ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 95 Inżynieria Sanitarna z.5 1963

STEFAN MAGOSZ, KRYSTYNA KOWALSKA

BADANIA NAD USUWANIEM SMÓŁ ZE ŚCIEKÓW KOKSOWNICZYCH

1. Wstęp

W procesach termicznej przeróbki paliw stałych powstają duże ilości ścieków poprodukcyjnych - określanych zwykle jako ścieki fenolowe. Zasadniczym zanieczyszczeniem tych ścieków jest niewątpliwie fenol i jego homologi. W odróżnieniu od tych i wielu innych substancji towarzyszących, które występują w postaci rozpuszczonej, ścieki te zawierają bardzo często jeszcze domieszkę substancji nierozpuszczonych, a mianowicie smoły i oleje. Ponieważ smoła jest cennym produktem zakładów koksowniczych, proces technologiczny przewiduje kilka urządzeń służących do odzysku smoły z gazu koksowniczego i wody amoniakalnej. Do ścieków przechodzą więc już tylko szczątkowe ilości smół. Zasadniczy strumień ścieków, tj. woda amoniakalna po urządzeniach do odzysku amoniaku zawiera tylko niewielkie ilości smół rzędu kilku do kilkunastu mg/l. Jeśli zakład posiada odfenolownie, ścieki te praktycznie smół nie zawierają. Nie uwzględniając odpływów awaryjnych, główne ilości smół z zakładów koksowniczych odpływają wraz ze ściekami z chłodników końcowych. Mimo, iż są to najczęściej odpływy okresowe, mają one jednak bardzo znaczny wpływ na ścieki ogólnozakładowe.

Przeprowadzając analizy ścieków kilku zakładów koksowniczych, stwierdzono smoły w ilościach od kilkunastu do około 700 mg/l, a w zakładach przerabiających smoły na miejscu, ścieki wykazywały przeszło 1.300 mg/l smół.

Zanieczyszczenia te wywierają szczególnie szkodliwy wpływ na odbiorniki ścieków. Posiadają bowiem właściwości wytwarzania błony na powierzchni wody i tym samym utrudniają lub uniemożliwiają proces natlenienia wody. Z drugiej strony część smół opada na dno i wpływa ujemnie na normalne procesy rozkładu osadów dennych. Ponadto smoły wykazują działanie toksyczne w odniesieniu do flory i fauny odbior-

nika. Według danych literaturowych [2] już zawartość 4 mg/l smół w wodzie odbiornika działa toksycznie na ryby. Należyta ochrona wód powierzchniowych wymaga więc w wysokim stopniu usuwania smół ze ścieków.

Ponieważ omawiane ścieki powstają w czasie kondensacji szczątkowych zawartości smół w gazie, a wzajemna rozpuszczalność smół i wody jest ograniczona, w ściekach powstają heterogenne układy "ciecz - ciecz" o wysokim stopniu dyspersji. W tych warunkach rozdział zanieczyszczeń metodami bezpośrednimi nie daje żądanych efektów. Dopiero obniżenie stopnia dyspersji prowadzi do powstania makrofazy, która może być usunięta na podstawie różnicy ciężarów gatunkowych. Metody obniżenia stopnia dyspersji tego rodzaju zanieczyszczeń obejmują najczęściej koalescencję. Proces ten, polegający na ścisłym kontakcie emulsji z wybranym materiałem kontaktowym, jest tylko w nieznacznym stopniu przebadany. Szczególnie odnośnie rodzaju i uziarnienia materiału kontaktowego oraz szybkości przepływu ścieków - brak jest danych.

W pracy niniejszej przedstawiono próby zastosowania koalescencji na złożach z koksu i wiór żelaznych z różnymi prędkościami oraz wstępnym osadzaniem.

