

KAROLINA MIELCZAREK¹, JOLANTA BOHDZIEWICZ², ANNA KWARCIAK-KOZŁOWSKA¹

¹Institut Inżynierii Środowiska, Zakład Biologii i Biotechnologii
Politechnika Częstochowska

²Institut Inżynierii Wody i Ścieków, Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych
Politechnika Śląska

OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW KOKSOWNICZYCH Z ZASTOSOWANIEM PROCESU KOAGULACJI*

Streszczenie. W artykule omówiono badania określenia efektywności oczyszczania ścieków koksowniczych w procesie koagulacji. Przebadano cztery rodzaje koagulantów żelazowych produkowanych przez Zakład „Kemipol” o wspólnej nazwie PIX. Były to: PIX-112, PIX-113, PIX-122, PIX-123. Zakres badań obejmował dobór najkorzystniejszego koagulantu, ustalenie jego dawki oraz wybór optymalnego pH. Z uwagi na zbyt niski stopień oczyszczania przedmiotowych wód poprocesowych, uniemożliwiający ich odprowadzenie do zbiornika wodnego lub kanalizacji, poddano je doczyszczeniu w procesie odwróconej osmozy. Efektywność procesu oczyszczania fizyko-chemicznego ścieków koksowniczych określono na podstawie zmian wartości następujących wskaźników zanieczyszczeń: chemicznego zapotrzebowania tlenu oraz zawartości węgla organicznego i ogólnego.

Słowa kluczowe: ścieki koksownicze, koagulacja objętościowa, koagulanty – PIX, odwrócona osmoza

Wstęp

Mimo ograniczonych w Polsce zasobów gazu i ropy naftowej podstawowym surowcem energetycznym jest nadal węgiel kamienny, wykorzystywany m.in. do produkcji paliw koksowniczych w procesie pirolizy. Wiadomo jednak, że zakłady koksownicze niekorzystnie oddziałują na środowisko naturalne, m.in. z uwagi na generowanie trudno biodegradowalnych (BZT₅/ChZT < 0,02) poprocesowych wód koksowniczych obciążonych znacznym ładunkiem substancji toksycznych. W ich skład wchodzi m.in.: WWA, związki heterocykliczne, oleje, smoły oraz substancje o charakterze nieorganicznym, tj.:

*Badania prowadzono w ramach projektu badawczego 5587/B/T02/2010/38.

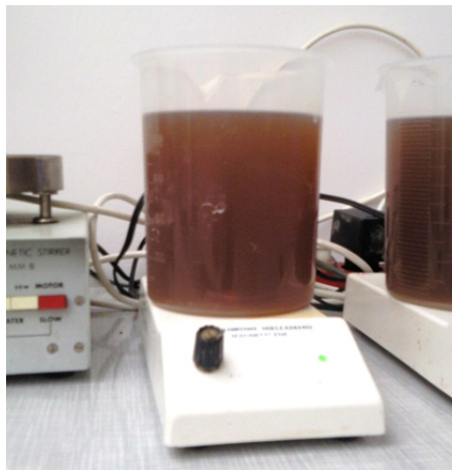
cyjanki, siarczki, siarczany, tiosiarczany, amoniak, a także metale ciężkie. Ze względu na ich dużą szkodliwość wody poprocesowe przed odprowadzeniem do odbiornika naturalnego powinny być poddawane procesowi oczyszczania. W zależności od rodzaju zanieczyszczeń w ściekach metody ich oczyszczania powinny być tak dobrane, aby przy jak najniższym nakładzie kosztów uzyskać jak najwyższy stopień usunięcia ładunku zanieczyszczeń. Z uwagi na złożony skład przemysłowych strumieni odpadowych do ich oczyszczania stosuje się najczęściej układy zintegrowane, obejmujące odpowiednie procesy jednostkowe.

Wśród metod fizyczno-chemicznych stosowanych w technologii oczyszczania ścieków obciążonych zanieczyszczeniami występującymi w postaci koloidów i drobnej zawiesiny bardzo często stosowany jest proces koagulacji. Jak wykazały wcześniejsze badania, jednostkowe procesy osadzania lub klasycznej filtracji nie zapewniają w tych strumieniach odpadowych zadowalającego efektu oczyszczania (AL-MALACK i IN. 1999).

