autorem korespondencyjnym. Mój udział szacuję na 95 %.
- A 4. Smoczyński L., Wardzyńska R.,** Pierożyński B., 2013. *Computer simulation of polydisperse sol coagulation process*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 91, 302-310. [MNiSW⁽¹⁾-25, MNiSW⁽²⁾-25, IF⁽¹⁾=1,313, IF⁽²⁾ = 1,356.
Mój wkład w powstanie pracy obejmował koncepcję i wykonanie badań symulacyjnych, analizę i opracowanie wyników badań, sformułowanie wniosków i redakcję tekstu. Jestem autorem korespondencyjnym. Mój udział szacuję na 45 %.

- A 5. Wardzyńska R.**, Smoczyński L., Wolicki R, Załęska-Chróst B., Bukowski Z., 2010. *Computer simulation of flocculation and chemical coagulation*. Ecological Chemistry and Engineering A. No 12, vol. 17, 1663-1672. [MNiSW⁽¹⁾- 9, MNiSW⁽²⁾- 11]
Mój wkład w powstanie pracy obejmował koncepcję i wykonanie badań symulacyjnych, analizę i opracowanie wyników badań, sformułowanie wniosków i redakcję tekstu. Jestem autorem korespondencyjnym. Mój udział szacuję na 70 %.
- A 6.** Smoczyński L., Mróz P., **Wardzyńska R.**, Załęska-Chróst B., Dłuzińska K., 2009. *Computer simulation of flocculation of suspended solid*. Chemical Engineering Journal. Vol. 152, 146-150. [MNiSW⁽¹⁾- 24, MNiSW⁽²⁾- 45, IF⁽¹⁾= 2,816, IF⁽²⁾= 6,216].
Mój wkład w powstanie pracy obejmował koncepcję i wykonanie badań symulacyjnych, analizę i opracowanie wyników badań, sformułowanie wniosków i redakcję tekstu. Jestem autorem korespondencyjnym. Mój udział szacuję na 30 %.
- A 7.** Smoczyński L., Bukowski Z., **Wardzyńska R.**, Załęska-Chróst B., Dłuzińska K., 2009. *Simulation of coagulation, flocculation and sedimentation*. Water Environment Research. No. 4, vol. 81, 348-356. [MNiSW⁽¹⁾- 20, MNiSW⁽²⁾- 20, IF⁽¹⁾= 0,965, IF⁽²⁾= 0,910.
Mój wkład w powstanie pracy obejmował koncepcję i wykonanie badań symulacyjnych, analizę i opracowanie wyników badań, sformułowanie wniosków i redakcję tekstu. Jestem autorem korespondencyjnym. Mój udział szacuję na 30 %.
- A 8. Wardzyńska R.**, Bukowski Z., Załęska-Chróst B., Smoczyński L., 2007. *Computer simulation of wastewater flocculation*. Environment Protection Engineering. No. 3, vol. 33, 15-29. [MNiSW⁽¹⁾- 10, MNiSW⁽²⁾- 15, IF⁽²⁾= 0,514].
Mój wkład w powstanie pracy obejmował koncepcję i wykonanie badań symulacyjnych, analizę i opracowanie wyników badań, sformułowanie wniosków i redakcję tekstu. Jestem autorem korespondencyjnym. Mój udział szacuję na 70 %.

Suma punktów za publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego, według wykazu czasopism naukowych MNiSW zgodnie z rokiem publikowania wynosi **142**, zgodnie z aktualną listą MNiSW - 170. Sumaryczny Impact Factor artykułów wchodzących w skład osiągnięcia naukowego według listy JCR, zgodny z rokiem opublikowania wynosi: IF⁽¹⁾=**8,748**, zgodny z danymi z 2016 - IF⁽²⁾= 12,620.

Kopie publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe zawiera załącznik 4.

Oświadczenia współautorów prac wraz z określeniem ich indywidualnego wkładu pracy zawiera załącznik 5.

Żadna z ww. prac nie była częścią monotematycznego cyklu prac w innym postępowaniu habilitacyjnym czy też doktorskim.

MNiSW⁽¹⁾- Suma punktów zgodnie z rokiem opublikowania

MNiSW⁽²⁾- Suma punktów zgodnie z punktacją aktualnej listy MNiSW z dnia 09.12.2016

IF⁽¹⁾- zgodny z rokiem opublikowania

IF⁽²⁾- zgodny z danymi z 2016r.

2.3 Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie

Procesy agregacji, koagulacji-flokulacji, sedymentacji ze względu na swoją złożoność są tematem badań wielu naukowców, badania te mają fundamentalne znaczenie w wielu dziedzinach nauki tj. chemii koloidów, biologii, medycynie, a nawet astronomii. Badania procesów koagulacji-flokulacji, sedymentacji, powodujące destabilizację układów koloidalnych, mają także ogromne znaczenie dla ochrony środowiska, bowiem oczyszczaniu wód i ścieków metodami biologicznymi czy chemicznymi zawsze towarzyszy proces koagulacji. Stałe zanieczyszczenia wód i ścieków mają zazwyczaj formę koloidów, które ze względu na swoje wymiary tworzą stabilną suspensję. Obecność koloidów w wodach naturalnych jest skutkiem wymywania z gleby ilów, glinokrzemianów, substancji humusowych, a także połączeń humusowo-mineralnych. Oprócz koloidów pochodzenia naturalnego w wodach powierzchniowych występują także układy antropogenne pochodzące głównie ze ścieków. Koloidy decydują głównie o mętności i intensywności barwy, ale także wpływają na ogólny poziom zanieczyszczenia, pełnią bowiem rolę sorbentów wielu uciążliwych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych jak np. WWA, DDT, wirusy, bakterie, metale ciężkie, fitoplankton. Jedną z najbardziej efektywnych metod usuwania tego typu zanieczyszczeń jest proces koagulacji, który w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków nabiera szerszego znaczenia, gdyż oprócz koagulacji właściwej obejmuje także procesy flokulacji i sedymentacji. Koagulację definiuje się jako proces łączenia cząstek koloidalnych oraz drobnej zawiesiny w większe aglomeraty, które można później usunąć poprzez sedymentację, flotację i filtrację (Sonntag, Strenge, 1987). Proces koagulacji przebiega w dwóch etapach. Pierwszy etap zachodzi bezpośrednio po dodaniu czynnika destabilizującego i polega na reakcjach chemicznych i oddziaływaniu fizycznym, obejmuje m.in. obniżenie potencjału elektrokinetycznego cząstek koloidalnych, dehydratację, utlenienie koloidów ochronnych. Drugi etap trwający znacznie dłużej, polega na aglomeracji cząstek zwany flokulacją, w czasie której, w wyniku transportu i zderzeń zdestabilizowanych cząstek powstają kłaczkowate agregaty, które mogą być skutecznie usuwane na drodze sedymentacji/flotacji oraz filtracji (Kowal, Świdorska-Bróz, 1998). Rozróżniamy flokulację szybką i powolną, w

flokulacji szybkiej każde zderzenie cząstek prowadzi do agregacji. W flokulacji powolnej nie każde zderzenie prowadzi do połączenia się cząstek. Flokulacja może przebiegać może przebiegać według jednego z dwóch mechanizmów. W flokulacji ortokinetycznej zderzenia cząstek zachodzą pod wpływem czynników zewnętrznych. Szybkość flokulacji można przyspieszyć, wywołując ruch cząstek, np. przez mieszanie, podgrzanie cieczy. Zwiększa się wówczas prawdopodobieństwo zderzenia pojedynczych cząstek koloidalnych i aglomeratów. Końcowy efekt flokulacji ortokinetycznej zależy od ilości energii mechanicznej rozproszonej w jednostce objętości. W przypadku drugiego mechanizmu tzw. flokulacji perikinetycznej, do zmniejszenia stopnia dyspersji dochodzi w wyniku zderzeń zdestabilizowanych cząstek koloidu wywoływanych głównie ruchami Browna. Taka flokulacja ma miejsce np. w osadnikach wstępnych i gnilnych oczyszczalni ścieków. Wśród wielu czynników powodujących destabilizację układu koloidalnego, w technologii wody praktyczne znaczenie mają dwa: dodanie elektrolitu oraz dodanie koloidu o przeciwnym znaku ładunku elektrycznego do znaku ładunku cząstek koloidalnych znajdujących się w wodzie i ściekach (Allain i in., 1995; Kowal, Świdarska-Bróz, 1998).

Koagulacja-flokulacja jest procesem kinetycznym, przebiegającym z mniejszą lub większą prędkością, efektywność całego procesu koagulacji, właściwości stanu końcowego struktur pokoagulacyjnych i kondensacyjnych zależą w dużym stopniu od szybkości, z jaką zachodzi agregacja (Grant i in., 2001; Ehrl i in., 2009; Yang i in., 2013). Na kinetykę procesu koagulacji, wpływa wiele czynników chemicznych i fizycznych. Do chemicznych zalicza się między innymi stężenie i rodzaj zanieczyszczeń w wodzie, odczyn i skład chemiczny wody, rodzaj stosowanego koagulantu. Fizyczne czynniki wywierające wpływ na kinetykę procesu koagulacji to: temperatura, wielkość dawki koagulantu oraz czas i szybkość mieszania. Często optymalne warunki procesu znajdują się w wąskim przedziale np. temperatury, odczynu, dawki koagulantu. Należy więc dążyć do zwiększenia zakresu tych parametrów, przy których osiąga się optymalne efekty, stąd też potrzeba ciągłych badań zarówno natury fundamentalnej np. nad mechanizmem i kinetyką koagulacji cząstek jak i utylitarnych. Badania procesów agregacji, koagulacji-flokulacji i sedymentacji najczęściej prowadzi się w układach naturalnych, np. na ściekach (Verma i in., 2012; Smoczyński i in., 2014; Sun i in., 2016), oraz modelowych takich jak np. zawiesina krzemionki (Habasaki i in., 2014; Skvarla, 2013). Coraz częściej do badań złożonych procesów agregacji, koagulacji stosuje się symulację komputerową, która umożliwia wizualną obserwację procesu agregacji akt po akcie. Metoda ta stwarza nieograniczone możliwości testowania różnych czynników wpływających na

proces agregacji, koagulacji-flokulacji na jej mechanizm, kinetykę, efektywność (Yang, Biswas P., 1999; Evilevitch i in., 2002).

Pierwszy symulowany komputerowo model agregacji „cząstka-grono” opracowany został przez Wittena i Sandera (1981), zaś kolejny „grono-grono” przez Meakina i Kolbego (1983). Obecnie najczęściej używanym modelem symulacji komputerowej jest tzw. symulacja Monte Carlo. Metoda ta opiera się na teorii prawdopodobieństwa i mechanice statystycznej. Często wykorzystywana jest przez badaczy do określania rozmiaru fraktalnego agregatów osadu pokoagulacyjnego, badania ich struktury (Schmid i in., 2004 Costello i in., 2006; Zhang i in., 2012). Wyniki symulacji komputerowych mogą służyć rozwojowi bazy danych o charakterze fundamentalnym, a także ze względu na pewne sugestie i konkluzje aplikacyjne mogą istotnie wspomóc a nawet zostać alternatywą badań stosowanych. W ostatnim czasie obserwuje się stały wzrost zainteresowania wykorzystaniem symulacji komputerowej w technologii oczyszczania ścieków. W wielu krajach programy symulacyjne stały się standardowym narzędziem pracy projektantów i pracowników nowoczesnych oczyszczalni ścieków a wyniki tak prowadzonych badań i pomiarów stają się coraz użyteczniejsze dla praktyki (Ratnaweera i in., 2002; Zangoie i in., 2016).