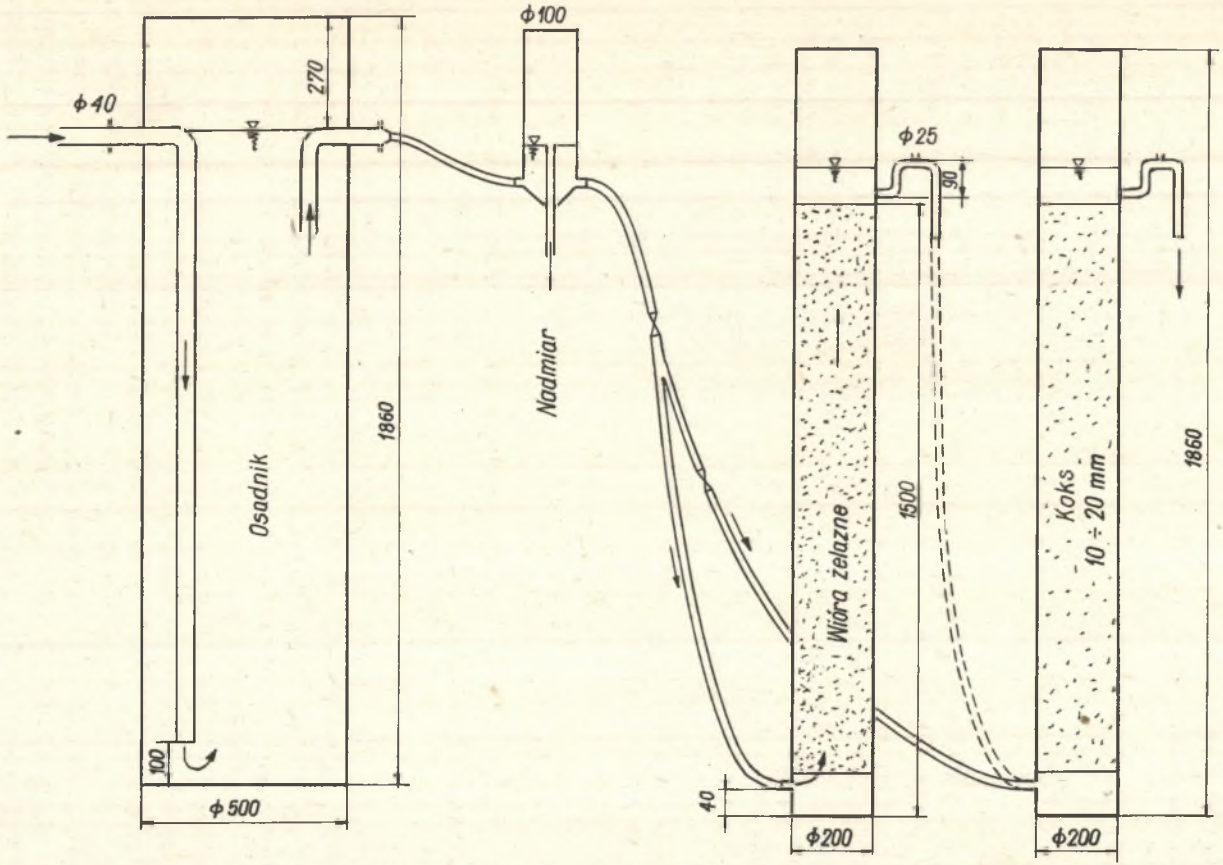
2. Część doświadczalna

2.1. Aparatura pomiarowa

Przy określaniu kinetyki opadania posługiwano się wyłącznie lejami Imhoffa. Stosowane niekiedy do oznaczania objętości zanieczyszczeń unoszących się ku górze tzw. cylindry Łysenki okazały się nieprzydatne ze względu na ułatwione zwilżanie szkła przez smoły.

Badania nad koalescencją smół prowadzono w warunkach laboratoryjnych i terenowych. Próby laboratoryjne przeprowadzono na dwóch filtrach z rur szklanych o Ø 12 cm i długości ponad 100 cm, z których jeden wypełniony został wiórami żelaznymi, a drugi koksem o uziarnieniu 5-10 mm. Wysokość napełnienia w obu filtrach wynosiła 100 cm [3]. Złoża zasilano równolegle z jednej butli z dolnym odpływem.