Ścieki koksownicze z uwagi na złożony skład oraz toksyczny charakter zanieczyszczeń wymagają indywidualnego podejścia w zaproponowaniu technologii oczyszczania, a stosowana obecnie najczęściej metoda osadu czynnego jest często nieefektywna. Dlatego proponuje się do oczyszczania tych ścieków zastosowanie m.in. jednostkowego procesu koagulacji bądź zintegrowanie go z procesem filtracji (KOZIOROWSKI 1980).

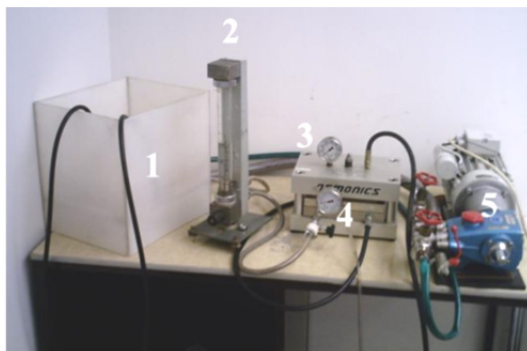
Aparatura

Proces koagulacji objętościowej prowadzono w teście naczyniowym z zastosowaniem pięciu reaktorów o pojemności $0,5 \text{ dm}^3$, których zawartość mieszana była przy pomocy mieszadeł magnetycznych (rys. 1).



Rys. 1. Aparatura do prowadzenia koagulacji objętościowej ścieków koksowniczych
Fig. 1. Apparatus for applied volumetric coagulation for coke-making wastewater

W procesie doczyszczania ścieków koksowniczych metodą wysokociśnieniowej filtracji zastosowano układ aparaturowy wyposażony w płytowo-ramowy moduł membranowy typu SEPA CF-NP amerykańskiej firmy Osmonics, zbiornik ścieków poddawanych oczyszczaniu o pojemności 8 dm³ z chłodnicą, rotametr, pompę wysokociśnieniową oraz manometry i zawory (rys. 2).



Rys. 2. Aparatura do prowadzenia wysokociśnieniowej filtracji membranowej ścieków koksowniczych: 1 – zbiornik, 2 – rotametr, 3 – moduł membranowy, 4 – manometr, 5 – pompa wysokociśnieniowa

Fig. 2. Apparatus for applied high pressure filtration membrane process for coke making wastewater: 1 – tank, 2 – rotameter, 3 – module membrane, 4 – manometer, 5 – high pressure pump

Substrat badań

Oczyszczane ścieki koksownicze pochodziły z Zakładu Koksowniczego „Koksownia Częstochowa Nowa” Sp. z o.o. w Częstochowie. Wstępnie podczyszczono je mechanicznie, dzięki czemu usunięto z nich smoły, oleje i zanieczyszczenia stałe, a następnie poddano je desorpcji gazowej w celu usunięcia amoniaku. W tabeli 1 zestawiono wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki koksownicze po ich wstępnym podczyszczeniu.

Metodyka badań

Procesowi koagulacji poddawano ścieki surowe, a następnie ścieki, dla których przeprowadzono korektę pH do wartości 5 oraz 9. Zmiany pH dokonywano odpowiednio 30% obj. roztworami HCl oraz NaOH. Zastosowano cztery koagulanty żelazowe, którymi były wodne roztwory siarczynu żelaza (III) o nazwie handlowej PIX (PIX 112, PIX 113, PIX 122, PIX 123), dozowane do ścieków w dawkach 200 mg/dm³, 400 mg/dm³, 600 mg/dm³, 800 mg/dm³, 1000 mg/dm³. Mieszanie ścieków z koagulantem

Tabela 1. Charakterystyka ścieków koksowniczych poddawanych oczyszczaniu
 Table 1. Coking industry wastewater characteristics after preliminary treatment from Coking Industry "Coking plant New Czestochowa" Ltd.