Cel naukowy

Procesy koagulacji-flokulacji zawiesin ściekowych, ich kinetyka wciąż pozostają nie do końca zbadane i wyjaśnione. Wynika to nie tylko ze złożoności tych procesów, ilości czynników wpływających na jego przebieg, ale także z szeregu ograniczeń w obszarze możliwości laboratoryjnego eksperymentowania. Przy takich uwarunkowaniach pojawia się zapotrzebowanie na nowe metody badania tych złożonych procesów. Ograniczenia w obszarze laboratoryjnego eksperymentowania mogą być przezwyciężone poprzez komputerową symulację koagulacji. Metoda ta nie tylko zapewnia pełną kontrolę przebiegu badanego procesu, ale także oferuje niemalże nieograniczone możliwości jego modelowania. Stąd celem badań opisanych w cyklu publikacji, stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego, była próba nowatorskiego opisu i interpretacji kinetyki procesów koagulacji-flokulacji zawiesiny ściekowej, z wykorzystaniem oryginalnej symulacji komputerowej. Celem kolejnych działań stało się tworzenie, a następnie weryfikacja komputerowego programu symulującego procesy agregacji-koagulacji-flokulacji-sedymentacji zolu mono i polidispersyjnego, uwzględniającego postulaty klasycznej teorii kinetyki i dyfuzji dyspersoidów. Następnym etapem stało się ustalenie przydatności takiej komputerowej

symulacji i określenie jej możliwości pomiarowych w zakresie badań kinetyki procesu koagulacji-flokulacji zawiesiny ściekowej. W badaniach zmierzano do określenia wpływu stopnia dyspersji, lepkości ośrodka dyspersyjnego oraz jego stężenia na kinetykę tego procesu. Bardzo konkretnym celem stało się też określenie wpływu nadmiaru bądź niedomiaru koagulantu na szybkość koagulacji, a także innych właściwości fizycznych, takich jak rozmiar, masa oraz gęstość tego koagulantu. W badaniach zmierzano też do wykazania, w jaki sposób warunki prowadzenia procesu koagulacji, takie jak intensywność mieszania, czy temperatura, mogą wpływać na szybkość procesu koagulacji. Nie mniej istotnym celem badawczym było też potwierdzenie niektórych poglądów i schematów z zakresu teorii koagulacji zolu bidispersyjnego, bądź ewentualnie ich negatywna weryfikacja.

Wprawdzie przeprowadzone badania miały charakter fundamentalny, jednakże ze względu na ich określone walory utylitarne, mogą i powinny zostać wykorzystane w praktyce np. w zakresie niektórych modyfikacji technologicznych w oczyszczalni ścieków.

Metodyka

W badaniach zastosowano model symulacyjny ZB i model ZB2 będący rozszerzeniem, udoskonaleniem modelu ZB. Programy ZB i ZB2 symulujące procesy koagulacji-flokulacji sedymentacji zawiesiny ściekowej powstały w oparciu o wieloletnie badania procesów koagulacji i elektrokoagulacji przeprowadzane na ściekach naturalnych tj. rolniczo-hodowlanych, komunalnych, celulozowo-papierniczych jak i modelowych z roztworu krzemionki czy też modelowych celulozowo-papierniczych.

Program ZB symuluje proces destabilizacji monodispersyjnego zolu o kulistych cząstkach. Cząstki pozbawione są potencjału elektrokinetycznego, każde ich zderzenie prowadzi do nieodwracalnego połączenia. W ten sposób powstają kolejno agregaty trzech, czterech itd. cząstek. W trakcie postępującej agregacji stale ubywa cząstek pojedynczych, a pierwotnie monodispersyjny zol staje się polidispersyjny. Po osiągnięciu odpowiedniej wielkości, którą określa próg koagulacji, agregaty ulegają sedymentacji i wypadają z układu. Natomiast program ZB2 symuluje proces destabilizacji zolu polidispersyjnego; występują tu kuliste cząstki I i II rodzaju mogące różnić się rozmiarem, masą, prędkością początkową, cząstki te mogą symulować, więc odpowiednio cząstki koagulantu i cząstki zolu. Jest to proces koagulacji szybkiej, perikinetycznej, w której każde zderzenie cząstki koagulantu i cząstki zolu prowadzi do nierozzerwalnego połączenia, cząstki tego samego rodzaju nie łączą się. W

programie ZB2 próg koagulacji wskazuje od ilu cząstek zolu zaczyna się opadanie, ustalono go w ten sposób by na jedną cząstkę koagulantu przypadała określona, zadana ilość cząstek zolu. Zmiany promienia cząstki (r) nie są widoczne na ekranie, lecz uwidaczniają się zwiększeniem odległości pomiędzy cząstkami w utworzonym kłaczk. Stosunek masy cząstki koagulantu do masy cząstki zolu (m_c/m_s), uzależniony jest od rozmiaru cząstek koagulantu i zolu i jest liczony: $m = d \cdot V$, cząstki koagulantu i zolu mają kształt kulisty, czyli $V = 4/3\pi r^3$ stąd też:

$$\frac{m_c}{m_s} = \frac{d_c \cdot 4/3\pi \cdot r_c^3}{d_s \cdot 4/3\pi \cdot r_s^3} \quad (1)$$

gdzie: d_c =gęstość koagulantu, d_s =gęstość zolu, r_c = promień koagulantu r_s = promień zolu.

Zarówno model ZB jak i model ZB2 to modele stochastyczno-dynamiczne, ich działanie opiera się na zmiennych losowych, a stan systemu zmienia się dzięki upływowi czasu symulacyjnego. Jądem programu jest moduł rozwiązujący równanie ruchu określonej liczby punktów materii (cząstek) w zamkniętym naczyniu. Wartości początkowe położenia cząstek generowane są losowo zgodnie z rozkładem jednorodnym w obszarze zbiornika. Cząstki poruszają się ruchem Browna. Program oblicza tor ruchu niezależnie dla każdej cząstki, a kierunek jej ruchu jest losowany funkcją RANDOM. Kąt odbicia cząstki od ściany naczynia jest równy kątowi padania. Każdej cząstce nadana jest prędkość początkowa (V) w sposób losowy i jeśli prędkość cząstki $V = 50$, to oznacza, że wszystkie cząstki mają prędkość nadaną w zakresie 1-50. W przypadku zderzenia się dwóch cząstek o różnych prędkościach następuje ich połączenie, zaś kierunek i prędkość powstałego grona (np. dimeru) jest wypadkową liczoną wektorowo. Szybkość opadania narasta przy zwiększaniu się liczby cząstek zolu w gronie. W celu symulacji tarcia cząstki o ciecz, prędkość kłaczk w kierunku powierzchni zmniejszana jest o 0,1% na jednostkę przesunięcia.

W badaniach symulacyjnych stosowano następujące parametry wyjściowe:

N_c - liczba cząstek koagulantu; w badaniach $N_c =$ od 20 do 220.

N_s - liczba cząstek zolu; w badaniach $N_s =$ od 400 do 1200.

V_c - prędkość początkowa cząstki koagulantu; w badaniach $V_c =$ od 1 do 300.

V_s - prędkość początkowa cząstki zolu; w badaniach $V_s =$ od 10 do 300.

E - próg koagulacji; w badaniach $E =$ od 5 do 50

F - współczynnik opadania; w badaniach $F =$ od 0,01 do 0,2.

r_c - promień koagulantu; w badaniach $r_c =$ od 0,5 do 9.

r_s - promień cząstki zolu; w badaniach r_s = od 0,5 do 9.

m_c/m_s - stosunek masy cząstki koagulantu do masy cząstki zolu; m_c/m_s = od 0,01 do 8000.

Programy wyposażono w funkcję S = stop, tj. w „timer” mierzący symulowany czas trwania procesu oraz w licznik liczby „skoagulowanych” cząstek w osadzie.

Wszystkie jednostki są jednostkami symulacyjnymi np. czas to symulacyjne [s], promień symulacyjny [nm]. W większości przypadków stosowano takie wartości symulacyjnych parametrów wyjściowych, aby odpowiadały realiom występującym w oczyszczalni ścieków, bądź też w doświadczeniach laboratoryjnych typowego jar-testu. W praktyce 1 mg jonów glinu „usuwa” zwykle 10-20 mg ChZT, stąd dla modelowania procesu przyjęto, że na jedną cząstkę koagulantu przypada minimum 5, a maksimum 50 cząstek zolu. Założenie to powinno właściwie symulować proporcje w układzie: koagulant - zanieczyszczenia ścieków. Program ZB2 nie ogranicza liczby cząstek zolu zaadsorbowanych na 1 cząstce koagulantu. Zakłada, więc „długodystansowe” przyciąganie obu rodzajów cząstek i tworzenie wielowarstwowej („Freundlichowskiej”) otoczki 5-50 cząstek zolu zaadsorbowanych na 1 cząstce koagulantu. Jednakże większe od 50 ilości cząstek zolu mogłyby znajdować się poza obszarem sił przyciągania cząstek koagulantu.

Weryfikacja programu komputerowego ZB, ZB2.

Weryfikację programu symulacyjnego ZB, ZB2 przeprowadzono w szerokim zakresie parametrów wyjściowych. Do weryfikacji bazy danych pomiarowych zastosowano klasyczne, fundamentalne zależności matematyczne wynikające z teorii Smoluchowskiego i Müllera, a więc wzory empiryczne oraz wzory stanowiące konwersję równań fundamentalnych. Wyznaczono rzędowość symulowanego procesu koagulacji i wartość tę porównano z wartościami uzyskanymi doświadczalnie.

Weryfikację programu symulacyjnego [**publikacje: A6, A8, zał. 4**] dokonano przekształcając klasyczne równanie Smoluchowskiego określające liczbę cząstek stabilnych pozostających w stanie koloidalnym po czasie t:

$$\Sigma N_t = N_0 / (1 + \beta t) \quad (2)$$

gdzie: $\beta = 4\pi D_f R N_0$ stanowi miarę współczynnika dyfuzji, zaś R oznacza promień sfery przyciągania.

W równaniu tym Smoluchowski zakłada, że cząstki koloidalne są kuliste, a każde zderzenie prowadzi do agregacji, czyli tak jak w założonym systemie symulacyjnym. W badaniach własnych [**publikacje: A6, A8, zał. 4**] dokonano weryfikacji programu przekształcając

równanie Smoluchowskiego (2). Stąd przy założonej symulowanej liczbie cząstek w układzie $N_0 = 1000$ uzyskano następującą zależność:

$$1/\Sigma N_t = 0,001 + 0,001\beta t \quad (3)$$

Odczytując z licznika programu ZB liczbę cząstek „stabilnych” w dowolnym momencie t procesu destabilizacji uzyskano liniową zależność funkcyjną wyrażoną równaniem (3). Symulowany układ testowano zmieniając w szerokim zakresie parametry wyjściowe: średnicę cząstki (w zakresie: 1,5-11), prędkość początkową cząstki (w zakresie: 12-100), współczynnik opadania (w zakresie: 0,01-0,11), próg koagulacji (w zakresie: 5-40). Miarą wysokiego dopasowania symulowanej bazy danych pomiarowych do skonwertowanego równania Smoluchowskiego stanowiły wysokie wartości współczynnika determinacji $R^2 > 0,9$. Niewielkie wartości odchylenia standardowego wyników pomiarów symulacyjnych wskazywały z jednej strony na laboratoryjną precyzję badań, z drugiej zaś na zbliżone do naturalnego zachowanie się badanego zolu. Badany układ koloidalny, podobnie jak np. zawiesina ściekowa, charakteryzował się określoną zmiennością i różnorodnością. Do weryfikacji działania programu symulacyjnego użyto także kolejne równanie Smoluchowskiego (4), umożliwiające obliczenie liczby cząstek n_t w układzie po upływie czasu t :

$$n_t = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{t_{1/2}}} \quad (4)$$

gdzie: n_0 - początkowa liczba cząstek, $t_{1/2}$ - czas połowicznego zaniku n_0 .

