

JAN PALUCH, JERZY ZIBLIŃSKI, JAN BOGACZEK  
Katedra Techniki Sanitarnej

## PRÓBY ODSMOŁOWANIA ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH METODĄ KOALESCENCJI

### W S T Ę P

Procesom termicznej przeróbki paliw stałych w koksowniach lub gazowniach towarzyszy powstawanie dużych ilości ścieków, które oprócz węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych zawierają także duże ilości nierozpuszczalnej i zemulgowanej smoły. Drobne cząstki smoły powodują wytworzenie się na powierzchni wody odbiornika tych ścieków warstwy utrudniającej dostęp tlenu z powietrza, zaś większe osiadają na dnie odbiornika. Jedne i drugie wpływają na poważne zanieczyszczenie wody. Dlatego też ścieki tego rodzaju wymagają wyjątkowo starannego odsmołowania.

Stosowane dotychczas urządzenia do odzysku smoły, różnego typu odstojniki i osadniki lub płuczki smołowe, nie dają efektu, gdy smoła znajduje się w ściekach w stanie dużej dyspersji, jako emulsja. Ten stan rozproszenia uniemożliwia oddzielenie jej metodami bezpośrednimi.

W tych przypadkach dopiero obniżenie stopnia dyspersji prowadzi do powstawania makrofazy, łatwiejszej do usunięcia innymi metodami fizyczno-chemicznymi. Najczęściej spotykaną metodą obniżenia stopnia dyspersji zanieczyszczeń smołowych jest koalescencja.

Proces koalescencji w zastosowaniu do oczyszczania ścieków jest przebadany tylko w nieznacznym stopniu. Niektóre prace nad odsmołowaniem ścieków drogą koalescencji [1] dotyczyły skuteczności wypełnień filtrów oraz wpływu prędkości przepływu ścieków na stopień odsmołowania. W innych pracach [2] stosowano uprzednie zakwaszenie

ścieków do punktu izoelektrycznego uzyskując w ten sposób wysoki efekt odsmożowania. Zalecana niekiedy wstępna koagulacja takich ścieków, np. przez dodatek wapna, siarczamu żelaza, siarczamu glinu nie jest wskazana, bowiem zanieczyszcza odzyskiwaną ewentualnie smołę.

Wydawało się więc celowe przebadanie szeregu parametrów, których znajomość jest niezbędna przy stosowaniu kalescencji do odsmożowania ścieków, a które nie są dotychczas opisane w dostępnej literaturze fachowej. Przebadanie w skali laboratoryjnej oraz ustalenie optymalnych wartości tych parametrów było niezbędne dla ustalenia warunków pracy podczyszczalni zasmożowanych ścieków, której zadaniem jest obniżenie stężenia smoły w ściekach do wartości umożliwiającej ich dalsze oczyszczanie na złożach biologicznych. Oczyszczalnia ta składa się z osadnika pionowego oraz filtrów koalescencyjnych.

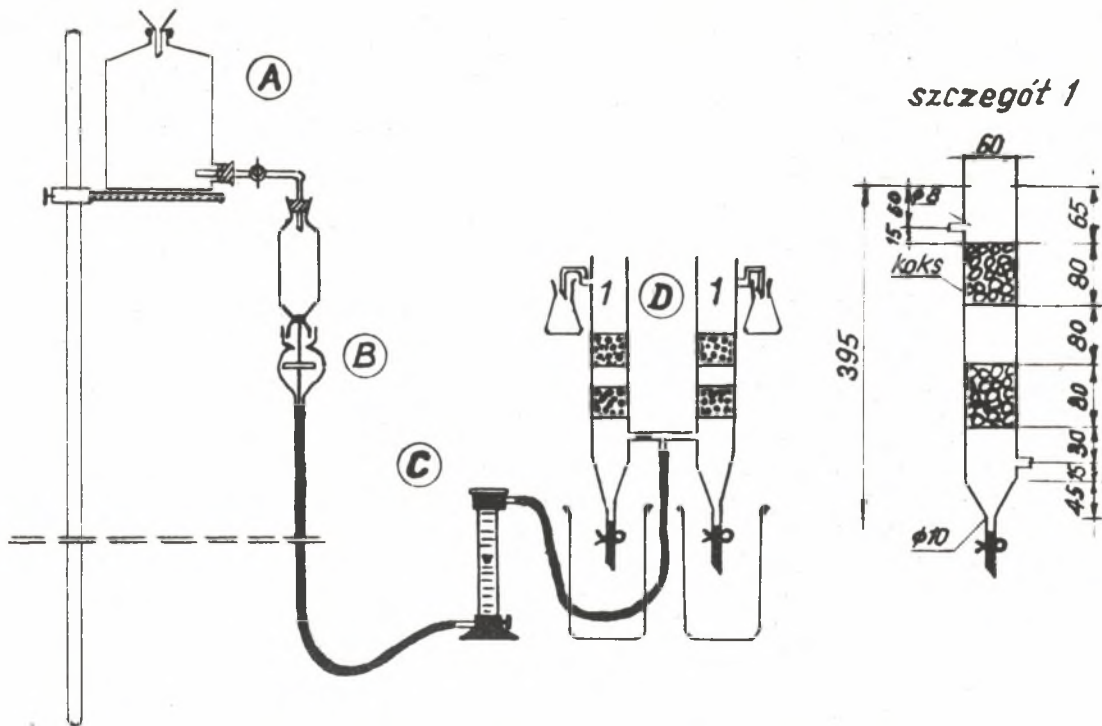
## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Metodyka badań