Wskaźniki zanieczyszczeń	Jednostka	Wartość	Wskaźniki zanieczyszczeń ścieków odprowadzonych do odbiornika (Dz. U. 2009, Nr 27, poz. 169)
ChZT	mg O ₂ na 1 dm ³	4 102	125
Azot całkowity	mg N na 1 dm ³	2 042	30
Azot amonowy	mg NH ₄ ⁺ na 1 dm ³	408	10
OW	mg C na 1 dm ³	1 207,8	–
OWO	mg C na 1 dm ³	1 182,5	30
Fenol	mg/dm ³	530	0,1
Cyjanki	mg/dm ³	11,9	0,1
pH	–	8,52	6,5-9

prowadzono w dwóch etapach. Mieszanie szybkie, trwające 1 minutę, miało wymieszać całą objętość ścieków wraz z dodanym koagulantem, wolne zaś, prowadzone przez 30 minut, zapewniało powstawanie kłaczków, które w dalszej kolejności tworzyły większe aglomeraty. Następnie zawartość reaktorów poddawano procesowi sedymentacji w ciągu 30 minut. Ponieważ oczyszczone w procesie koagulacji ścieki koksownicze nie mogły być odprowadzone do odbiornika naturalnego z uwagi na zbyt duże wartości oznaczanych wskaźników zanieczyszczeń, dodatkowo poddano je doczyszczaniu metodą odwróconej osmozy ($\Delta P = 2$ MPa, $u = 2$ m/s). Proces prowadzono z zastosowaniem polimerowej membrany komercyjnej firmy Osmonics. Jej charakterystykę podaną przez producenta zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka membrany osmotycznej stosowanej w procesie doczyszczania ścieków koksowniczych [<http://www.lenntech.com>]

Table 2. Characteristics of reverse osmosis membrane used in coke wastewater treatment [<http://www.lenntech.com>]

Rodzaj membrany	Polimer	Współczynnik retencji (R%)	pH	J _v /psi	Ciśnienie (bar)	Cl ppm	Temperatura (°C)
ADF	poliamid (PA)	99,5	4-11	15/800	54	1000	50

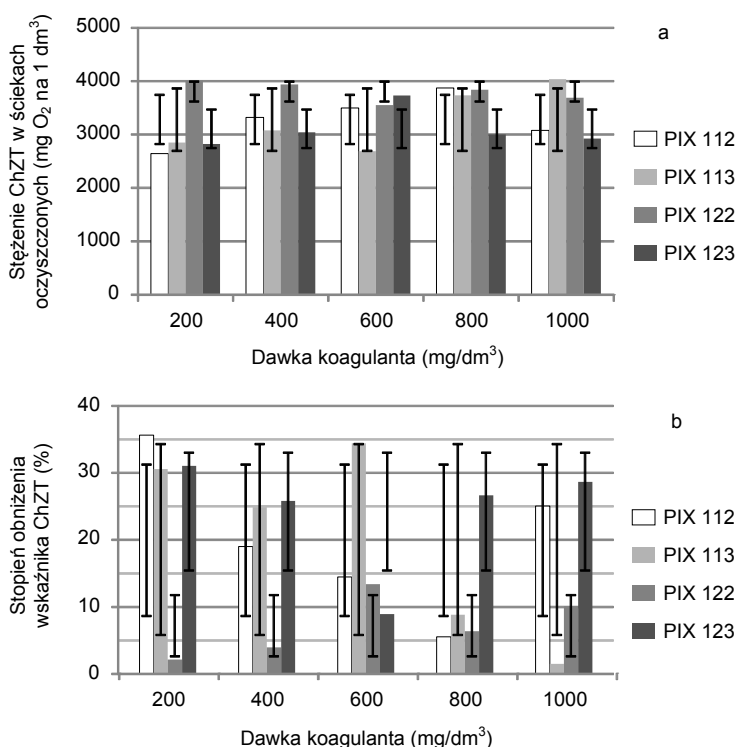
Stopień usunięcia zanieczyszczeń z doczyszczanych poprocesowych wód koksowniczych oceniano na podstawie zmiany wartości wskaźników zanieczyszczeń, takich jak w procesie koagulacji.

Oznaczenia ChZT wykonywano metodą testową na spektrofotometrze HACH DR 4000. W pomiarze pH metodą elektrometryczną wykorzystano pH-metr Cole – Palmer Instrument Company Model #59002 – 00.

Oznaczenia wskaźników OWO, OW oraz azotu całkowitego wykonano metodą wysokotemperaturowego katalicznego utleniania chromatografem gazowym Multi N/C 2100.