W badaniach własnych [**publikacje: A1, A4, zał. 4**] zestawiono wartości liczb cząstek w układzie po czasie t obliczonych z przedstawionego wyżej równania Smoluchowskiego z rzeczywistymi liczbami cząstek w symulowanym układzie. Stwierdzono, iż wyniki pomiarów były skorelowane z równaniem Smoluchowskiego. Obliczona teoretycznie z równania Smoluchowskiego liczba cząstek różniła się od liczby cząstek w układzie symulacyjnym po czasie t , na ogół z kilku-procentowym odchyleniem. Badania przeprowadzono dla różnych warunków wyjściowych symulacyjnego procesu koagulacji-flokulacji i tak stosowano liczbę cząstek zolu od 700 do 1200, liczbę cząstek koagulantu od 50 do 100, średnicę cząstek zolu i koagulantu od 0,1 do 5 prędkość początkową cząstek zolu od 10 do 50, prędkość początkową koagulantu od 1 do 50, próg koagulacji od 3 do 20, współczynnik opadania od 0,01 do 0,2, stosunek masy cząstek koagulantu do masy cząstek zolu od 0,01 do 8000. Każdorazowo symulacja „spełniała” równanie Smoluchowskiego. Tak, więc rezultaty statystycznej obróbki

bazy danych uzyskanej w badaniach symulowanej koagulacji stanowiły kolejne potwierdzenie przydatności i poprawności funkcjonowania testowanego programu symulacyjnego.

W praktyce laboratoryjnej do opisu zmian stężeń koagulowanego zolu powszechnie stosuje się równanie kinetyczne II rzędu, ale również i I rzędu. W badaniach własnych **[publikacje: A1, A2, A4, A5, A7, zał. 4]** rzędowość symulowanego procesu koagulacji wyznaczono metodą graficzną poprzez konwersję (linearyzację) równań kinetycznych reakcji odpowiednio I i II rzędu.

$$\frac{dN_s}{dt} = -k_I \cdot N_s \qquad \frac{dN_s}{dt} = -k_{II} \cdot N_s^2 \qquad (5)$$

$$t = \frac{1}{k_I} \cdot \ln \frac{N_{So}}{N_s} \qquad t = \frac{1}{k_{II}} \cdot \left(\frac{1}{N_s} - \frac{1}{N_{So}} \right) \qquad (6)$$

gdzie: N_{So} - stężenie początkowe cząstek zolu

k_I and k_{II} - stała szybkości odpowiednio I i II rzędu

Przeprowadzone badania kinetyki destabilizacji symulowanego zolu wykazały, że zależności $t=f(\ln 1/N_s)$ i $t=f(1/N_s)$ mają charakter liniowy wsparty bardzo wysoką wartością współczynnika determinacji (od $R^2=0,95$ do $R^2=0,99$), jednakże odpowiednio dla porównywanych par nie wskazały jednoznacznie korzystniejszego równania kinetycznego opisującego szybkość koagulacji symulowanego zolu. R^2 dla reakcji II rzędu było tylko nieznacznie wyższe od R^2 dla I rzędu. Tak, więc szybkość symulowanego procesu koagulacji w zakresie opisywanym w symulowanym układzie spełniała zarówno równanie kinetyczne I rzędu jak i równanie kinetyczne II rzędu. Praktyka koagulacyjna często prowadzi do podobnych wątpliwości (Puerlas i in., 2001; Kallay, Zalac 2001). Liniowy przebieg zależności uzyskanych w testowanym układzie symulowanym znajduje potwierdzenie w szeregu pracach opisujących wyniki eksperymentów laboratoryjnych, jak i weryfikujących zgodność teorii Smoluchowskiego z danymi doświadczalnymi. Na przykład zależność zmiany stężenia cząstek zolu $1/N = f(t)$ dla zawiesin kwarcu oraz krzemionki w roztworach wodno-etanolowych okazała się (tak jak w testowanym symulacyjnym układzie) linią prostą wychodzącą z początku układu współrzędnych (Zhukov i in., 2004; Zhukov i in., 2005). Podobną zależność zaobserwowali Kretzschmar i in. (1998) w badaniach kinetyki procesu koagulacji wodnej zawiesiny kaolinitu, a także Garcia-Garcia i in., (2006) w badaniach stabilności wodnej zawiesiny bentonitu. Procesy destabilizacji wodnej zawiesiny polistyrenu za pomocą $MgCl_2$ (Sun i in., 1999), $NaCl$ (Fukasawa, Adachi, 2006), koagulacja wodnych roztworów barwników za pomocą chlorku glinu (Lee i in., 2006) oraz koagulacja zawiesiny

montmorylonitu (Garcia-Garcia i in., 2007) przebiegały także zgodnie z założonym w ZB i ZB2 mechanizmem reakcji.

Na podkreślenie zasługują również niskie wartości odchylenia standardowego SD dla wszystkich pomiarów wykonanych z udziałem systemu operacyjnego ZB i ZB2. Świadczyć to może o dużej precyzji pomiarowej zastosowanych programów komputerowych.

Badania fundamentalne i uytylitarne dotyczące kinetyki procesu koagulacji.

a) Kinetyka procesu koagulacji według Smoluchowskiego i Müllera

Teorię dotyczącą kinetyki koagulacji szybkiej opracował Marian Smoluchowski. W teorii tej zakłada się, że cząstki koloidalne są kuliste, a każde zderzenie prowadzi do agregacji, prawdopodobieństwo zderzenia cząstek zależy od stężenia początkowego zolu, współczynnika dyfuzji D_f oraz od szybkości początkowej cząstki V_0 , której miarą jest tzw. „przesunięcie” w ruchu Browna. Zgodnie z teorią Smoluchowskiego prawdopodobieństwo zderzenia się dwóch cząstek o jednakowym promieniu określone jest przez współczynnik k , a mianowicie:

$$k = 4\pi AD \quad (7)$$

gdzie: A oznacza promień strefy przyciągania, zaś D współczynnik dyfuzji.

Teoria Smoluchowskiego opisuje najprostsze układy koloidalne, w których występują cząstki kuliste jednakowej wielkości. W większości przypadków mamy jednak do czynienia z układami koloidalnymi bardziej złożonymi, w których występują cząstki różnej wielkości. Müller rozszerzył teorię Smoluchowskiego do układów polidispersyjnych. Eksperymentalnie stwierdził, że promień strefy przyciągania jest równy w przybliżeniu średnicy cząstek. Dla najprostszego zolu polidispersyjnego, złożonego z dwóch rodzajów cząstek o promieniach r_1 i r_2 promień strefy przyciągania A równa się:

$$A = r_1 + r_2 \quad (8)$$

Natomiast prawdopodobieństwo zderzenia się cząstki większej z mniejszą wyniesie:

$$k_1 = 2\pi A(D_1 + D_2) \quad (9)$$

gdzie D_1 i D_2 oznaczają współczynniki dyfuzji dla zolu o promieniu cząstek r_1 i r_2 . Podstawiając do równania wartość współczynnika dyfuzji z równania Einsteina

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (10)$$

Otrzymujemy równanie:

$$k_1 = 2\pi A \left(\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r_1} + \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r_2} \right) = \frac{RTA}{3N\eta} \left(\frac{r_1 + r_2}{r_1 \cdot r_2} \right) \quad (11)$$

a podstawiając wartość A z równania (8) otrzymujemy kolejne równanie:

$$k_1 = \frac{RT}{3N\eta} \cdot \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 \cdot r_2} \quad (12)$$

W równaniu (12) występują promienie cząstek r_1 i r_2 . Wynika skąd, że szybkość koagulacji w układach polidispersyjnych zależy od stopnia dyspersji. W przypadku zolu monodispersyjnego, gdzie $r_1=r_2$, równanie (12) przybiera postać:

$$k = \frac{4RT}{3N\eta} \quad (13)$$

w równaniu tym nie występuje wartość promienia cząstki. Z równań (12) i (13) wynika następująca zależność między współczynnikami k_1 i k :

$$k_1 = k \cdot \frac{(r_1 + r_2)^2}{4r_1 \cdot r_2} \quad (14)$$

Szybkość koagulacji w układach polidispersyjnych jest większa niż w układach monodispersyjnych $k_1 > k$.

W badaniach symulacyjnych przedstawionych w **publikacji A2 (zał.4)** przetestowano powyższą zależność Müllera. Zgodnie z teorią Müllera różnica w przebiegu koagulacji monodispersyjnej i polidispersyjnej występuje wyraźnie wtedy, gdy stosunek promieni cząstek jest duży, na przykład $r_1/r_2 = 10$, to wówczas $k_1=3k$. Przeprowadzone badania symulacyjne wskazały, iż przy założeniu stałego stosunku masy cząstek I rodzaju do masy cząstek II rodzaju ($m_c/m_s = 1$), wzrost stosunku promienia od $r_1/r_2 = 1$ do $r_1/r_2=14$ skutkowało podobnym wzrostem szybkości koagulacji zolu polidispersyjnego (k_1) w stosunku do szybkości koagulacji zolu monodispersyjnego (k) jak w przypadku zależności teoretycznych Müllera. Natomiast przy założeniu, że wraz ze wzrostem rozmiaru koagulantu rośnie też jego masa w stosunku do masy cząstki zolu ($m_c/m_s \neq 1$) zgodność z krzywą Müllera występowała wtedy, gdy stosunek promieni koagulantu i zolu nie przekraczał wartości $r_c/r_s \leq 4$, zaś powyżej tej wartości uzyskano znacznie wyższe wartości k_1/k aniżeli z wyliczeń teoretycznych Müllera. I tak dla $r_c/r_s = 18$ następował 12-krotny wzrost prędkości koagulacji zolu polidispersyjnego w stosunku do zolu monodispersyjnego, natomiast w zależności Müllera $r_1/r_2 = 18$ skutkowało 5-krotnym wzrostem szybkości reakcji. Z przeprowadzonych symulacji widać, iż zależność Müllera jest spełniona tylko do pewnego momentu,

określonego stosunku r_1/r_2 i przy założeniu takiej samej masy cząstek zolu polidispersyjnego. Müller, czy Tuoril w swoich badaniach laboratoryjnych nie mogli „wymusić” określonych warunków np. stałego i znanego stosunku masy cząstek koagulantu i zolu w powstających agregatach-kłaczkach, stąd np. ich teza, że różnica w przebiegu koagulacji monodispersyjnej i polidispersyjnej występuje wyraźnie, gdy stosunek promieni cząstek jest duży $r_1/r_2 \sim 10$ może być niewystarczająca. Przeprowadzone badania symulacyjne wskazują, że wzrost masy cząstki wraz ze wzrostem jej promienia, powoduje dużo większy wzrost szybkości koagulacji aniżeli wynikałoby to z zależności Müllera. Wynikać to może z różnicy prędkości sedymentacji poszczególnych cząstek o różnych masach i wielkościach, następuje zwiększenie liczby zderzeń, co powoduje przyspieszenie koagulacji.

b) Modyfikacja równania Müllera

Müller rozszerzył teorię Smoluchowskiego do układów polidispersyjnych, twierdząc, iż prawdopodobieństwo zderzenia dwóch cząstek o różnej wielkości jest większe niż prawdopodobieństwo zderzenia cząstek o tym samym promieniu. Równanie Müllera dla układu bidispersyjnego pozwalające policzyć liczbę stabilnych cząstek po czasie t przyjmuje następującą postać:

$$N_t + n_t = \frac{N_0}{1 + \frac{t}{T_{N_0}}} \left[1 + \frac{\lambda}{(\lambda \cdot V_n + 1) \cdot \left(1 + \frac{t}{T_{N_0}}\right)^2 - 1} \right] \quad (15)$$

gdzie: N_0 - początkowa liczba cząstek dużych, n_0 - początkowa liczba cząstek małych, N_t i n_t - odpowiednie liczby cząstek po czasie t , T_{N_0} - czas połowicznego zaniku cząstek dużych,

gdzie: $\lambda = \frac{V_r^2 + 1}{2 \cdot V_r}$, $V_r = \frac{R}{r}$, zaś $V_n = \frac{N_0}{n_0}$