Prowadzenie doświadczeń w warunkach laboratoryjnych miało jednak kilka ujemnych stron - (przywóz dużych ilości



Rys.1. Schemat urządzenia stosowanego do badań nad usuwaniem smoły ze ścieków

ścieków, okresowe prowadzenie prób, zmiany zawartości smół w ściekach), które mogły wpłynąć na uzyskane wyniki. Wydawało się, że prowadzenie prób w procesie ciągłym było tu szczególnie uzasadnione.

Zainstalowano więc na terenie Zakładów Koksowniczych "Zdzieszowice" urządzenie, którego schemat przedstawiono na rys.1. Obejmuje on zasadniczo dwa procesy: wstępne osadzanie oraz koalescencję na filtrach kontaktowych. Pierwotnie stosowano takie same filtry jak w warunkach laboratoryjnych. Ze względu na zbyt małe wydajności, zastosowano jednak złoża większe. Zostały one wykonane z rur stalowych o średnicy 200 mm i wysokości 1680 mm, co umożliwiło zwiększenie wysokości wypełnienia do 1500 mm i frakcji uziarnienia koksu do 10-20 mm. Urządzenie działało w sposób ciągły przez 37 dni. Zasilanie odbywało się ze zbiornika wody amoniakalnej, skąd ścieki pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego wpływały do osadnika. Czas zatrzymywania ścieków w osadniku ustalono na 3 godziny. Wyciek z osadnika przepływał przez naczynie wyrównawcze, pozwalające na odrzucenie nadmiernej ilości ścieków (różne wydajności filtrów), a następnie przez złoża koalescencyjne. Ponieważ złoża były połączone wężami gumowymi, istniała możliwość uruchomienia przepływów równoległych i szeregowych.

2.2. Metodyka badań

Ogólnie stosowana wagowa metoda oznaczania smół jest bardzo pracochłonna i stąd nie nadaje się do kontroli procesu ciągłego. Na wstępie przebadano więc metodę kolorymetryczną [1] opartą na porównywaniu intensywności zabarwienia benzenowych roztworów smół ze skalą wzorców przygotowanych metodą wagową ze smół znajdujących się w badanych ściekach.

Ponieważ odchylenia między obiema metodami nie przekraczały 5% we wszystkich oznaczeniach, stosowano wyłącznie metodę kolorymetryczną.

Pierwsze próby laboratoryjne obejmowały ustalenie kinetyki osadzania i wznoszenia smół. W tym celu do szeregu lejów Imhoffa wlano dobrze wymieszane ścieki i pozostawiono do osadzania na 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, 6 i 8 godz. Po danym czasie zlewarowano z warstwy środkowej po 200 ml do oznaczania smół pozostałych. Dla niektórych prób oznaczono również ilość smół opadniętych. Ponieważ część smół wypływała również na powierzchnię, różnicę między całkowitą ilością smół przed odstawaniem oraz sumą ilości smół zawieszonych i pozostałych - określono jako smoły wznoszone.

Próby dalszego usunięcia smół przeprowadzono na wyżej opisanych filtrach laboratoryjnych. Po wstępnym osadzaniu ścieki przepuszczono z dołu do góry przez filtry. Stosowano prędkości przepływu 0,5, 1,0, 1,8 i 2,5 m/h. Po ustaleniu się danych prędkości, pobrano próbki ścieków z dopływu i po odpowiednim czasie - z odpływu obu filtrów do oznaczenia zawartości smół.

Podobnie przeprowadzono próby w terenie na urządzeniu o działaniu ciągłym. Stosowano prędkości już tylko do 1,5 m/h. Każdorazowo określono ilość smół w ściekach surowych - po osadniku i po filtrach koalescencyjnych.