Wyniki i dyskusja

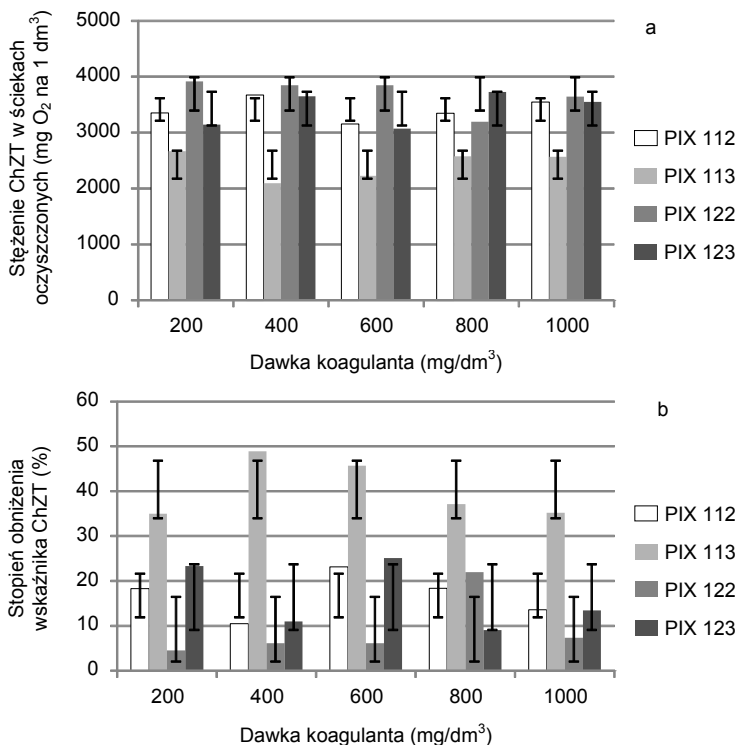
Z przebadanych rodzajów koagulantów i stosowanych wielkości ich dawek, zmieniających się od 200 do 1000 mg/dm³, w ściekach koksowniczych o pH równym 5 najmniejszą wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu w wypadku ścieków oczyszczonych odnotowano dla koagulantu PIX-112, o dawce równej 200 mg/dm³, oraz dla PIX-113, w ilości 600 mg/dm³ (rys. 3). Wynosiły one odpowiednio 2640,7 mg O₂ na 1 dm³ i 2690,1 mg O₂ na 1 dm³ i były o 66,6% i 65,4% większe w porównaniu z koagulantem PIX-113 (1000 mg/dm³; ChZT – 4039,8 mg O₂ na 1 dm³).



Rys. 3. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na efektywność oczyszczenia ścieków koksowniczych o pH = 5; a) ChZT ścieków oczyszczonych, b) stopień obniżenia wskaźnika ChZT

Fig. 3. Effect of coagulant type and dose on the efficiency treatment of coke plant wastewater for pH = 5; a) COD treatment wastewater, b) degree of decrease of COD

Podwyższenie zasadowości surowych poprocesowych wód koksowniczych poddanych procesowi koagulacji do wartości $\text{pH} = 9$ skutkowało uzyskaniem najlepszych efektów oczyszczania (rys. 4).



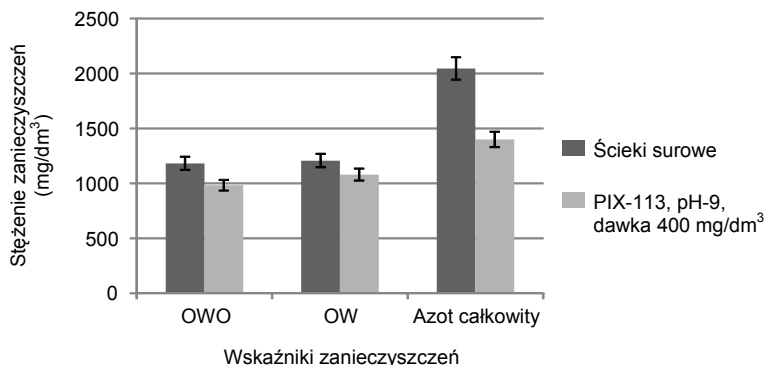
Rys. 4. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na efektywność oczyszczenia ścieków koksowniczych o $\text{pH} = 9$; a) ChZT ścieków oczyszczonych, b) stopień obniżenia wskaźnika ChZT