Wzór Müllera ma charakter równania empirycznego. Składa się z dwóch części tj. wyrażenia przed nawiasem kwadratowym oraz wnętrza tegoż nawiasu opisującego wzajemnie oddziaływanie cząstek o różnym promieniu i stężeniu. Pierwsza część równania Müllera (15), podobna jest do pełnej postaci równania Smoluchowskiego (4). Müller w miejsce n_0 Smoluchowskiego (początkowa liczba cząstek w układzie), wstawił N_0 – czyli liczbę cząstek dużych, a także zamiast czasu zaniku połowy cząstek w układzie T_{N_0} Smoluchowskiego wprowadził czas połowicznego zaniku cząstek dużych, oznaczony za pomocą T_{N_0} . W badaniach własnych [publikacje: A1, A2, A4, zał. 4], testowano ww. równanie porównując liczbę cząstek obliczoną z równania Müllera do liczby cząstek obliczonej z równania

Smoluchowskiego oraz rzeczywistej liczby cząstek pozostających po czasie t w symulowanym układzie. Gdy w układzie była przewaga cząstek dużych, liczba cząstek wyliczona z równania Müllera była skorelowana z wynikami Smoluchowskiego i rzeczywistą liczbą cząstek w symulowanym układzie. Natomiast przy przewadze cząstek małych musiał być zachowany odpowiedni stosunek cząstek dużych i małych (V_n), aby wyniki obliczone z równania Müllera, były skorelowane z rzeczywistą liczbą cząstek w układzie. Przy przewadze cząstek małych, założony w symulowanym układzie stosunek cząstek dużych do małych $V_n = 0,1-0,08$, okazał się zbyt dużą wartością i wówczas liczba cząstek obliczona teoretycznie z równania Müllera różniła się znacznie (>100%) w porównaniu z rzeczywistą liczbą cząstek występujących w symulowanym układzie po czasie t . Tak, więc aby móc policzyć liczbę cząstek dużych i małych po czasie t z równania Müllera zachowany musi być odpowiedni stosunek cząstek o różnym promieniu. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż każdorazowo niezależnie od wyjściowych parametrów startowych liczba cząstek pozostających po czasie t w symulowanym układzie była skorelowana z liczbą cząstek obliczonych z równania Smoluchowskiego. Równanie Müllera jest równaniem empirycznym testowanym w ściśle określonych warunkach, przy określonym stosunku cząstek dużych i małych. Zgodnie z teorią Müllera wzrost promieni pewnej liczby cząstek powoduje wzrost prawdopodobieństwa zderzenia, cząstki duże oddziałują na cząstki małe, ale oddziaływanie to jest wzajemne, cząstki małe oddziałują na cząstki duże, a czynne promienie ich przyciągania równają się sumie promieni cząstki małej i cząstki dużej, dlatego też w badaniach własnych [**publikacja: A1, zał. 4**] zaproponowano niewielką modyfikację równania Müllera. Modyfikacja ta pozwoliła na rozszerzenie stosowania równania do układów koloidalnym, gdzie występują bardzo różne wartości stężeń cząstek dużych i cząstek małych, takie jak np. zastosowano w symulacji. Modyfikacja ta polegała na tym, iż w miejsce N_o oznaczające początkową liczbę cząstek dużych równania Müllera wprowadzono wyrażenie n_w oznaczające liczbę cząstek pozostających się **w przewodzie** w układzie, niezależnie czy są to cząstki duże czy małe. Zamiast T_{N_o} wprowadza się wartość T_{n_w} , czyli czas połowicznego zaniku cząstek n_w , co w składowej równania (w nawiasie kwadratowym) skutkuje zmianą wartości V_n (stosunek cząstek dużych do małych) na V_w oznaczający stosunek liczby cząstek występujących w przewodzie w danym układzie do pozostałej liczby cząstek. Tak zmodyfikowane równanie Müllera przyjmuje następującą postać:

$$N_t + n_t = \frac{n_w}{1 + \frac{t}{T_{nw}}} \left[1 + \frac{\lambda}{(\lambda \cdot V_w + 1) \cdot \left(1 + \frac{t}{T_{N_0}}\right)^2 - 1} \right] \quad (16)$$

Równanie (16) sprawdzono dla $t=0$ i uzyskano poprawną zależność $N_t + n_t = N_0 + n_0$. Jak również zweryfikowano dla różnych stężeń cząstek dużych i małych i stwierdzono, iż niezależnie od stosunku stężeń cząstek o różnym promieniu, tak zmodyfikowane równanie „liczy poprawnie” wszystkie symulowane przypadki. Średnie odchylenia Δ liczb cząstek obliczonych po czasie t ze zmodyfikowanego równania Müllera w porównaniu z wartościami rzeczywistych liczb cząstek w układzie koagulacyjnym były niskie (kilku %-owe) i nie odbiegały już od Δ Smoluchowskiego.

Wpływ stopnia dyspersji i lepkości ośrodka dyspersyjnego na destabilizację zolu.

W badaniach własnych [**publikacje: A6, A8, zał. 4**] określono wpływ stopnia dyspersji oraz lepkości ośrodka dyspersyjnego wyrażonego w postaci symulowanego współczynnika opadania na destabilizację zolu. W świetle klasycznej teorii kinetyki prawdopodobieństwo zderzenia cząstek zależy między innymi od współczynnika dyfuzji. W przedstawionych badaniach [**publikacje: A6, A8, zał. 4**] wykazano, iż wzrost stopnia dyspersji, średnicy cząstek prowadził do wzrostu współczynnika dyfuzji oraz do skrócenia czasu destabilizacji. Wartość współczynnika dyfuzji rosła wraz ze wzrostem symulowanej średnicy pojedynczej cząstki zawiesiny niezależnie od wartości symulowanego współczynnika opadania. Uwzględniając fakt, że symulowany współczynnik opadania jest swego rodzaju miarą oporu lepkości ośrodka dyspersyjnego opisywanego równaniem:

$$T = 6\pi\eta SV \quad (17)$$

który dla V – prędkość cząstki = const

η – lepkość ośrodka dyspersyjnego = const,

S - średnica cząstki

widać, że rośnie on wraz ze wzrostem średnicy cząstki. Nieznaczne obniżenie współczynnika dyfuzji przy wzroście współczynnika opadania od 0,05 do 0,11 można wyjaśnić jako rezultat zmiany przedziału (wzrostu) tzw. *Liczby Reynoldsa* (Subramanian, Balasubramaniam 2001) zmieniającej charakter przemieszczania się agregatów w zolu zwiększającym swój stopień dyspersji. *Liczba Reynoldsa* Re stanowiąca stosunek sił bezwładności do sił lepkości zdefiniowana jest następująco:

$$Re = \frac{SV\rho}{\eta} \quad (18)$$

a więc przy V , ρ i $\eta = \text{const}$ Re rośnie ze wzrostem średnicy cząstki zolu. Według Subramaniana i Balasubramaniana (2001) szybkość opadania cząstek sferycznych zawsze uzależniona jest zarówno od tzw. współczynnika „przemieszczania”, jak i od *Liczby Reynoldsa*. Zwiększenie udziału dimerów, trimerów i większych gron w badanej zawieszynie musi więc wpływać na zmianę charakteru ruchu cząstek np. od laminarnego (uporządkowanego) do częściowo burzliwego, lub odwrotnie. W oparciu o uzyskane wyniki badań symulacyjnych można wysunąć hipotezę, iż współczynnik opadania = 0,05 stanowi wartość graniczną oddzielającą zakres Re laminarnego ruchu cząstek od zakresu Re ruchu burzliwego. Jednocześnie symulowany współczynnik opadania stanowić powinien miarę trzech skumulowanych funkcji:

- a) oporu lepkości ośrodka dyspersyjnego,
- b) przedziału *Liczby Reynoldsa* determinującej ruch cząstki,
- c) współczynnika przemieszczania cząstki w danym ośrodku dyspersyjnym.

Badania wpływu średnicy cząstki zolu na destabilizację badanego zolu wykazały, że symulowany wzrost stopnia dyspersji zolu zwiększał udział niekorzystnego etapu „koagulacji zmiatającej” w całokształcie procesów koagulacji – flokulacji. Ustalono również, że wpływ średnicy cząstki zolu na czas potrzebny do zapoczątkowania destabilizacji zolu okazał się nieznaczny, a te same zależności dla destabilizacji 50% i 90% zawiesziny miały charakter potęgowej.

Dobór koagulantu i jego dawki

Podstawowym problemem proceduralnym oczyszczania ścieków metodą koagulacji chemicznej jest wybór koagulantu jak i jego dawki (Manamperuma i in. 2016). Zbyt duża ilość koagulantu, po przekroczeniu pewnej optymalnej dawki, jest niepożądana nie tylko ze względów ekonomicznych, ale również z powodu wprowadzenia do ośrodka zanieczyszczeń wtórnych, które w niektórych sytuacjach mogą stanowić większe zagrożenie niż usuwane substancje. Przy wykorzystaniu na przykład koagulantów glinowych typowym zanieczyszczeniem jest wprowadzany glin, pozostający w układzie jako wynik hydrolizy dozowanych substancji. Jego zawartość w wodzie w procesie koagulacji może znacznie przekraczać dopuszczalne normy. Dobór koagulantu jest więc procesem wymagającym wiedzy, doświadczenia i wymaga wykonania szeregu testów, które prowadzą do

rekomendacji dawki i rodzaju koagulantu. Pomimo chemicznego podobieństwa w praktyce często stosuje się szereg odmian tego samego koagulantu różniącego się nieco budową, składem. Te drobne różnice wpływają w ogromnym stopniu na efekt koagulacji. W badaniach własnych [**publikacje: A2, A4, A5, A7, zał. 4**] określono wpływ takich parametrów jak rozmiar, masa, gęstość koagulantu na szybkość koagulacji. Stwierdzono, iż każdorazowo wraz ze wzrostem promienia koagulantu zwiększała się szybkość reakcji (k). Zgodnie z teorią Smoluchowskiego każda cząstka otoczona jest przez pewną sferę przyciągania o określonym promieniu A . Aby dwie cząstki mogły się zderzyć muszą zbliżyć się do siebie na odległość mniejszą od promienia strefy przyciągania. Promień strefy przyciągania jest równy w przybliżeniu średnicy cząstek, czyli wraz ze wzrostem średnicy cząstki powinno wzrastać prawdopodobieństwo zderzenia się cząstek. Gdy ze wzrostem rozmiaru koagulantu zwiększała się też jego masa, szybkość koagulacji wzrastała ponad dwukrotnie w stosunku do koagulantu bez zmiany masy. Symulowane zróżnicowanie gęstości (zawartości stałej masy) cząstki koagulantu i cząstki zolu wskazywały, iż cząstka koagulantu o gęstości 48-krotnie większej od gęstości cząstki zolu, (mimo dwukrotnie mniejszego rozmiaru od cząstki zolu) zapewniała najkorzystniejszy postęp koagulacji. Symulowana duża gęstość koagulantu powinna ograniczać liczbę zderzeń sprężystych, zwiększając tym samym odsetek zderzeń skutecznych stanowiących o szybkości koagulacji. Zwiększenie masy koagulantu wpływało także na sedymentację, która znacznie przyspiesza koagulację. Przyspieszenie koagulacji przez sedymentację związane jest z różnicą prędkości sedymentacji poszczególnych cząstek o różnych masach i wielkościach i zachodzi w układach polidispersyjnych.