2.3. Omówienie wyników

Wyniki wyżej podanych badań zestawiono w tabl.1-5. Próby ustalenia kinetyki osadzania potwierdziły możliwość znacznego obniżenia ilości smół w ściekach (tab.1). Stwierdzono, że zarówno stopień usunięcia jak i końcowa ilość smół zależą bardzo wyraźnie od początkowej ich zawartości. Optymalny czas odstawania wahał się w granicach 1,5-3 godzin. Szczątkowe zawartości smół po 3-godzinnym odstawaniu wynosiły jeszcze od 10,7 do 193 mg/l, co odpowiada 59-97% usunięcia. Najwyższa ilość smół pozostałych przypada na maksymalną ilość smół w ściekach surowych. Późniejsze próby terenowe (tab.5) z ciągłym zasilaniem modelu osadnika wykazały mniejszy zakres wahań w ilości smół pozostałych. Z początkowych zawartości dochodzących do 397 mg/l po 3-godzinnym osadzaniu w ściekach pozostało 34-100 mg/l. Wyniki te potwierdzają konieczność zastosowania innych metod dla dalszego obniżenia ilości smół.

W tabl.2 podano objętości opadających smół. Wyniki wahają się od 0-1,0% objętości ścieków. Poszczególne próbki równoległe różnią się jednak dość znacznie. Wynika to stąd, że mimo ciągłego mieszania, nie można pobrać identycznie tej samej próbki. W czasie obserwacji stwierdzono jednak, że część smół unosi się wyraźnie ku górze. Tam następuje łączenie się smół w większe skupienia i powolny proces wtórnego opadania. W tabl.3 przedstawiono ilościowe wyniki podziału smół w czasie odstawania. Stwierdzono, że zasadnicze ilości smół (średnio ok.70%) opada w optymalnym czasie. Znacznie mniej, a mianowicie 5-14% ulega w tym samym czasie wznoszeniu na powierzchnię. Ilości te są jednak wystarczające do wytworzenia jednolitej błony pływającej.

Tabela 1

Zestawienie wyników
prób laboratoryjnych osadzania smół ze ścieków koksochemicznych

Lp.	Czas odstawania	Rodzaj ścieków							
		ze zbiornika wody amoniakalnej				z chłodników końcowych			
		Próba 1		Próba 2		Próba 1		Próba 2	
		Ilość smół mg/l	% usunięcie	Ilość smół mg/l	% usunięcie	Ilość smół mg/l	% usunięcie	Ilość smół mg/l	% usunięcie
1	Ścieki surowe	6871	-	923,1	-	520,3	-	36,0	-
2	0,5 godz.	931,5	86,4	243,0	73,6	171,2	67,1	24,3	32,5
3	1 "	593,5	91,3	155,1	83,2	40,5	92,2	28,5	20,8
4	1,5 "	334,5	95,1	138,3	85,0	25,1	95,2	22,4	37,6
5	2 "	186,0	97,3	122,0	86,8	42,5	91,8	23,7	34,0
6	3 "	193,0	97,2	90,1	89,2	10,7	97,9	14,5	59,6
7	4 "	115,2	98,2	93,1	90,0	10,1	98,1	16,6	53,8
8	6 "	101,0	98,5	52,8	94,3	11,2	97,8	12,5	65,2
9	8 "	73,1	98,6	53,3	94,2	5,9	98,9	12,0	66,6
10	12 "	65,4	99,0	-	-	-	-	-	-