Fig. 4. Effect of coagulant type and dose on the efficiency treatment of coke plant wastewater for $\text{pH} = 9$; a) COD treatment wastewater, b) degree of decrease of COD

Najmniejszą wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu dla ścieków oczyszczanych o tej wartości pH odnotowano dla koagulantu PIX-113 o dawce równej 400 mg/dm^3 . Wynosiła ona $2097,1 \text{ mg O}_2$ na 1 dm^3 i była to najmniejsza wartość stężenia ChZT dla wszystkich przebadanych dawek oraz rodzajów koagulantów: była o 52% wyższa w porównaniu z koagulantem PIX-113 ($\text{pH} = 5$; 1000 mg/dm^3).

Ścieki oczyszczane w tych warunkach charakteryzowały również najmniejsze wartości pozostałych wskaźników (rys. 5). I tak OWO kształtował się na poziomie $983,2 \text{ mg/dm}^3$, OW wyniósł 1080 mg/dm^3 , a stężenie azotu całkowitego 1400 mg/dm^3 .

Wymienione wartości były jednak zbyt duże w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi, w związku z czym ścieki przed odprowadzeniem do zbiornika naturalnego

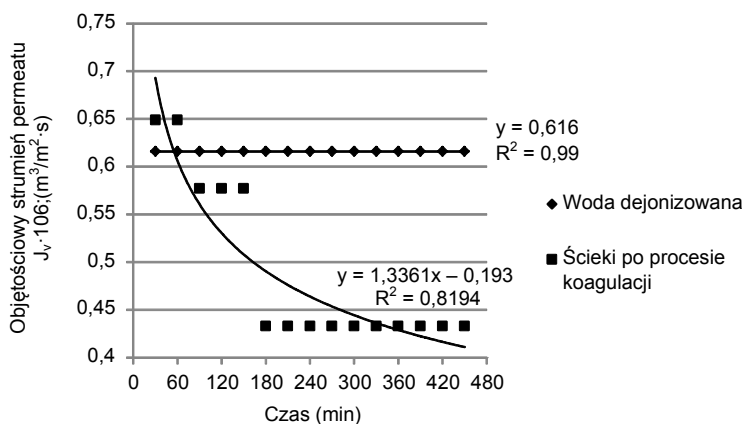


Rys. 5. Zmiana wartości OWO, OW i azotu całkowitego dla najkorzystniejszego koagulantu PIX-113, pH = 9

Fig. 5. Change of value TOC, TC and TN in the relationship of dose and value pH for the best coagulant PIX-113, pH = 9

powinny być dodatkowo oczyszczone. Doczyszczanie ścieków koksowniczych po ich wstępnym oczyszczeniu metodą koagulacji (dla najkorzystniejszego koagulantu, jego dawki i pH środowiska) prowadzono w procesie odwróconej osmozy membraną osmotyczną ADF amerykańskiej firmy Osmonics.

Na rysunku 6 przedstawiono zależności zmiany objętościowego strumienia permeatu i wody dejonizowanej od czasu prowadzenia wysokociśnieniowej filtracji membranowej. Stabilizację strumienia permeatu uzyskano po 180 minutach ($0,4329 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$). Jej wydajność w tym czasie zmalała o 70,3%.



Rys. 6. Zależność doświadczalnego chwilowego strumienia wody dejonizowanej i permeatu od czasu prowadzenia procesu odwróconej osmozy oczyszczania ścieków koksowniczych

Fig. 6. Dependence of the experimental volumetric flux of de-ionized water and permeate from the time of reverse osmosis of coke water purification

W tabeli 3 przedstawiono porównanie wskaźników zanieczyszczeń ścieków oczyszczonych w układzie zintegrowanym koagulacja – odwrócona osmoza. Stwierdzono, że ścieki doczyszczane w procesie odwróconej osmozy nadal nie spełniały norm jakościowych prezentowanych w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, z uwagi na przekroczoną wartość stężenia azotu całkowitego. Stwierdzono ponad dwukrotne przekroczenie dopuszczalnego stężenia azotu amonowego, w związku z czym przed odprowadzeniem do odbiornika naturalnego ścieki powinny być dodatkowo poddane procesowi desorpcji gazowej, mogą też być wykorzystane jako woda techniczna do gaszenia koksu wielkopiecowego.