#### Aparatura laboratoryjna

Do badań zestawiono aparaturę (rys. 1), w której ścieki o określonym pH zlewano z nad osadu, po odstaniu w lejach Imhoffa, do butli A pojemności 5 l, zaopatrzonej w dolny tubus z kranem. Stąd ścieki spływały grawitacyjnie do urządzenia B służącego do utrzymania stałej wysokości słupa cieczy, a więc i stałego ciśnienia. Urządzenie zaopatrzone w wentyl pływakowy dozujący ilość przepływających ścieków i regulujący wysokość słupa cieczy z dokładnością  $\pm 1,0$  cm.

Dalej ścieki przechodziły przez rotametr C wycechowany w jednostkach prędkości m/h. Nastawienie bączka rotametr na żądane



Rys. 1. Schemat aparatury laboratoryjnej do badania koalescencji.

wartości pozwalało na prowadzenie badań przy różnych prędkościach przepływu przez kolumnę.

Ścieki po przejściu przez rotametr kierowano na filtr koalescencyjny D, średnicy 60 mm i długości 395 mm, o przepływie od dołu do góry, z zakończeniem stożkowym o kącie nachylenia  $45^{\circ}$ . Filtr wypełniono dwoma warstwami koksu wysokości 8 cm każda, o granulacji ziarn 10-15 mm. Warstwy koksu ułożono na siatce z drutu kwasoodpornego. Między warstwami koksu znajdowała się wolna przestrzeń wysokości 8 cm.

Celem zachowania zbliżonych warunków pracy filtra, poszczególne jego wymiary za wyjątkiem średnicy zaprojektowano w skali 1:10 w stosunku do wymiarów filtrów instalacji technicznej. Zdawano sobie sprawę, że w modelu takim nie udało się zachować wszystkich parametrów w tej samej skali.

#### Metody analityczne

Smołę w badnych ściekach oznaczano wagowo [3] siarczany miareczkowo z wersanianem sodu [4], utlenialność z ogrzewaniem na łaźni

#### Wskaźniki zanieczyszczenia ścieków surowych

Lp.	Temp. w $C^{\circ}$	pH	Zawartość smoły mg/l	Siar- cza- ny mg/l	Chlor- ki mg/l	Utlenia- ność mg/l, $O_2$	Chem. zapo- trzebo- wanie tlenu mg/l $O_2$	U- w a- trzeb- o- g i
1	25	9,0	200	49,7	54,7	6400	24000	Barwa brązo- wożół- ta, nie- t- na, za- pach smoły
2	25	9,0	192	51,0	52,3	6400	24000	
3	25	9,0	206	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	
śred.	25	9,0	199,3	50,3	53,4	6400	24000	

wodnej [4], chemiczne zapotrzebowanie tlenu metodą jodanową [5], zaś chlorki metodą Mohra [4]. Odczyn (pH) określano potencjometrycznie stosując elektrodę szklaną.

Do przeprowadzenia badań pobrano z głównego odpływu ścieków wydziału ciągłej destylacji smoły około 200 l ścieków zasмоkowanych.

W ściekach tych wykonano oznaczenia, których wyniki zestawiono w tablicy 1. Oznaczenia te powtórzono w czasie trwania doświadczeń. Ścieki przechowywano w bańce metalowej w pomieszczeniu piwnicy w temperaturze 20 do 25°C.

Przed każdorazowym pobieraniem porcji ścieków do badań zawartość bańki mieszano około 5 minut.

## W Y N I K I

### 1. Wpływ pH na opadalność smoły w lejach Imhoffa

Technologia odsмоkowania ścieków przewiduje na instalacji technicznej doprowadzenie ścieków o odpowiednim pH do osadnika pionowego, w którym wskutek opadania większych cząstek smoły nastąpić ma dość znaczne wstępne odsмоkowanie ścieków.

Przewidywano, że opadalność smoły zależy w pewnym stopniu od pH ścieków. Z tego powodu przeprowadzono próby ustalenia optymalnej wartości pH, przy której opadalność smoły jest największa.