Tabela 2

Opadalność smół w lejach Imhoffa

Lp.	Czas odstawania	Jednostki	Ścieki ze zbiornika wody amoniakalnej								Ścieki z chłodników końcowych							
			Próba 1				Próba 2				Próba 1				Próba 2			
			Próby równoległe				Próby równoległe				Próby równoległe				Próby równoległe			
			1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	5 minut	ml/l	3,5	4,5	4,5	4,5	0,2	0,15	0,15	0,15	0,7	0,65	0,4	0,15	ślady	ślady	ślady	ślady
2	10 "	"	4,0	5,0	5,0	5,6	0,5	0,20	0,3	0,3	0,7	0,7	0,4	0,1	"	"	"	"
3	15 "	"	4,4	5,2	5,5	6,4	0,5	0,25	0,3	0,3	0,7	0,7	0,4	0,15	"	"	"	"
4	30 "	"	5,0	5,7	6,4	7,9	0,7	0,3	0,6	0,4	0,7	0,7	0,4	0,2	"	"	"	"
5	1 godz.	"	5,5	6,3	6,5	8,9	0,8	0,5	0,8	0,5	0,85	0,7	0,4	0,3	0,1	"	"	"
6	2 "	"	6,0	6,5	6,7	9,2	0,8	0,7	0,9	0,5	0,9	0,7	0,4	0,45	0,1	"	"	"
7	3 "	"	6,0	6,5	7,0	9,5	0,8	0,9	1,0	0,5	0,9	0,75	0,4	0,5	0,1	"	"	"
8	4 "	"	6,1	6,5	7,0	9,8	0,8	1,0	1,0	0,6	1,2	0,8	0,4	0,6	-	0,1	0,05	"
9	5 "	"	-	6,5	7,0	10	-	1,0	1,0	0,7	-	-	0,5	0,7	-	-	0,05	"
10	6 "	"	-	6,7	7,0	10	-	1,0	1,0	0,8	-	-	0,5	0,8	-	-	0,1	"
11	7 "	"	-	-	7,15	10	-	-	1,0	0,8	-	-	-	0,85	-	-	-	"
12	8 "	"	-	-	7,15	10	-	-	1,0	0,8	-	-	-	0,85	-	-	-	"

Tabela 3

Rozdział smół w czasie osadzania ścieków dla wybranych czasów osadzania

Lp.	Oznaczenie	Ścieki ze zbiornika wody amoniakalnej				Ścieki z chłodników końcowych			
		Próba 1		Próba 2		Próba 1		Próba 2	
		mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
	Czas osadzania w godz.	3		1,5		1		1,5	
1	Ilość smół w ściekach surowych	6654	100	920	100	499	100	36	100
2	Ilość smół zawieszonych	170	2,6	149	16,3	40	8,2	24	66,8
3	Ilość smół opadalnych	6112	91,8	644	70,0	363	72,8	10	27,8
4	Ilość smół wznoszonych	373	5,6	127	13,7	96	19,0	2	5,4

Tabela 4

Próby laboratoryjne usuwania smół przez koalescencję na złożach koksu i wiór żelaznych

Lp.	Prędkość przepływu przez złoże m/godz.	Ścieki ze zbiornika wody amoniakalnej					Ścieki z chłodników końcowych				
		Ilość smół w ściek. odstanych x) mg/l	Złoże z wiór żelaznych		Złoże z koksem		Ilość smół w ściek. odstanych x) mg/l	Złoże z wiór żelaznych		Złoże z koksem	
			Ilość smół w odpływie mg/l	% usunięcia	Ilość smół w odpływie mg/l	% usunięcia		Ilość smół w odpływie mg/l	% usunięcia	Ilość smół w odpływie mg/l	% usunięcia
1	0,5	190	5,9	96,9	4,5	97,6	-	-	-	-	-
2	0,5	190	2,7	98,6	1,7	98,9	-	-	-	-	-
3	1,0	149,3	11,0	92,6	7,5	95,0	24	10,8	55,0	6,2	74,2
4	1,0	149,3	11,2	92,5	10,1	93,2	24	7,5	68,8	6,2	74,2
5	1,8	149,3	13,7	90,8	11,2	92,5	24	12,8	46,6	8,4	65,0
6	1,8	149,3	12,8	90,3	11,6	92,2	24	18,5	23,0	10,5	56,2
7	2,5	149,3	16,8	88,8	12,7	91,5	24	20,0	16,2	13,4	44,0
8	2,5	149,3	16,6	88,9	15,2	89,9	24	21,3	11,1	12,5	48,0

x) Czas odstawania wynosił 3 godziny.