Dawka koagulantu jest istotnym czynnikiem, który wpływa na proces koagulacji. W badaniach własnych [**publikacje: A3, A7, zał. 4**] testowano wpływ nadmiaru i niedomiaru koagulantu na proces koagulacji, stwierdzono, iż zarówno jej niedomiar jak i nadmiar może niekorzystnie wpływać na przebieg koagulacji. Każde 10% nadmiaru czy niedomiaru skutkuje 10-20 %-owym spadkiem szybkości koagulacji. Wydawałoby się, że znaczny nadmiar koagulantu powinien istotnie wpłynąć na obniżenie czasu potrzebnego do zainicjowania procesu flokulacji, zaobserwowano jednak efekt odwrotny, czyli wydłużenie czasu. Nadmiar koagulantu, w stosunku do założonego progu koagulacji, doprowadzał do przewagi cząstek o odmiennym ładunku i tworzenia się wówczas nowego układu koloidalnego. W badaniach [**publikacja: A3, zał. 4**] porównano wpływ rozmiaru koagulantu i jego nadmiaru bądź niedomiaru na szybkość flokulacji i stwierdzono, iż w przypadku koagulantu o dużym promieniu (10-krotnie większym od promienia zolu) jego nadmiar lub niedomiar w mniejszym stopniu wpływał na szybkość flokulacji niż w przypadku koagulantów o

mniejszych promieniach (2 i 5-krotnie większych od promienia zolu), gdzie znaczny niedomiar lub nadmiar koagulantu powodował wydłużenie czasu potrzebnego do zainicjowania procesu koagulacji. Należy podkreślić, że nadmiar koagulantu zawsze prowadzi do wzrostu udziału nisko efektywnego (ortokinetycznego) procesu „sweep coagulation” w koagulacji -flokulacji-sedymentacji.

Warunki prowadzenia procesu a szybkość koagulacji

Na przebieg koagulacji, jej kinetykę, wpływają także warunki prowadzenia procesu koagulacji takie jak temperatura, czas, szybkość, sposób mieszania, które ma na celu równomierne rozprowadzenie koagulantu w całej masie wody, jak i zapewnienie właściwego przebiegu kłaczkowania. W inżynierii sanitarnej cel ten osiągnąć jest poprzez zastosowanie mieszania hydraulicznego, pneumatycznego lub mechanicznego. Powszechnie wiadomo, że sposób i szybkość mieszania układu istotnie wpływa na przebieg procesu koagulacji chemicznej. Najczęściej zwiększenie szybkości mieszania, czy podwyższenie temperatury zwiększa szybkość koagulacji, co wcale nie musi przekładać się na efektywność tego procesu, bowiem skrzydełka mieszadła mogą np. „łamać” już utworzone kłaczkowania utrudniając sedymentację osadu. (Akers, Haddad, 1987). W badaniach własnych przedstawionych w **publikacjach A3, A4, A5, A7 (zał.4)**, badano wpływ prędkości początkowej cząstek zolu i prędkości początkowej cząstek koagulantu na szybkość procesu koagulacji. W praktyce zmiana prędkości początkowej dowolnej cząstki jest rezultatem zmiany temperatury bądź zmiany intensywności mieszania układu, albowiem oba te parametry zawsze powodują zmianę energii kinetycznej badanego obiektu. Każdorazowo wzrost prędkości początkowej cząstek skutkował wzrostem szybkości reakcji koagulacji zolu. Zgodnie z teorią Smoluchowskiego prawdopodobieństwo, że cząstka napotka na swojej drodze inną cząstkę, rośnie wraz ze wzrostem, wcześniej wspomnianego przesunięcia (w jednostce czasu) w ruchu Browna. Tak zdefiniowane przesunięcie musi być w praktyce bezpośrednio uzależnione od prędkości początkowej nadanej cząstce w symulacyjnym programie ZB, ZB2 i wpływać na zwiększone prawdopodobieństwo zderzenia cząstek, co znalazło potwierdzenie w uzyskanych danych symulacyjnych. Wraz ze wzrostem prędkości początkowej cząstek szybkość koagulacji wzrastała. Nie stwierdzono jednak bezpośredniego przełożenia wartości prędkości początkowej cząstek zolu na wartość stałej szybkości k , bowiem dwukrotny wzrost prędkości początkowej cząstek zolu (np. od 50 do 100) nie spowodował dwukrotnego wzrostu szybkości reakcji (k). Największy wpływ prędkości początkowej cząstek zolu na szybkość koagulacji

zaobserwowano dla ścieków o niedużym stężeniu wyjściowym i tak dla $N_0 = 200$, 3-krotny wzrost prędkości początkowej cząstek zolu powodował 2,5-krotny wzrost szybkości koagulacji skrytej. Natomiast dla ścieków o stężeniu wyjściowym $N_0 = 1200$, trzykrotny wzrost prędkości początkowej skutkowało tylko 1,5-krotnym skróceniem czasu potrzebnego do zainicjowania procesu flokulacji. Otrzymane wyniki badań wskazują, iż zwiększenie prędkości początkowej cząstek zolu (poprzez podgrzanie, intensywne mieszanie) ma istotne znaczenie w przypadku oczyszczania ścieków niskoobciążonych. Natomiast zwiększenie prędkości początkowej tylko cząstek koagulantu w niewielki sposób wpływało na kinetykę koagulacji, 6-krotne zwiększenie prędkości skutkowało zaledwie 1,4-krotnym wzrostem szybkości koagulacji. Tak, więc zwiększenie prędkości początkowej (podgrzewanie, intensywne mieszanie) cząstek koagulantu przed dodaniem do ścieków nie wpływa istotnie na szybkość koagulacji.

Możliwości praktyczne wykorzystania systemu symulacyjnego

Kontrola procesu wstępnej koagulacji-flokulacji ścieków za pomocą koagulantu nieorganicznego oraz procesów odwadniania osadów ściekowych i separacji faz w wirówkach i na prasach filtracyjnych jest ważnym elementem gwarantującym prawidłowe funkcjonowanie oczyszczalni. Odpowiednio wykalibrowany w warunkach oczyszczalni ścieków miejskich bądź przemysłowych, system ZB, ZB2 może wspomagać bieżącą korektę funkcjonowania w/w sekcji i urządzeń, co powinno obniżyć koszty zużycia reagentów i zapewnić korzystniejszy efekt, zarówno wstępnego oczyszczenia ścieków, jak i odwodnienia oraz separacji osadu ściekowego. Wprowadzenie do programu symulacyjnego określonych dziewięciu wartości parametrów każdorazowo umożliwia rozpoczęcie oznaczeń ilościowych oraz pomiarów kinetycznych. W warunkach oczyszczalni ścieków sygnały z kontrolowanych sekcji oczyszczalni mogą zostać automatycznie konwertowane na wyżej wymienione parametry systemu ZB, ZB2. W tym momencie symulacja ZB, ZB2 rozpocznie pomiar szybkości i efektywności wstępnej koagulacji ścieków, obliczając podstawowe i technologiczne stałe procesu takie jak: stała szybkości reakcji, intensywność i czas mieszania w zbiornikach, współczynnik odwodnienia osadu, czas retencji ścieków w sekcji osadu czynnego, ilość zawiesiny „wychodzącej” z układu itp. Z odpowiedniej bazy danych kalibracyjnych przy wybranym przedziale temperatur użytkownik systemu może odczytać odpowiednie dane operacyjne dla w/w sekcji oczyszczalni takie jak: czas retencji strumienia ścieków w osadniku wstępnym, ilość dozowanego koagulantu nieorganicznego, ilość

flokulantu organicznego w sekcji odwadniania osadów, objętości ścieków i osadów recykulowanych w układzie oraz wiele innych danych w zależności od stopnia nowoczesności, wyposażenia technologii użytkowanej w danej oczyszczalni ścieków. Reasumując, teoretycznie i praktycznie, istnieje możliwość „kalibracji” dostępnych parametrów programu komputerowego w celu jego adaptacji do warunków realnie występujących np. w oczyszczalni ścieków komunalnych. Symulujący system ZB czy ZB2 można także postrzegać jako autentyczny instrument naukowo-badawczy. Może on być wykorzystany w uczelniach wyższych i innych instytucjach badawczych do badań podstawowych z zakresu kinetyki procesów agregacji, flokulacji i sedymentacji. W laboratoriach ochrony środowiska, inżynierii środowiska i inżynierii sanitarnej ZB, ZB2 może okazać się instrumentem referencyjnym, weryfikującym zebrane bazy danych doświadczalnych z punktu widzenia fundamentalnych zależności i teorii.

Wnioski końcowe

1. System komputerowy ZB, ZB2, poprawnie symuluje proces koagulacji-flokulacji oraz sedymentacji hydrozoli. Większość wyników pomiarów uzyskanych przy zastosowaniu programu ZB i ZB2 pozostaje w zgodności z klasycznymi teoriami ruchu cząstek i destabilizacji układów koloidalnych. Baza danych uzyskiwanych przy użyciu programu ZB i ZB2 obarczona jest niewielkim błędem zbliżonym, a nawet mniejszym od popełnianego w badaniach laboratoryjnych, co świadczy o dużej precyzji programu.
2. Zależność kinetyczna Müllera dla zoli polidyspersyjnych zostaje zachowana, przy założeniu takiej samej masy cząstek różniących się rozmiarem ($m_c/m_s=1$). Gdy ze wzrostem promienia cząstki zwiększa się też jej masa, zależność Müllera zostaje zachowana jedynie dla cząstek nieprzekraczających 4-krotnej różnicy rozmiarów. Powyżej tych wartości szybkość koagulacji wzrasta bardziej niż wynikałoby to z zależności Müllera. Przyczyną tego zjawiska jest proces sedymentacji, gdzie istotne znaczenie posiada masa cząstki. Następuje wówczas zwiększenie liczby zderzeń związane z różnymi prędkościami sedymentacji cząstek o różnych masach oraz wielkościach, co z kolei powoduje przyśpieszenie koagulacji-flokulacji.
Zaproponowana modyfikacja równania empirycznego Müllera:

$$N_t + n_t = \frac{n_w}{1 + \frac{t}{T_{nw}}} \left[1 + \frac{\lambda}{(\lambda \cdot V_w + 1) \cdot \left(1 + \frac{t}{T_{N_0}}\right)^\lambda - 1} \right]$$

pozwoiliła na rozszerzenie stosowania tego równania do układów polidispersyjnych o różnym stężeniu cząstek dużych i małych.