W tym celu do 3 l ścieków surowych dodawano pipetą różne ilości 10% kwasu siarkowego i po wymieszaniu sprawdzano pH. Opadalność smoły odczytywano w lejach Imhoffa w okresie od 5 do 120 minut. Przebadano opadalność smoły w ściekach w zakresie pH od 4,0 do 9,0, używając każdorazowo świeżą partię ścieków.

W oparciu o wyniki (tablica 2) można stwierdzić, że opadalność smoły bez korekty pH w okresie od 5 do 120 minut jest minimalna. Zmiany w pH ścieków również wpływają na opadalność nieznacznie, stosunkowo najlepsze wyniki uzyskano przy pH 5,0 po 120 minutach

## Opadalność smoły w leju Imhoffa

Lp	pH ścieków surowych	pH przed wprowadzeniem na kolumnę	Opadalność w ml/l po						Ilość 10% roztworu $H_2SO_4$ w ml/l do zmiany pH
			5'	10'	15'	30'	60'	120'	
1	9,0	9,0	-	ślady	ślady	ślady	ślady	ślady	0,0
2	9,0	8,0	-	ślady	ślady	0,05	0,05	0,05	2,0
3	9,0	7,0	-	ślady	ślady	ślady	0,05	0,05	3,4
4	9,0	6,0	-	ślady	0,05	0,05	0,05	0,10	4,9
5	9,0	5,5	ślady	ślady	0,05	0,05	0,05	0,10	6,1
6	9,0	5,0	ślady	ślady	0,05	0,05	0,10	0,15	6,8
7	9,0	4,0	ślady	ślady	0,05	0,05	0,05	0,10	7,8
śred.	9,0	-	ślady	ślady	0,05	0,05	0,05	0,30	-



(opadalność 0,15 ml/l). Należy sądzić, że wskutek ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności smoły i wody, w ściekach powstają układy "ciecz-ciecz" o wysokim stopniu dyspersji. W takim wypadku oddzielenie smoły metodami bezpośrednimi jest niemożliwe.

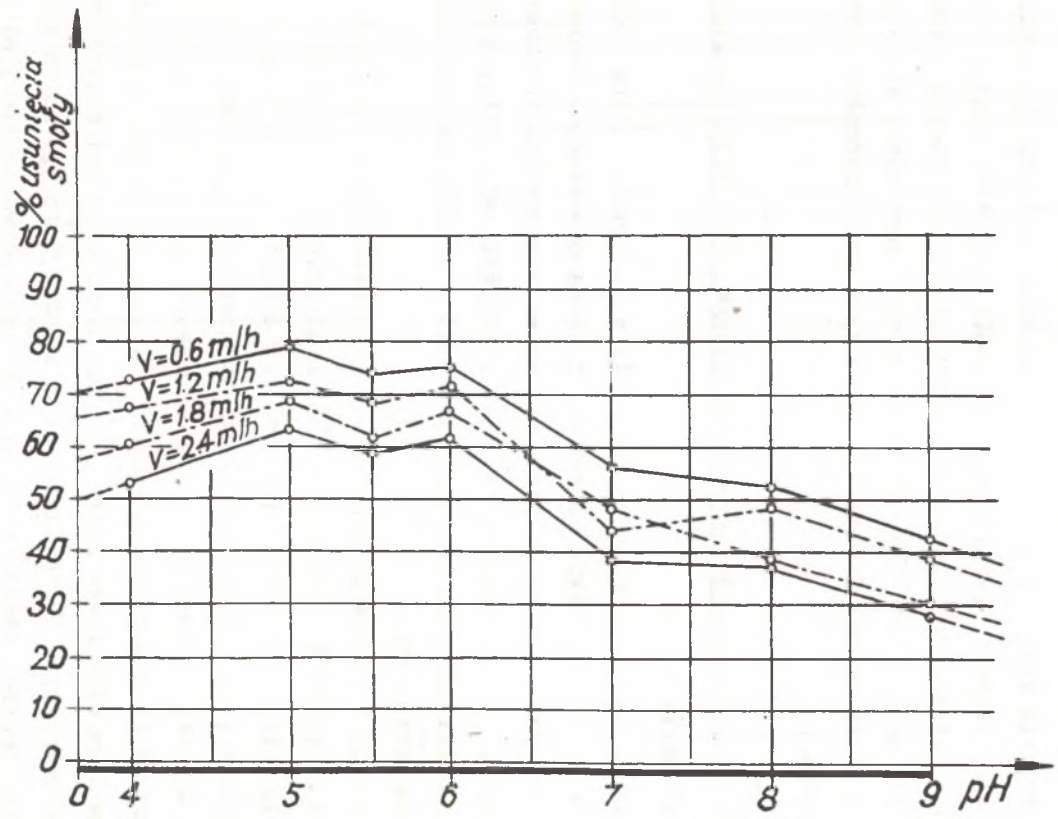
Fakt ten nie wyklucza oczywiście znaczenia osadnika pionowego do usuwania zawiesin opadalnych, szczególnie w wypadku nagłej awarii na wydziałach produkcyjnych, kiedy do ścieków mogą się dostać duże ilości smoły. Smoła ta osadza się wtedy w osadniku, który zabezpiecza w ten sposób filtry koalescencyjne przed zasmożowaniem i zatkaniami.