Tabela 3. Efektywność oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym koagulacja – odwrócona osmoza

Table 3. The efficiency of cleaning in integrated system coagulation – reverse osmosis of coke-making wastewater

Wskaźnik	Jednostka	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone			
			proces koagulacji: PIX-113, pH = 9, 400 mg/dm ³		RO	
			wartość	R (%)	wartość	R (%)
ChZT	mg O ₂ na 1 dm ³	4 102	2 097,1	48,9	113,8	97,2
OW	mg C na 1 dm ³	1 207,8	1 080	10,6	33,2	97,3
OWO	mg C na 1 dm ³	1 182,5	983,2	16,8	20,9	98,2
Azot amonowy	mg NH ₄ ⁺ na 1 dm ³	408	285,6	30	20,8	94,9
Azot całkowity	mg N na 1 dm ³	2 042	1 400	45,9	39,3	98,1
Fenol	mg/dm ³	530	408,1	23	0	100
Cyjanki	mg/dm ³	11,9	9,80	17,6	0	100

Wnioski

1. Zastosowanie procesu koagulacji do oczyszczania ścieków koksowniczych nie zapewniło odpowiedniego stopnia ich oczyszczenia, w związku z czym nie mogły być one odprowadzane do odbiornika naturalnego ani nie mogły być zawrócone do cyklu technologicznego produkcji koksu jako woda techniczna.

2. Z przebadanych koagulantów do oczyszczania ścieków koksowniczych najkorzystniejszy okazał się PIX-113 przy dawce 400 mg/dm³ i pH ścieków wynoszącym 9. Koksownicze wody poprocesowe oczyszczone w tych warunkach charakteryzowały się następującymi wartościami wskaźników zanieczyszczeń: ChZT – 2097,1 mg/dm³, N-NH₄⁺ – 285,6 mg/dm³, OWO – 983,2 mg/dm³, OW – 1080 mg/dm³.

3. Ścieki doczyszczane w procesie odwróconej osmozy charakteryzowały się zbyt wysokim stężeniem azotu amonowego, kształtującym się na poziomie 20,8 mg NH₄⁺ na

1 dm³. Przed ich odprowadzeniem do odbiornika naturalnego powinny być poddane procesowi desorpcji gazowej, mogą też być wykorzystane jako woda techniczna, np. do gaszenia koksu.

Literatura

- AL-MALACK M.H., ABUZOID NABIL S., EL-MUBARAK A.H., 1999. Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory. *Wat. Res.* 33. 2: 521-529.
- KOZIOROWSKI B., 1980, Oczyszczanie ścieków przemysłowych. WN-T, Warszawa 130-158, 533-544.
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z 28 stycznia 2009 roku, zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. 2009. *Dz. U.* Nr 27, poz. 169.

COKE WASTEWATER TREATMENT WITH THE APPLICATION OF COAGULATION

Summary. The article discusses the study, whose aim was to determine the efficiency of coke wastewater treatment in the process of coagulation. In the process of coagulation volume was tested of four kinds of coagulants, which came from the plant “Kemipol” with a common name PIX: PIX-112 PIX-123, PIX and PIX-122-113. The scope of the investigation included the selection of the most suitable coagulant, as well as the dosage and choice of optimal pH. Taking into consideration the fact of a too low degree of the water purification preventing it from a discharge into either water reservoir or sewage system, the water had to be subjected to the process of reverse osmosis to obtain proper purification degree/effect. Efficiency of physical-chemical treatment of coke plant wastewater was determined based on changes in indicators of pollution: chemical oxygen demand and organic carbon content and overall.

Key words: coke wastewater, volumetric coagulation, COD, coagulants – PIX, reverse osmosis

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Karolina Mielczarek, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Biologii i Biotechnologii, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60 a, 42-200 Częstochowa, Poland, e-mail: kmielczarek@is.pcz.czest.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

11.05.2011

Do cytowania – For citation:

*Mielczarek K., Bohdziewicz J., Kwarciak-Kozłowska A., 2011. Oczyszczanie ścieków koksowniczych z zastosowaniem procesu koagulacji. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #40.*