3. Stopień dyspersji układu koloidalnego jest istotnym czynnikiem wpływającym na kinetykę procesu koagulacji. Wzrost stopnia dyspersji cząstek prowadzi do wzrostu współczynnika dyfuzji i skrócenia czasu destabilizacji układu koloidalnego. Wartość współczynnika dyfuzji rośnie wraz ze wzrostem symulowanej średnicy pojedynczej cząstki zawiesiny niezależnie od wartości symulowanego współczynnika opadania, który stanowi miarę trzech skumulowanych funkcji: oporu lepkości ośrodka dyspersyjnego, przedziału *Liczby Reynoldsa* determinującej ruch cząstki oraz współczynnika przemieszczania cząstki w danym ośrodku dyspersyjnym.
4. Właściwości fizyczne koagulantu takie jak rozmiar, masa, gęstość mogą istotnie wpływać na szybkość koagulacji. Wybór koagulantu o dużym rozmiarze i dużej masie może znacząco przyspieszyć proces koagulacji-flokulacji-sedymentacji podczas oczyszczania wody czy ścieków. Koagulant neutralizując ładunek elektrokinetyczny koloidów ściekowych powoduje ich destabilizację, ale jednocześnie działa jak centrum sorpcji koloidów na swej rozwiniętej powierzchni. Im większa powierzchnia i rozmiar koagulantu, tym większe jego zdolności sorpcyjne. Rozmiar cząstki koagulantu i jego masa w niewielkim stopniu wpływa na szybkość koagulacji początkowej i skrytej, natomiast wyraźny wpływ rozmiaru i masy koagulantu na zwiększenie szybkości koagulacji obserwuje się dla połowicznego czasu koagulacji. Wtedy liczba wszystkich cząstek koloidalnych w układzie zmniejsza się dwukrotnie w stosunku do wartości początkowej. Zwiększenie masy koagulantu wpływa na prędkość sedymentacji, która ma duży wpływ na szybkość całego procesu koagulacji.
5. Zarówno niedomiar, jak i nadmiar koagulantu prowadzi do obniżenia szybkości koagulacji. Jeśli koagulacja przebiega dzięki oddziaływaniu na siebie dwóch układów koloidalnych, to nadmiar koagulantu, w stosunku do założonego progu koagulacji, doprowadza do przewagi cząstek o odmiennym ładunku. Tworzy się nowy układ koloidalny. Warunkiem koniecznym wzajemnej koagulacji jest

równość lub zbliżenie do równości bezwzględnych wartości różnoimiennych ładunków obu zoli. W przypadku nadmiaru lub niedostatecznej ilości jednego z zoli, koagulacja może przebiegać tylko częściowo lub w ogóle nie dojść do skutku. Koloidy o przeciwnych ładunkach wzajemnie się przyciągają i aglomerują, a niezobojętniony ładunek pozostaje na nowo utworzonej cząstce aglomeratu.

6. Zwiększenie prędkości początkowej cząstek zolu czy też cząstek zolu i koagulantu powoduje wzrost szybkości koagulacji-flokulacji. W praktyce zmiana prędkości początkowej dowolnej cząstki jest rezultatem zmiany temperatury bądź zmiany intensywności mieszania układu, albowiem oba te parametry zawsze powodują zmianę energii kinetycznej badanego obiektu. Podniesienie temperatury koagulowanych ścieków zwiększa energię i ruchliwość cząstek, ułatwiając ich wzajemny kontakt, co przyspiesza przebieg reakcji wchodzących w skład procesu. Większy wpływ prędkości początkowej cząstek zolu na kinetykę procesu koagulacji obserwuje się w ściekach niskoobciążonych. Zwiększenie prędkości początkowej tylko cząstek koagulantu nie wpływa znacząco na szybkość koagulacji, tak więc podgrzanie bądź intensywne mieszanie koagulantu przed dodaniem do ścieków okazuje się nie w pełni uzasadnione, uzyskaną szybkością koagulacji czy wydajnością procesu.
7. Symulacyjny program komputerowy ZB i ZB2 umożliwia skuteczne badania wpływu szeregu parametrów na proces koagulacji, agregacji, flokulacji i sedymentacji zawiesiny ściekowej. Dla zolu o danych parametrach początkowych istnieje możliwość ustalenia optymalnych warunków dla przebiegu procesu koagulacji. Program ten pozostając realną alternatywą badań laboratoryjnych, może znaleźć szereg zastosowań praktycznych, np. w oczyszczalni ścieków. Po okresie regulacyjno-kalibracyjno-adaptacyjnym program taki służyć może do:
 - a) bieżącej kontroli stanu funkcjonowania oczyszczalni,
 - b) przewidywania następstw zmian parametrów ścieków dopływających,
 - c) określania (przewidywania) zmian parametrów odpływu w rezultacie zmian warunków procesu technologicznego np. w wyniku zmian temperatury,
 - d) optymalizowania warunków wstępnej koagulacji ścieków dopływających,
 - e) optymalizowania parametrów technologicznych osadników,
 - f) optymalizacji funkcjonowania urządzeń do odwadniania osadów ściekowych.

2.4 Literatura

1. Akers R.J., Haddad F.A., 1987. The effect of mixing conditions on the flocculation of water using aluminum sulfate and poly-aluminum chloride. In: *Flocculation in Biotechnology and Separation Systems*. Elsevier, 309-319.
2. Allain C., Cloitre M., Wafra M., 1995. Aggregation and Sedimentation in Colloidal Suspensions. *Physical Review Letters*, 74(8): 1478 – 1481.
3. Bhattacharjee S., Elimelech M., Borkovec M., 1998. DLVO interaction between colloidal particles: Beyond Derjaguin's Approximation. *Croatica Chemica Acta*, 71, 883-903.
4. Costello, G., Euston, S.R., 2006. A Monte Carlo simulation of the aggregation, phase-separation and gelation of model globular molecules. *J. Phys. Chem. B*. 110, 10151-10164.
5. Ehrl, L., Soos, M., Morbidelli, M., Babler, M., 2009. Dependence of initial cluster aggregation kinetics on shear rate for particles of different sizes under turbulence. *AIChE J.* 55, 3076-3087.
6. Evilevitch, A., Rescic, J. and Jonsson, B., 2002. Computer simulation of molecular exchange in colloidal system. *J Phys Chem*, 106: 11746-11757.
7. Fukasawa T., Adachi Y., 2006. Effect of floc structure on the rate of Brownian coagulation. *J. Colloid Interface Sci.*, 304, 115-118.
8. Garcia-Garcia S., Jonsson M., Wold S., 2006. Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water. *J. Colloid Interface Sci.*, 298, 694-705.
9. Garcia-Garcia S., Wold S., Jonsson M., 2007. Kinetic determination of critical coagulation concentrations for sodium- and calcium-montmorillonite colloids in NaCl and CaCl₂ aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 315, 512-519.
10. Grant, S.B., Kim J.H., Poor, C., 2001. Kinetic theories for the coagulation and sedimentation of particles. *J. Colloid Interface Sci.* 238, 238-250.
11. Habasaki, J., Ishikawa, M., 2014. Molecular dynamics study of coagulation in silica-nanocolloid-water-NaCl systems based on the atomistic model. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 24000- 24017.
12. Kallay N., Zalac S., 2001. Introduction of the Surface Complexation Model in the Theory of Colloid Stability. *Croatica Chemica Acta*, 74(3), 479-497.
13. Kowal A. L., Świdarska-Bróz M., 1998. *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa – Wrocław.
14. Kretzschmar R., Holthoff H., Sticher H., 1998. Influence of pH and Humic Acid on Coagulation Kinetics of Kaolinite: A Dynamic Light Scattering Study. *J. Colloid Interface Sci.*, 202, 95-103.
15. Lee J.W., Choi S.P., Thiruvengkatachari R., Shim W.G., Moon H., 2006. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation process for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 69, 196-203.
16. Liu L, Wu Ch., Chen Y. & Wang H. 2017 Preparation, characterization and coagulation behaviour of polyferric magnesium silicate (PFMSi) coagulant. *Water Sci. Technol.*, 75(8) 1961-1970.
17. Manamperuma L., Wei L. & Ratnaweera H. 2017. Multi-parameter based coagulant dosing control. *Water Sci. Technol.*, 75(9) 2157-2162.
18. Meakin P., Kolb T., 1983. Formation of fractal cluster and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Physical Review Letters*, 51, 1119-1122.

19. Müller, H., 1928. Zur allgemeinen teorie der raschen koagulation. *Kolloidbeihfte.* 27, 223-250.
20. Puerlas, A.M.; Fernandez-Barbero, A.; De Las Nieves F. J. *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 591.
21. Ratnaweera, H., Lei, L., Lindholm, O., 2002. Simulation program from wastewater coagulation. *Water Sci. Technol.* 46 (4-5), 27-33.
22. Schmid H., J., Tejwani S., Artelt Ch., Peukert W., 2004. Monte Carlo simulation of aggregate morphology for simultaneous coagulation and sintering. *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 613-626.
23. Smoczyński L., Muńska K. T., Kosobucka M., Pierożyński B., 2014. Phosphorus and COD removal from chemically and electrochemically coagulated wastewater. *Environment Protection Engineering*, 40, 63-73.
24. Smoczyński, L., Ratnaweera, H., Kosobucka, M., Smoczyński, M., 2014. Image analysis of sludge aggregates. *Sep. Purify. Technol.* 122, 412-420.
25. Smoluchowski, M., 1917. Versuch einer mathematischen theorie der koagulations-kinetic Kolloider Lsungen. *Z. Phys. Chem.* 92, 129-168.
26. Sonntag, H., Strenge, K., 1987. Coagulation kinetics and structure formation. Springer US: New York.
27. Sun C., Qiu J., Zhang Z., Marhaba T. F., Zhang Y., 2016. Coagulation behavior and floc characteristics of a novel composite poly-ferric aluminum chloride–polydimethyl diallylammonium chloride coagulant with different OH/(Fe³⁺ + Al³⁺) molar ratios. *Water Sci. Technol.*, 74(7), 1636-1643.
28. Teh Ch. Y., Budiman P. M., Shak K. P. Y., Wu T. Y., 2016. Recent Advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry*, 55(16), 4363-4389.
29. Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P., 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *J. Environ. Manage.* 93 (1), 154-168.
30. Witten T.A., Sander L.M., 1981. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Physical Review Letters*, 47, 1400-1403.
31. Yang G., Biswas P., 1999. Computer Simulation of the Aggregation and Sintering Restructuring of Fractal-like Clusters Containing Limited Numbers of Primary Particles. *J. Colloid Interface Science*, 211, 142-150.
32. Yang Z., Yang H., Jiang Z., Huang X., Li H., Li A., Cheng R. 2013. A new method for calculation of flocculation kinetics combining Smoluchowski model with fractal theory. *Colloid Surface A*, 423, 11-19.
33. Zangoeei H., Delnavaz M., Asadollahfardi G., 2016. Prediction of coagulation and flocculation processes using ANN models and fuzzy regression. *Water Sci. Technol.* 74(6) 1296-1311.
34. Zhang, X.Q., Santen, R.A., Jansen, A.P., 2012. Kinetic Monte Carlo modeling of silicate oligomerization and early gelation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 11969-11973.
35. Zhukov A.N., Kim L.I., Chernoberezhskii Yu.M., 2004. The Effect of Composition of Water-Ethanol Solutions on the Kinetics of Coagulation of Fused Quartz Suspensions. *Colloid Journal*, 66, 439-443.
36. Zhukov A.N., Zavarovskaya L.I., Chernoberezhskii Yu.M., 2005. The Effect of Composition of Water-Ethanol Solutions on the Kinetics of Amorphous Monodisperse Silica Suspensions. *Colloid Journal*, 67, 422-430.

3. Przedstawienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

3.1 Krótkie omówienie wyników pozostałych badań - przed uzyskaniem stopnia doktora

Działalność naukową rozpoczęłam w roku 1991 na Wydziale Rolniczym Akademii Rolniczo -Technicznej w Olsztynie (obecnie Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego). Dołączyłam do zespołu kierowanego przez Pana prof. dr hab. Lecha Smoczyńskiego zajmującego się problematyką fizyko-chemicznego oczyszczania wody i ścieków. Moje badania dotyczyły:

1. Oczyszczania ścieków rolniczo-hodowlanych [**publikacja: B9, zał. 6**], komunalnych [**publikacje: B2, B10, zał. 6**] oraz ścieków celulozowo-papierniczych [**publikacje: B8, B11, zał. 6**] za pomocą koagulacji chemicznej.
2. Zajmowałam się także badaniami dotyczącymi, struktury osadu pokoagulacyjnego [**publikacja: B12, zał.6**].