## 2. Wpływ pH oraz prędkości przepływu ścieków przez filtr na stopień koalescencji

Jak wykazały badania, smoła znajduje się w ściekach w stanie dużej dyspersji co uniemożliwia usuwanie jej drogą odstawania. Obniżając stopień dyspersji metodą koalescencji można doprowadzić do powstania makrofazy łatwiejszej do usunięcia. Należało więc ustalić optymalne pH ścieków oraz optymalną prędkość przepływu ścieków przez filtr koalescencyjny.

W tym celu 3 l ścieków o ustalonym pH zlewano po 2 godzinach odstawania w lejach Imhoffa do butli A urządzenia laboratoryjnego (rys. 1). Przez dolny tubus doprowadzano ścieki do urządzenia B regulującego przepływ ścieków i utrzymującego stałą wysokość skupa cieczy. Żądaną prędkość przepływu uzyskiwano nastawiając bączek na daną wartość na skali przepływomierza C. Stała wysokość skupa cieczy pozwalała utrzymywać przez dowolnie długi czas raz nastawioną prędkość przepływu. Przebadano zakres pH od 4,0 do 9,0 zmieniając dla każdej badanej wartości pH, prędkość przepływu ścieków, od 0,6 do 2,4 m/h.

Stwierdzono, że zarówno pH, jak i prędkość przepływu posiadają decydujący wpływ na usunięcie smoły (rys. 2). W miarę obniżania



Rys. 2. Zależność stopnia usunięcia smoły od pH ścieków i prędkości przepływu ścieków przez filtr.



się pH ścieków zwiększa się stopień odsмоżowania. Najlepsze wyniki uzyskano przy pH od 5,0 do 6,0, przy czym usunięcie smoły dochodziło do 80%, zaś różnica między rezultatami odsмоżowania uzyskanymi dla ścieków przy pH 9,0 i 5,0 dochodziły do 100%.

Dalsze obniżenia pH ścieków poniżej 5,0 nie dało już lepszych wyników, a nawet spowodowało nieznaczne obniżenie stopnia odsмоżowania. Odczyn ścieków przed i po przejściu przez filtr nie ulegał zmianie.

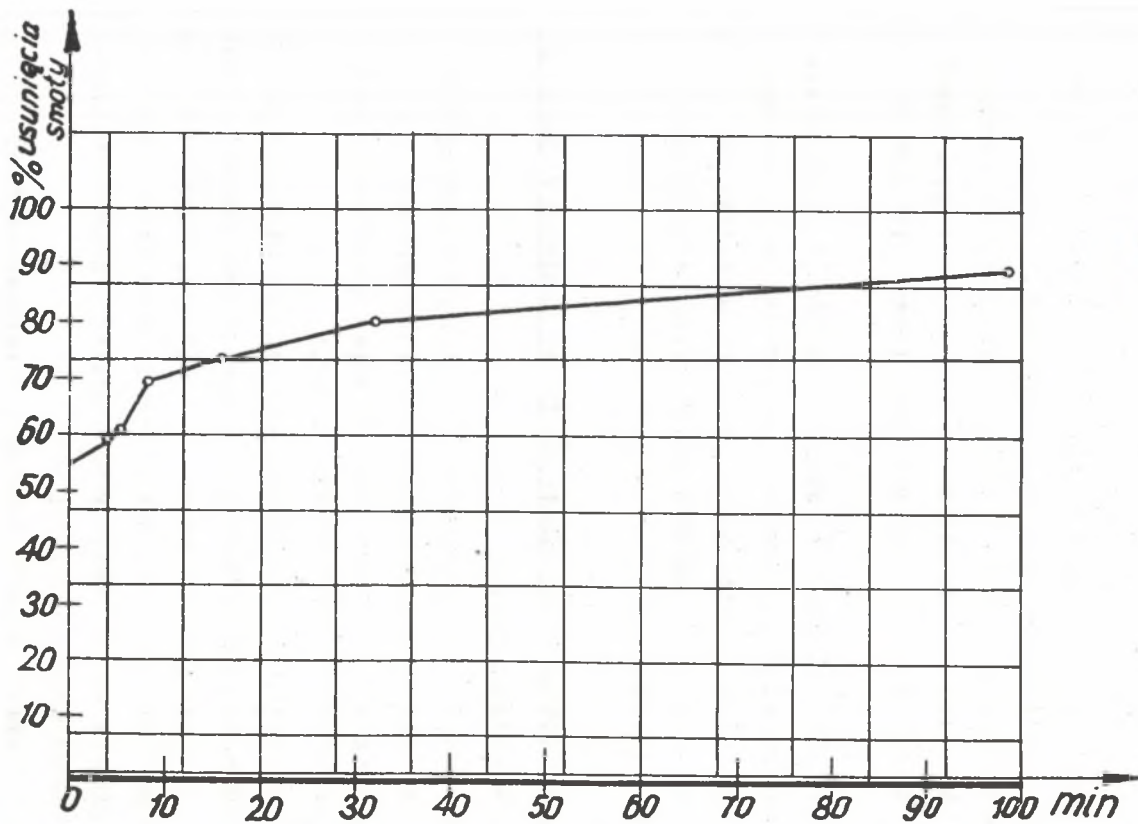
Wpływ prędkości przepływu na efekty koalescencji zaznacza się również bardzo wyraźnie. Optymalne wyniki odsмоżowania uzyskano przy prędkości 0,6 m/h. Zwiększenie prędkości przepływu do 2,4 m/h spowodowało stopniowe, niezależnie od pH, pogorszenie stopnia usunięcia smoły o 15-18%.