Tabela 5

Próby usuwania smół przez osadzanie i koalescencję w urządzeniu o działaniu ciągłym (zasilanie ze zbiornika wody amoniakalnej)

Kolejny dzień pracy złóż	Ilość smół w ściekach surowych mg/l	Osadzanie		Prędkość przepływu m/h	Złoże z wiór żelaz.		Złoże z koksem		Uwagi
		Ilość smół w odpływie mg/l	% usunięcia		Ilość smół w odpływie mg/l	% usunięcia	Ilość smół mg/l	% usunięcia	
1	135	49	62,4	1,0	-	-	20,1	59,2	Rury żeliw. ø 200
2	102	88	14,0	1,0	-	-	39	55,6	tylko przez koks
3	378	83	78,0	1,0	-	-	40	51,8	- " -
4	340	90	73,5	1,0	-	-	30	66,6	- " -
8	237	95	60,0	1,0	-	-	35	63,2	- " -
11	285	79	72,2	0,5	-	-	10,0	87,3	szeregowo: wióra żelazne-koks.
13	90	48	46,5	0,5	-	-	9,0	67,9	- " -
14	210	72	65,8	1,0	-	-	16	77,8	- " -
15	358	89	75,2	1,0	-	-	14	84,3	- " -
17	145	64	55,8	1,5	-	-	36	43,6	- " -
18	178	66	65	1,5	-	-	37	44,0	- " -
19	248	83	65,6	0,5	12	85,6	10	88,0	równolegle: wióra żel.-koks.
21	352	65	81,6	0,5	11	83,1	9	89,2	- " -
24	387	110	71,6	1,0	21	80,9	15	89,4	- " -
25	352	100	71,6	1,0	23	77,0	16	84	- " -
26	286	94	47,2	1,5	50	46,8	47	50,0	- " -
27	312	85	72,6	1,5	50	42,0	48	53,0	- " -
29	192	82	57,5	0,5	-	-	10	87,0	szeregowo: wióra żel.-koks.
30	238	96	59,8	0,5	-	-	8	91,6	podwyższona warstwa złoża do 150 cm
33	300	82	72,5	1,0	-	-	23	71,0	
34	355	89	74,8	1,0	-	-	26	70,8	- " -
36	270	98	65,8	1,5	-	-	7	92,5	- " -
37	79,1	34,5	56,5	1,5	-	-	8	76,2	- " -

Przedstawione w tabl.4 wyniki prób koalescencji w warunkach laboratoryjnych wykazują wyraźną zależność od prędkości przepływu ścieków. Najlepsze wyniki uzyskano przy prędkości 0,5 m/h, gdyż końcowe zawartości smół wynoszą zaledwie 1,7-5,9 mg/l. Podwyższenie prędkości do 1,0 m/h daje szczątkowe zawartości smół dochodzące do 11 mg/l. Natomiast przy prędkości 2,5 m/h niektóre wyniki przekraczają już 20 mg/l. W żadnym wypadku, nawet na zupełnie świeżych złożach i przy prędkościach poniżej 0,5 m/h nie udało się uzyskać zupełnego usunięcia smół. Nie stwierdzono też żadnych istotnych różnic między stopniem usuwania smół na złożu z koksu lub z wiór żelaznych.

Dla potwierdzenia tych wyników przeprowadzono próby w terenie na urządzeniu ciągłym. Uzyskane wyniki (tabl.5) są jednak nieco grosze. Drogą osadzania poprzedzającego koalescencję udało się obniżyć bardzo znacznie ilość smół w ściekach surowych. Po osadniku w ściekach pozostało już tylko 34-110 mg/l smół. Drogą koalescencji możliwe było dalsze obniżenie ilości smół. Wszystkie wyniki oznaczeń mieszczą się w granicach 9-50 mg/l. Wyraźnym potwierdzeniem wyników laboratoryjnych jest fakt, iż przy prędkości 0,5m/h ilość smół w odpływie nie przekracza 12 mg/l. Podwyższenie prędkości powoduje na ogół wzrost zawartości smół w wycieku. Przy przełączaniu złóż na pracę szeregową w układzie wióra żelazne - koks, nie stwierdzono żadnych różnic w stosunku do prób, w których złoża pracowały równolegle. Również podwyższenie warstwy złoża do 150 cm nie dało wyraźnej zmiany efektów oczyszczania. Stwierdzono wtedy jedynie pewną nieprawidłowość wyników, kiedy przy prędkości 1,0 m/h w odpływie znajdowało się 23 i 26 mg/l smół, a przy prędkości 1,5 m/h tylko 7 i 8 mg/l. Przyczyn tego stanu nie udało się ustalić.

3. Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań można by ująć następująco:

1) Optymalny czas opadania smół ze ścieków koksowniczych wynosi 2-3 godz.

2) W czasie osadzania ok.5-15% smół wypływa na powierzchnię ścieków. Dlatego odpływ z osadników winien być wykonany jako przelew zatopiony.

3) Sposobami mechanicznymi tj. drogą osadzania i koalescencji nie można uzyskać zupełnego usuwania smół ze ścieków.

4) Najlepsze wyniki usuwania smół przez koalescencję uzyskuje się przy prędkości przepływu ścieków przez złoże wynoszącej 0,5 m/h. Ilość smół pozostałych wynosi wtedy 5-10 mg/l.

5) Złoża wypełnione koksem i wiórami żelaznymi pracują zupełnie podobnie. Szeregowe ustawienie tych złóż nie wpływa w sposób widoczny na stopień usunięcia smół.

LITERATURA

[1] N.W. WANDIUK: Metody opredelenia smoły w fenolnych stocznych wodach. Naucz. Soobsz. Instytuta Wodgeo 1960.

[2] MEINCK-STOFF-KOHLSCHÜTTER: Industrieabwässer - Fischer-Verlag Stuttgart 1956.

[3] ŁAPSCHIN-BUSCH: Ausarbeitung von Abwasserreinigungsverfahren. Teubner Verlag, Leipzig 1959.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО УДАЛЕНИЮ СМОЛ ИЗ КОКСОХИМИЧЕСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

Содержание

Были произведены испытания по выделению жидких загрязнений коксохимических сточных вод механическим путем. Применено седиментацию и коалесценцию. Для заполнения коалесценционных фильтров применялся кокс и железная стружка. Испы-

тания производились в лабораторных условиях и на коксохимическом заводе.

Оптимальное время осаждения стоков - 2-3 час., причем, в среднем удалено 50-70% смол. Однако в то же время 5-15% смол поднималось на поверхность жидкости. На коалесценционных фильтрах получено дальнейшую редукцию содержания смол. Оптимальной скоростью переплыва сточных вод через коалесценционные фильтры оказалось 0,5 м/час. В таких условиях остаточное содержание смол в очищенных сточных водах было 5-12 мг/л. Полное удаление смол при применении этих методов оказалось невозможным. Применение ряда одиночных фильтров, как и повышение высоты слоев загрузки фильтров не оказало влияния на уменьшение окончательного содержания смол в очищенных сточных водах.

VERSUCHE ZUR AUSSCHEIDUNG VON TEEREN AUS DEN ABWÄSSERN EINES KOKEREIBETRIEBES

Zusammenfassung

Es wurden Versuche durchgeführt um die flüssigen Beimengungen aus den Kokereiabwässern auf mechanischem Wege zu entfernen. Zur Anwendung gelengten Sedimentation und Koaleszens. Als Filterstoffe wurden Koks und Eisenspäne verwendet. Die günstigste Sedimentationszeit betrug 2-3 Stunden. Dabei wurden durchschnittlich 50-70% der Teere entfernt. 5-15% der Teere gelangten jedoch während dieser Zeit zur Aufschwemmung. Die Koaleszensfilter ergaben eine weitere Reduktion des Teergehaltes.

Als optimale Durchflussgeschwindigkeit wurde 0,5 m/Std festgestellt, wobei der Restgehalt 5-12 mg/l betrug. Die völlige Entfernung dieser Beimengungen war auf mechanischem Wege nicht möglich. Eine Reihenschaltung der einzelnen Filter, sowie auch die Erweiterung der Filter-Schichthöhe ergaben keine nennenswerten Unterschiede.