Ad.1

Koagulacja chemiczna okazała się skuteczną metodą przy oczyszczaniu ścieków rolniczo-hodowlanych. Podczas koagulacji porównano skuteczność działania PAC-u (polichlorek glinu) i dwóch powszechnie stosowanych koagulantów tj $Al_2(SO_4)_3$ i $FeCl_3$. Koagulanty glinowe okazały się dwukrotnie skuteczniejsze niż $FeCl_3$ i zapewniły 40-50%-owe usunięcie CHZT oraz całkowite usunięcie P- PO_4 i mętności z roztworu nad osadem skoagulowanych ścieków. Wytrącanie i adsorpcja fosforanów ze ścieków uzależniona była od wartości pH końcowego ścieków, utrzymanie $pH > 4,6$ zapewniło maksymalne usunięcie P- PO_4 zarówno za pomocą PAC-u jak i $Al_2(SO_4)_3$ [**publikacja: B9**]. Koagulacja chemiczna okazała się także skuteczną metodą przy oczyszczaniu ścieków komunalnych. Do koagulacji zastosowano koagulanty: PAC, AVR, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, określono warunki prowadzenia procesu, wyznaczając wartości współczynników efektywności i optymalizacji oczyszczania. Stwierdzono, że ze wzrostem obciążenia ścieków fosforanami rośnie skuteczność ich usuwania przy malejącym współczynniku Al/P. W ściekach o niskim obciążeniu fosforanami, PAC okazał się najskuteczniejszy zapewniając 95%-owe usunięcie P- PO_4 [**publikacje: B2, B10**]. Kolejną grupę ścieków do oczyszczania, których zastosowano metodę koagulacji chemicznej były ścieki celulozowo-papiernicze naturalne i modelowe. Porównano skuteczność działania PAC-u oraz AVR, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$. Wśród zastosowanych koagulantów PAC okazał się najskuteczniejszy, zapewniając 50%-owe usunięcie CHZT, 100%-owe usunięcie mętności i barwy z oczyszczanych ścieków. Zmniejszenie CHZT

koagulowanych ścieków uzależnione było od dawki koagulantu i pH końcowego, wraz z obniżeniem pH rosła skuteczność usuwania CHZT, osiągając maksimum przy pH = 4,0 - 5,5, [publikacje: B8, B11].

Ad.2

Do opisu struktury osadu pokoagulacyjnego zastosowano geometrię fraktalną. Zastosowano zaawansowaną metodę fotograficzną do pomiaru wielkości i prędkości opadania agregatów. Przy wyznaczaniu rozmiaru fraktalnego, skorzystano z prawa Stokes'a i wynikającej z niego zależności, gęstości danego obiektu od jego wymiaru. Badano kłaczkowo-agregaty ścieków komunalnych, celulozowo-papierniczych jak i modelowych uzyskanych podczas koagulacji chemicznej za pomocą takich koagulantów jak: PAC, AVR, FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃. Wszystkie otrzymane kłaczkowo-agregaty okazały się obiektami samopodobnymi, tzn. każda podjednostka danego obiektu posiadała te same cechy, co cały agregat. Wyznaczenie rozmiaru fraktalnego umożliwiło ilościowy opis struktury kłaczków agregatów tworzonych podczas procesu koagulacji. Rozmiar fraktalny agregatów ścieków komunalnych mieścił się w granicach $D = 1,71 - 1,92$ natomiast agregatów ścieków celulozowo-papierniczych w granicach $D = 1,96 - 2,00$, przy średnim współczynniku determinacji $R^2 > 0,9$. Stwierdzono, iż rozmiar fraktalny agregatów osadu pokoagulacyjnego był ściśle zależny od rodzaju, dawki koagulantu, pH roztworu, „wieku” agregatów [publikacja: B12].

3.1 Krótkie omówienie wyników pozostałych badań - po uzyskaniu stopnia doktora

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora prowadziłam (prowadzę) następującą działalność badawczą:

1. Kontynuowałam badania dotyczące procesów koagulacji chemicznej, aczkolwiek tym razem badania dotyczyły ścieków modelowych ze szczególnym naciskiem na badanie mechanizmu procesu koagulacji-flokulacji [publikacje: B4, B6, B19, B25, zał. 6].
2. Prowadziłam badania nad inną metodą oczyszczania ścieków mianowicie elektrokoagulacją [publikacje: B7, B14, B18, B20, B21, B23, zał.6].
3. Porównałam skuteczność oczyszczania ścieków metodą koagulacji chemicznej i elektrokoagulacji [publikacje: B13, B26, zał.6].
4. Kontynuowałam badania dotyczące struktury osadu pokoagulacyjnego. Zajmowałam się fraktalną charakterystyką osadu pokoagulacyjnego otrzymanego zarówno w

procesie elektrokoagulacji jak i koagulacji chemicznej, [**publikacje: B1, B3, B5, B13, zał. 6**].

5. Zajął się także badaniem kinetyki procesu koagulacji-flokulacji, (są to badania, publikacje, nieuwzględnione w osiągnięciu habilitacyjnym) [**publikacje: B15, B16, B17, B22, B24, zał. 6**].

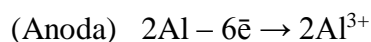
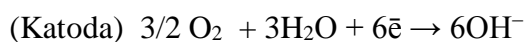
Ad.1.

Badania laboratoryjne procesu koagulacji przeprowadzono na ściekach modelowych, otrzymywanych przez rozpuszczenie odważki mleka w proszku firmy NESTLE, w roztworze wodnym wraz z dodatkiem buforu fosforanowego, stanowiącego źródło fosforu i dodatkowo ograniczającego zmiany pH. Porównano zdolność koagulacyjną PAC, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i PIX-u. Szczegółowa analiza wyników usuwania mętności, zawiesin, fosforu ogólnego i zanieczyszczeń określanych w skali ChZT pokazała, iż PAC okazał się być najskuteczniejszym ze wszystkich testowanych koagulantów. Stwierdzono, iż wyższa zdolność koagulacyjna PAC-u, może wynikać z wielokrotnie stwierdzonej obecności w tym koagulancie jonów o wartościowości wyższej niż +3, np. $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, a w szczególności stabilnego polikationu $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$. Ekstrapolacja reguły koagulacyjnej Hardy'ego i Schultza dowodzi, że nawet niewielki 0,1-procentowy dodatek powyższego polikationu Al_{13}^{7+} (z uwzględnieniem zawartości 7 jonów glinu) powinien skutkować nawet 10-krotnym wzrostem zdolności koagulacyjnej PAC-u. Stabilne polikationy Al_{13}^{7+} i inne jony glinu (+4, +5, +6) odgrywają niezwykle ważną rolę we wstępnym i zarazem najważniejszym etapie tzw. koagulacji skrytej, gdzie skutecznie i wydajnie neutralizują ujemnie naładowane zanieczyszczenia odpowiedzialne np. za ChZT, mętność i zawiesiny ściekowe [**publikacje: B4, B25**]. Dla koagulantów glinowych potwierdzono słuszność nowej koncepcji dokładnego obliczania optymalnej dawki koagulantu na podstawie równania regresji drugiego stopnia (parabola). Zastosowanie dawki koagulantu wyższej niż optymalna dawka zmniejszyło skuteczność oczyszczania ścieków. W warunkach dawki optymalnej koagulantu badano mechanizm usuwania fosforu z koagulowanych ścieków modelowych. Wartości współczynnika determinacji R^2 dla skonwertowanego równania izotermi adsorpcji Langmuira wskazały na chemiczny charakter wiązania fosforanów(V) przez koloidalne micelle $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Określono także stan równowagi i „adsorpcję maksymalną” dla badanego procesu sorpcji. [**publikacje: B6, B19**].

Ad. 2.

Metodę elektrochemicznego oczyszczania ścieków testowano na ściekach naturalnych, komunalnych, celulozowo- papierniczych jak i modelowych. W badaniach zastosowano metodę elektrokoagulacji w trybie recykulacyjnym i statycznym, używano elektrody glinowe i żelazowe. Stwierdzono, że elektrochemiczne oczyszczanie zapewnia całkowite usunięcie P-PO₄ z ścieków komunalnych, pod warunkiem, że jest stosowany odpowiedni ładunek elektryczny. Określono parametry tego procesu w warunkach różnego obciążenia fosforem. Uzyskane wyniki wskazały, iż elektrokoagulacja może być alternatywą dla innych metod oczyszczania ścieków, może być także połączona z innymi miejskimi technologiami oczyszczania ścieków [**publikacja: B14**]. W przypadku ścieków celulozowo-papierniczych zastosowanie statycznej elektrokoagulacji z użyciem elektrod glinowych do oczyszczania tego typu ścieków, umożliwiło ponad 60% obniżenie ChZT oraz prawie całkowitą eliminację barwy, mętności i zawiesin z oczyszczanych ścieków. Korzystne efekty oczyszczania ścieków metodą statyczną uzyskano przy zastosowaniu $t = 1620$ s i gęstości prądu na elektrodach $\rho_2 = 6,25$ mA/cm². [**publikacja: B18**]. Elektrochemicznemu oczyszczaniu poddano także ścieki modelowe otrzymywane przez rozpuszczenie odważki mleka w proszku firmy NESTLE w roztworze wodnym wraz z dodatkiem buforu fosforanowego [**publikacje: B7, B20, B21, B23**]. Porównano parametry oraz efekty elektrolitycznego oczyszczania ścieków w warunkach chronopotencjometrycznych (CHRP), tj. przy stałym natężeniu prądu ($I = \text{const}$), oraz chronoamperometrycznych (CHRA), tj. przy stałym napięciu ($U = \text{const}$). Elektrolizę prowadzono w układzie statycznym z użyciem elektrolizera z elektrodami glinowymi. Proces oczyszczania prowadzony zarówno metodą chronoamperometryczną, jak i chronopotencjometryczną przy odpowiednim doborze parametrów okazał się skuteczny w oczyszczaniu ścieków modelowych. Statyczna elektrokoagulacja ścieków za pomocą elektrod glinowych, prowadzona z korektą pH, umożliwiła ponad 50% obniżenie ChZT, ponad 70% usunięcie związków fosforu oraz prawie całkowitą eliminację barwy, mętności i zawiesin z oczyszczanych ścieków modelowych. Korzystne efekty oczyszczania ścieków metodą chronopotencjometryczną uzyskano już przy zastosowaniu $t = 1024$ s i natężenia prądu $I \geq 0,3$. Optymalne warunki elektrokoagulacji chronoamperometrycznej to $U = 0,98 \div 1,39$ V i $t \geq 1024$ s. Zauważono, iż w warunkach chronoamperometrycznych dla elektrod glinowych wskaźnik usunięcia fosforu określony jako liczbę mg P usuwaną z układu przez 1 C przepływającego ładunku, był 2, 3-krotnie większe aniżeli w warunkach chronopotencjometrycznych. Wskazywałoby to na przewagę CHRA nad CHRP. Najlepsze wskaźniki i efektywne usunięcia P dla tej metody uzyskano już przy napięciach mieszczących

się w przedziale 0,98÷1,12 V. Zaproponowano także następujący schemat procesów zachodzących w roztworze podczas oczyszczania ścieków metodą elektrokoagulacji za pomocą elektrod glinowych:



gdzie $x < 3$.

Ad. 3.

Na podstawie analizy takich parametrów jak CHZT, mętność i barwa porównano wyniki oczyszczania ścieków celulozowo- papierniczych metodą elektrokoagulacji i koagulacji chemicznej. Elektrokoagulacja odbywała się w systemie recyrkulacji ciągłej przy zastosowaniu elektrod glinowych, natomiast koagulację chemiczną prowadzono używając zestawu typu jar – test jako koagulant stosowano roztwór stężonego polichlorku glinu (PAC-u). Stwierdzono, że obie metody są skuteczne i mogą być stosowane przy oczyszczaniu ścieków celulozowo-papierniczych. Metodą koagulacji chemicznej osiągnięto 97 - 98%-owe usunięcie mętności i barwy oraz 50 %-owe zmniejszenie CHZT, a w przypadku elektrokoagulacji recyrkulacyjnej sięgnięto 100 %-owe usunięcie mętności i barwy oraz 60 %-owe zmniejszenie ChZT. Zużycie jonów glinu w procesie koagulacji chemicznej było jednak znacznie mniejsze niż w procesie elektrokoagulacji recyrkulacyjnej [**publikacja: B13**].