### 3. Wpływ czasu kontaktu z wypełnieniem filtra koalescencyjnego na efekt odsмоżowania

Czas kontaktu ścieków z wypełnieniem filtrów koalescencyjnych na instalacji technicznej wynosi około 300 minut. Przeprowadzono więc dodatkowe badania na instalacji laboratoryjnej przedłużając czas kontaktu ścieków ze złożem do około 100 minut.

Ponieważ wysokość i budowa filtra używanego do badań nie pozwalały na zwiększenie warstwy koksu, przedłużano czas kontaktu przez zmniejszenie prędkości przepływu do 0,3 i 0,1 m/h. Odpowiedni czas kontaktu wynosił 32 i 96 minut. Nie stosowano mniejszych prędkości przepływu, gdyż z kolei przewidywana prędkość przepływu na instalacji technicznej wynosi około 0,6 m/h.

Przedłużenie czasu kontaktu ścieków z wypełnieniem filtra zwiększa efekt odsмоżowania, przy czym około 76% smoły wydzielilo się już po stosunkowo krótkim (20 minut) czasie kontaktu ścieków ze złożem koksu. Dalsze podwyższenie stopnia odsмоżowania wymagało już niewspółmiernie dłuższego czasu kontaktu. Tak np. 5-krotne



Rys. 3. Zależność stopnia usunięcia smoły od czasu kontaktu z wypełnieniem filtra.

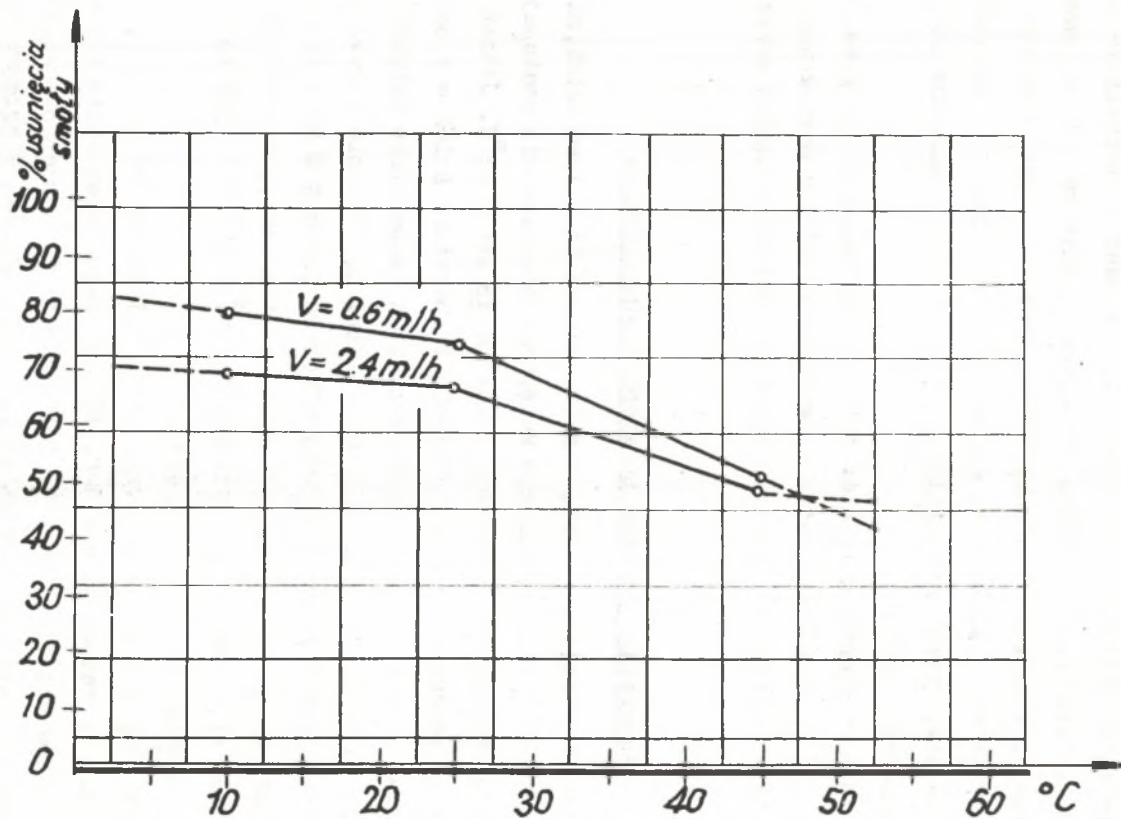
przedłużenie czasu kontaktu (z 20 do 96 minut) poprawiło efekt usunięcia smoły jedynie o 12% (rys. 3). Nie jest to oczywiście bez znaczenia, zwłaszcza w wypadku oczyszczania ścieków o dużej zawartości smoły. Wydaje się jednak, że przedłużenie czasu kontaktu jest jedynie wtedy korzystne, gdy może być osiągnięte drogą podwyższenia warstwy wypełnienia filtra, nie zaś przez zmniejszenie prędkości przepływu ścieków.

W ostatnim wypadku wydajność filtra zmniejsza się tak poważnie, że korzyści osiągnięte wskutek podwyższenia, efektu odsmożowania są znacznie mniejsze od kosztów budowy większych urządzeń oczyszczających.

#### 4. Wpływ temperatury ścieków na stopień odsmożowania

Temperatura ścieków surowych, doprowadzanych do oczyszczalni, nie jest stała. W osadniku pionowym wstępnego odsmożowania następuje na ogół uśrednienie temperatury ścieków do około 25°C. Jednak codzienna (w okresie miesiąca) kontrola temperatury ścieków w osadniku wykazała, że w sporadycznych wypadkach temperatura ścieków dochodziła do 50°C. Wydało się więc celowe przebadanie wpływu temperatury na efekt pracy filtrów koalescencyjnych tym bardziej, że w literaturze nie spotkano informacji na ten temat. Przebadano więc efekt filtracji przy temperaturze 10°, 25° i 50° przy prędkości przepływu ścieków 0,6 i 2,4 m/h.

W tym celu 3 l ścieków o ustalonym, optymalnym pH około 5, schładzano do temperatury + 7°C. Po przejściu przez filtr temperatura ścieków wynosiła 14-15°C. Badania przy 25° przeprowadzono w temperaturze pokojowej, która wynosiła w tym okresie 24-25°C. Przy badaniach w temperaturze 50°, ścieki o pH 5 podgrzewano do temperatury 65°C. Po przepuszczeniu przez filtr temperatura ich wynosiła 47°C.



Rys. 4. Zależność stopnia odsmoławiania od temperatury ścieków.

Jak wynika z danych (rys. 4) temperatura ścieków wpływa bardzo poważnie na efekt odsмоżowania na filtrach koalescencyjnych, gdyż stopniowy wzrost temperatury powoduje stopniowe pogarszanie się efektów odsмоżowania. Np. przy stałej prędkości przepływu 0,6 m/h, w temperaturze:

$t = 10^{\circ}\text{C}$	uzyskano efekt odsмоżowania	79%
$t = 25^{\circ}\text{C}$	" " "	75%
$t = 50^{\circ}\text{C}$	" " "	52%

Wyniki uzyskane w temperaturze  $10^{\circ}\text{C}$  i  $25^{\circ}\text{C}$  różnią się tylko nieznacznie (o 4%), natomiast w temperaturze  $50^{\circ}\text{C}$  nastąpiło wyraźne pogorszenie stopnia usunięcia smoły (około 25%). Wynika to prawdopodobnie stąd, że w tak wysokiej temperaturze smoła znajduje się w ściekach w zupełnie innej postaci, bardziej ciekłej, o mniejszej gęstości i może ulec jeszcze większej dyspersji. Nie jest również wykluczone, że w czasie przepływu gorących ścieków przez filtr następuje powtórne rozpuszczanie się cząstek smoły osadzonej na porowatym koksie.