Proces koagulacji chemicznej i elektrokoagulacji zastosowano także przy oczyszczaniu ścieków miejskich. Opisano i zinterpretowano rezultaty procesów oczyszczania ścieków koagulowanych chemicznie PIX-em oraz elektrokoagulowanych recyrkulacyjnie na elektrodach glinowych. Procesy te potraktowano jako: a) etap wstępny, przed biologicznym oczyszczaniem badanych ścieków oraz b) jedyne i ostateczne oczyszczanie ścieków. Wyniki badań procesu koagulacji chemicznej oraz elektrokoagulacji badanych ścieków pokazały, że metody te zapewniają wymagany poziom usunięcia zawiesin i fosforu z oczyszczanych ścieków. Jednakże ChZT tak oczyszczonych ścieków obniżało się tylko do ok. 200 mg·dm⁻³ przy wymaganym poziomie 125 mg·dm⁻³ w odpływie z oczyszczalni. Fakt ten nie pozwala więc traktować koagulacji chemicznej lub/i elektrokoagulacji jako jedyne i ostatecznego etapu oczyszczania badanych ścieków miejskich. Stąd w dalszej części badań ścieki traktowano znacznie mniejszymi dawkami koagulantu żelazowego (PIX) i elektrokoagulantu glinowego (elektrody Al). Prowadziło to do częściowego usunięcia fosforu, zapewniając takie

obniżenie poziomu P, aby kolejny etap biologicznego oczyszczania mógł zapewnić stężenie tego biogenu w odpływie bliskie zeru. Dokonano oceny wartości aplikacyjnej uzyskanej bazy danych w świetle aktualnych norm i uwarunkowań, jak również w szerszej perspektywie zaostrożenia wymagań w zakresie stopnia oczyszczenia ścieków, szczególnie w zakresie usuwania fosforu, [**publikacja: B26**].

Ad. 4.

Ważnym elementem optymalizacji procesu oczyszczania jest charakterystyka osadu ściekowego. Rozmiar fraktalny jest istotnym kryterium oceny struktury osadu pokoagulacyjnego. Wartość rozmiaru fraktalnego jest praktycznie jedynym sposobem ilościowego opisu nieregularności lub stopnia pomarszczenia obiektu. Badano agregaty uzyskane podczas elektrochemicznego oczyszczania ścieków celulozowo papierniczych [**publikacje: B5**], które podobnie jak agregaty uzyskane podczas koagulacji chemicznej [**publikacja: B3**] wykazywały właściwości fraktalne. Rozmiar fraktalny agregatów otrzymanych podczas elektrokoagulacji w systemie recykulacyjnym mieścił się w przedziale $D = 1,30-1,72$ natomiast agregatów otrzymanych podczas elektrokoagulacji w systemie statycznym mieściły się w przedziale $D = 1,55 - 1,90$ i był uzależniony od czasu trwania elektrolizy, gęstości prądu na elektrodach oraz pH oczyszczanych ścieków. Osad pokoagulacyjny charakteryzujący się niskim rozmiarem fraktalnym ma strukturę luźną otwartą. Osad o wysokim rozmiarze fraktalnym jest zwarty, posiada lepsze wypełnienie przestrzeni osadu pokoagulacyjnego fazą stałą. Agregaty utworzone podczas koagulacji modelowej zawiesiny krzemionki o rozmiarze $D = 1,64$ zawierały około 9 razy mniej stałego SiO_2 niż agregaty o $D = 1,89$ [**publikacja: B1**]. Osad taki łatwiej się odwadnia np. przez odcisnięcie na prasie w procesie kosztownym i istotnym z technicznego punktu widzenia. Porównując skuteczność metod koagulacji chemicznej i elektrokoagulacji podczas oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych, porównano także otrzymane osady pokoagulacyjne. Kłaczki osadu pokoagulacyjnego ścieków celulozowo-papierniczych otrzymane w procesie koagulacji chemicznej za pomocą koagulantu PAC-u charakteryzowały się dużym rozmiarem fraktalnym $D = 2$, a więc struktura zwartą podatną na odwodnienie, ale niezapewniającej zdolności sorpcyjnej, natomiast kłaczki osadu powstające podczas elektrokoagulacji recykulacyjnej, w której zastosowano elektrody glinowe miały mały rozmiar fraktalny $D = 1,34$, a więc strukturę postrzępioną otwartą, słabo podatną na odwodnienie, ale zapewniającą dużą zdolność sorpcyjną. Zróżnicowanie rozmiaru fraktalnego kłaczek osadu otrzymanego w wyniku koagulacji i elektrokoagulacji wskazuje na odmienny

mechanizm agregacji, w przypadku koagulacji chemicznej agregacja zachodzi prawdopodobnie według mechanizmu zaproponowanego przez Wittena i Sandera modelu cząstka-grono, a w przypadku elektrokoagulacji bardziej prawdopodobny wydaje model opracowany przez Meakina i Kolba tzw. model grono-grono, [publikacja: B13].

Ad. 5.

Badanie kinetyki procesu koagulacji przeprowadzono na ściekach symulowanych komputerowo. Badano koagulację- flokulację skrytą, która często w ostatecznym rozrachunku decyduje o efektywności całego procesu koagulacji. Stwierdzono, iż stężenie układu koloidalnego, rozmiar cząstki koloidalnej, wielkość kłaczków sedymentującego, są istotnymi czynnikami wpływającymi na czas trwania koagulacji-flokulacji skrytej. Wzrost symulowanej prędkości cząstki powodował skrócenie czasu koagulacji-flokulacji skrytej dla każdego zolu niezależnie od jego stężenia początkowego, przy czym im większe stężenie tym krótszy czas flokulacji. Zwiększenie 10-krotne prędkości początkowej cząstki koloidalnej, powodowało 5-krotne skrócenie czasu trwania flokulacji. Dla każdego zolu można było zaobserwować istnienie pewnej optymalnej wartości prędkości początkowej V_0 cząstki, powyżej której dalsze zwiększanie V_0 nieznacznie już wpływało na skrócenie czasu koagulacji-flokulacji skrytej. Stwierdzono, że dla zolu o danych parametrach startowych istnieje możliwość ustalenia optymalnych warunków dla przebiegu procesu flokulacji skrytej [publikacja: B17].

Z punktu widzenia technologii oczyszczania ścieków szybkość opadania kłaczków osadu ściekowego jest istotnym elementem dla całokształtu technologii oczyszczalni, bowiem determinować może czas retencji ścieków w systemie, a tym samym ilość ewentualnego osadu ściekowego w odpływie. Z przeprowadzonych badań symulacyjnych stwierdzono, iż szybkość opadania agregatów – kłaczków osiąga maksimum przy określonej i matematycznie wyznaczonej wartości F , którą nazwać można optymalnym współczynnikiem opadania. Optymalna wartość F zapewniała maksimum szybkości i efektywności opadania agregatów – kłaczków w układzie. Dwukrotne zwiększenie prędkości początkowej cząstek koagulantu i dwukrotne zwiększenie stosunku masy cząstek koagulantu do masy cząstek zawiesiny prowadziło do zmniejszenia optymalnej wartości współczynnika opadania F , który determinował szybkość "wypadania" cząstek z układu. Maksimum dopasowania modelu matematycznego do uzyskanej bazy danych ($R^2 = 0,99$), dla zależności szybkości koagulacji t (t_1 i t_{50}) od współczynnika opadania F stanowił wielomian II stopnia, [publikacje: B15, B16, B22, B23].

3.3 Podsumowanie dorobku naukowego

Szczegółowy wykaz opublikowanych prac naukowych zawiera Załącznik 6.

Mój łączny dorobek naukowy obejmuje 50 pozycje w tym:

- 34 oryginalnych prac twórczych
 - 30 po uzyskaniu stopnia naukowego doktora
 - 9 publikacji wydanych w czasopismach indeksowanych w JCR i 2 publikacje konferencyjne zarejestrowane w bazie Web of Science,
- 12 komunikatów naukowych na konferencje międzynarodowe
 - 12 po uzyskaniu stopnia naukowego doktora
- 3 komunikaty na konferencje krajowe
- 1 podręcznik akademicki

Jestem recenzentem 8 artykułów naukowych dla czasopisma *Chemical Engineering Journal* - czasopisma indeksowanego w JCR, *Impact Factor* czasopisma IF=6,216 (45pkt).

3.5 Wskaźniki dokonań naukowych, zestawienie dorobku naukowego

- Suma punktów za publikacje, według komunikatu MNiSW⁽²⁾ z dnia 31 grudnia 2016 wynosi: **449** (443 po uzyskaniu stopnia naukowego doktora).
- Sumaryczny *Impact Factor* publikacji naukowych według listy JCR z roku opublikowania wynosi IF=**12,361** (12,361 po uzyskaniu stopnia naukowego doktora).
- Sumaryczny *Impact Factor* publikacji naukowych według listy z roku 2016 wynosi: IF=**20,413** (20,413 po uzyskaniu stopnia naukowego doktora).
- Indeks Hircha opublikowanych prac (na dzień 08.05.2018) wg bazy Web of Science wynosi: **4**.
- Liczba cytowań publikacji (na dzień 04.05.2018) wg bazy Web of Science wynosi: **49** (bez autocytowań 36).
- Liczba cytowań publikacji (na dzień 01.05.2018) wg bazy Google Scholar wynosi: **84**.

Tabela 1. Zestawienie dorobku naukowego według oceny punktowej wykazu czasopism naukowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz wskaźnika Impact Factor (IF)

Wyszczególnienie	Język publikacji	Liczba prac	Punkty wg MNiSW ⁽²⁾	IF ⁽¹⁾	IF ⁽²⁾
Acta Scientiarum Polonorum	P	1	10		
Acta Academiae Agriculturae	P	1	*		
Canadian Journal of Chemical Engineering	A	1	25	1,313	(1,356)
Chemical Engineering Journal	A	1	45	2,816	(6,216)
Ecological Chemistry and Engineering A	A	4	44		
Ecological Chemistry and Engineering S	A	2	30	0,552	(1,434)
Ecological Chemistry and Engineering S	A	1	15	0,717	(0,717)
Environment Protection Engineering	A	2	30		(1,028)
Journal of Colloid and Interface Science	A	1	30	1,864	(3,988)
Journal of Environmental Sciences	A	1	30	2,937	(2,937)
Ochrona Środowiska	P	1	15		(0,630)
Polish Journal of Natural Science	A	3	42		
Pollutants in Environment	A	2	*		
Proceedings of ECOpole	A	9	93		
Substancje Toksyczne w Środowisku	P	1	*		
Water Environment Research	A	1	20	0,965	(0,910)
Water Science and Technology	A	1	20	1,197	(1,197)
Zeszyty naukowe AR Wrocław	P	1	*		
Komunikaty konferencyjne	P/A	15			
Podręcznik akademicki	P	1			
RAZEM		50	449	12,361	(20,413)

Punkty MNiSW⁽²⁾ – zgodnie z komunikatem z dnia 09.12.2016 w sprawie wykazu czasopism wraz z liczbą punktów przyznanych za publikacje w tych czasopismach

*- Brak informacji o punktacji ministerialnej dla czasopisma

IF⁽¹⁾- zgodny z rokiem opublikowania

IF⁽²⁾- zgodny z danymi z 2016r

Regina Wardzyńska