Wpływ prędkości przepływu ścieków w zakresie temperatur 10– $25^{\circ}\text{C}$  jest podobny, jak omówiono. Różnice stopnia odsмоżowania dla prędkości 0,6 m/h i 2,4 m/h wynoszą około 1%. W temperaturze  $50^{\circ}\text{C}$  wpływ prędkości przepływu na usunięcie smoły jest minimalny (odpowiednie wyniki odsмоżowania wynoszą 52% i 50% (rys. 4).

##### 5. Wpływ zawartości smoły w ściekach surowych na stopień usunięcia smoły

Badania wykonane w laboratorium fabryki wykazały, że zawartość smoły w ściekach waha się w granicach od 100 do 1000 mg/l. Biorąc pod uwagę duży stopień dyspersji smoły można uważać, że mimo istnienia osadnika pionowego, zawartość smoły w ściekach dochodzących do filtrów koalescencyjnych ulegać może poważnym wahaniom.



Wobec tego przebadano efekty pracy filtrów obciążonych ściekami o różnym ładunku smoły. W tym celu ze szczególnie zasmokowanej partii ścieków wydzielono ok. 7500 g smoły metodą stosowaną do oznaczania smoły w ściekach. Wydzieloną smołę rozpuszczono w eterze etylowym. Dodając do porcji ścieków kolejno odpowiednie ilości eterowego roztworu smoły otrzymano szereg prób zawierających od 100 do 900 mg smoły w litrze ścieków.

Po ustaleniu odczynu ścieków do pH około 5 (przy pomocy 10%  $H_2SO_4$ ) przepuszczano następnie ścieki z prędkością 0,6 m/h przez filtr koalescencyjny.

Wielkość ładunku zanieczyszczenia smołą ścieków nie wpływa na obniżenie sprawności działania filtrów koalescencyjnych. Badania ze ściekami o zawartości 100-900 mg/l smoły wykazały nawet niewielki, lecz stopniowy wzrost stopnia odsmożowania (około 6%), w miarę wzrostu ładunku zanieczyszczeń. Natomiast zawartość smoły w wy-cieku z filtra stale wzrastała. Np. ścieki o zawartości 100 mg/l smoły zawierały po przejściu przez filtr 24 mg/l smoły, zaś ścieki o stężeniu 900 mg/l po przejściu przez filtr zawierały 112 mg/l smoły (rys. 5). W tym ostatnim wypadku lepsze wyniki można by uzyskać przedłużając czas kontaktu ścieków z wypełnieniem filtra.

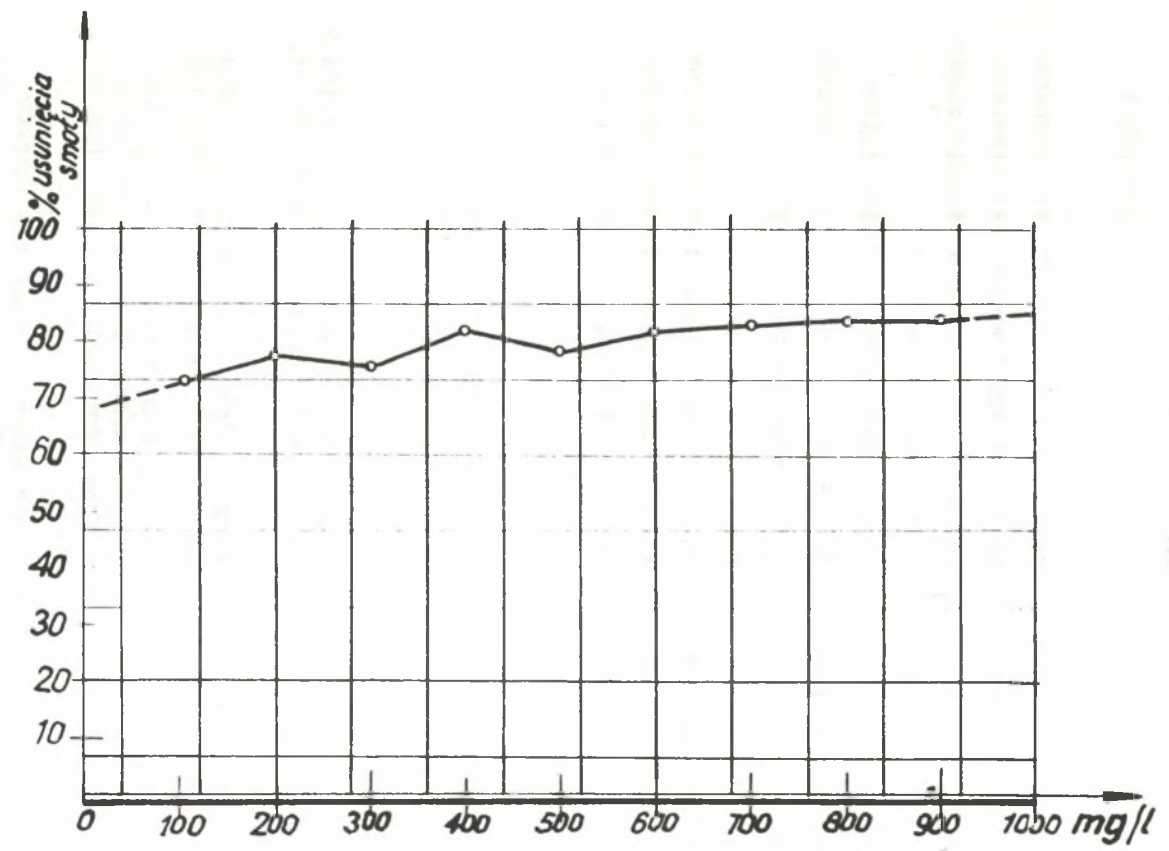
## W N I O S K I

Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Opadalność smoły w ciągu 120 minut jest minimalna. Nie stwierdzono też wpływu pH na jej opadalność. Świadczy to o dużym stopniu dyspersji smoły w ściekach, uniemożliwiającym oddzielenie jej drogą bezpośrednią.

2. Usuwanie smoły z badanych ścieków jest możliwe przy stosowaniu filtrów koalescencyjnych.





Rys. 5. Zależność usunięcia smoły od stopnia zanieczyszczenia ścieków smołą.

3. Odczyn i prędkość przepływu ścieków mają istotny wpływ na stopień odsmożowania. Optymalne pH ścieków wynosi 5, optymalna prędkość przepływu 0,6 m/h.

4. Efektywność usunięcia smoły maleje w miarę wzrostu temperatury ścieków. Dla zakresu temperatur 10-25°C wpływ jest niewielki (około 4%), natomiast w temperaturze 50°C obniżenie stopnia odsmożowania wynosiło 25% w stosunku do temperatury 25°C.

5. Przedłużenie czasu kontaktu ścieków z wypełnieniem filtra poprawia efekt odsmożowania. Przy czasie 96 minut stopień odsmożowania wzrósł do 89%, przy czym 73% smoły wydzieliło się już po 20 minutach kontaktu ze złożem.

6. Zawartość smoły w ściekach surowych nie ma istotnego wpływu na efekty pracy filtrów koalescencyjnych. W miarę wzrostu ładunku smoły w ściekach do 900 mg/l nastąpił nieznaczny wzrost stopnia odsmożowania o około 6%.

#### LITERATURA

- [1] Magosz S., Kowalska K.: Badania nad usuwaniem smół ze ścieków koksowniczych - Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Nr 95, 39 (1963).
- [2] Kresta V.: Oddehtowani dehtem bohatych fenolowych wod z generatorowych stanic - Vyskumny Ustav Vodohospodarsky Praha 1963.
- [3] Kresta V.: Otdielitelieli diegtja, priedvoritelielnaja oczistka fenolnych stocznych wod gazogeneratornych stancij - Sbornik dokładow na konferencji po fenolowym stocznyh wodam, Moskwa 1960,
- [4] Ćurie J., Rybnikowa I.: Metody analizy chemicznej ścieków przemysłowych - Warszawa 1955, PWT.
- [5] Zdybiewska M.: Przegląd najważniejszych metod oznaczania chemicznego zapotrzebowania tlenu w wodzie i ściekach - Przem. Chem. 41, 394 (1962)

ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ КАМЕННУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ  
ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ КОАЛЕСЦЕНЦИИ

Р е з ю м е

Проведены в лабораторных условиях опыты указали на возможность удаления из исследуемых промышленных сточных вод каменноугольной смолы при применении коалесценционных фильтров.

На степень удаления смолы имеет влияние pH среды и скорость фильтрации сточных вод. Оптимальное значение pH установлено на 5, оптимальную скорость фильтрации на 0,6 м/ч.

Эффективность удаления смолы падает при повышении температуры сточных вод.

Содержание смолы в неочищенных сточных водах не имеет влияния на эффект работы коалесценционных фильтров.

THE INDUSTRIAL WASTES DEPITCHING  
BY COALESCENT METHOD

S u m m a r y

The researches conducted in laboratory scale showed the possibility of pitch removing from industrial wastes by applying coalescent filters (coke filters).

The degree of depitching depend on pH, and low velocity of industrial wastes.

The optimum value of pH = 5, and optimum flow velocity of wastes equal 0,6 m/h.

The efficiency of removing the pitch decrease with the increase of temperature of wastes.

The amount of the pitch in the raw wastes hasn't an substantial influence on the effect of the work of coalescent filters.