

Peter FEČKO
VSB-Technical University, Ostrava
Barbara TORA
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

BADANIA MOŻLIWOŚCI OCZYSZCZANIA OSADU DENNEGO Z SUBSTANCJI ROPOPOCHONYCH W PROCESIE FLOTACJI

Streszczenie. Celem prezentowanej pracy było zbadanie możliwości wykorzystania flotacji do oczyszczania osadów dennych z substancji ropopochodnych. Zbadano osady w potoku Cerny Prokop w Ostrawie. Główne zanieczyszczenia pochodziły z oczyszczalni ścieków oraz koksowni. Uzyskane w skali laboratoryjnej wyniki pozwalają na stwierdzenie, że flotacja z użyciem zbieracza Flotakol umożliwia zredukowanie zawartości PAH, PCB i NEL o ok. 70%.

INVESTIGATION ON REDUCTION OF HYDROCARBON CONTAMINATION OF SEDIMENT USING FLOTATION

Summary. The paper deals with an evaluation of flotation application suitability in the sludge decontamination from the Cerny prikop situated in the City of Ostrava. The water quality in the Cerny prikop is predominantly determined by the quality of the discharged water from the Coking Plant and water from the Central Waste Water Treatment Plant for Ostrava. The obtained results imply that the application of flotation is very effective and it is possible to apply it to reduce about 70% of harmful organic pollutants (PAH, PCB, NEL) from the sediments.

Wprowadzenie

Zanieczyszczenie środowiska węglowodorami szczególnie ropopochodnymi datuje się od początku XX wieku. W latach osiemdziesiątych zanieczyszczenia ropopochodnymi osiągnęły alarmującą wielkość 6 milionów ton rocznie. Niewielka ilość tych zanieczyszczeń jest redukowana w środowisku w reakcjach utleniania i fotochemicznych. Większość tych zanieczyszczeń jest rozpraszana w atmosferze przez parowanie, rozpuszczanie w wodzie, pozostaje w osadach, część jest degradowana przez drobnoustroje lub usuwana przez spalanie, albo przez działanie drobnoustrojów. Większość pozostaje w środowisku przez wiele lat.

W artykule przedstawiono wyniki doświadczeń nad usunięciem substancji ropopochodnych z wód i osadów dennych potoku Prikop Cerny w Ostrawie.

Miejsce pobrania próbek

Potok Prikop Czerny płynie przez dzielnicę Mariánské Hory w Ostrawie w Republice Czeskiej, w przybliżeniu 230 m ponad poziomem morza. Płynie przez dzielnice Moravská Ostrava i Privoz i wpływa do rzeki Ostravice, blisko jej ujścia do Odry. Długość potoku wynosi około 5 km, prędkość płynięcia wynosi $0.074 \text{ m}^3/\text{s}$. Do potoku Cerny Prokop zrzucają się ścieki z koksowni Jan Šverma oraz Centralnej Oczyszczalni Ścieków Ostrava (UCOV).

Jakość wody w potoku Cerny Prokop przedstawia się następująco: przeciętna wartość BZT₅ w 2007 wyniosła 7.2 mg/dm^3 (4 klasa czystości wody) i ChZT 37.5 mg/dm^3 (5 klasa czystości wody). Również średnia zawartość azotu amonowego 3.28 mg/dm^3 plasuje ten potok w 5 klasie. Spośród monitorowanych parametrów tylko zawartość całkowita fosforu (0.25 mg/dm^3) i przewodnictwo elektrolityczne 122 mS/m pozwala zaliczyć wody tego potoku do 3 klasy jakości wody. Jakość wody w potoku Cerny Prokop jest zdeterminowana przez jakość ścieków zrzucanych przez koksownię Jan Šverma (przepływ $0.014 \text{ m}^3/\text{s}$) i ścieków z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków ($0.038 \text{ m}^3/\text{s}$), które stanowią łącznie 2/3 przepływu strumienia Cerny Prikop. W tabeli 1 przedstawiono średnie wartości parametrów zrzucanych ścieków.

Tabela 1

Wartości średnie parametrów ścieków zrzucanych do potoku Cerny Prikop w 2007 r.

Źródło	BZT ₅	ChZT	NL	RAS	N-NH ₄ ⁺	N _{inorg}	P _{całk}
	(mg/dm ³)						
Koksownia OKD Jan Šverma	7.1	31.6	17.2	340	2.3	5.3	0.4
Oczyszczalnia ÚCOV Ostrava	11.3	33.5	13.7	503	6.7	8.1	0.6

Miejsce pobierania próbek - okolica potoku Cerny Prikop

W trakcie budowy autostrady D 47 z (Bohumina do Brna) przeniesiono koryto potoku Czerny Prikop na długości 2,7 km poniżej zrzutu ścieków z koksowni Jan Šverma.

Przeniesienie biegu wody wymagało usunięcia pozostałych osadów dennych. Osad miał grubości od 1.8 m do 0,2 m, przeciętna grubość wynosiła 1.2 m. Skład chemiczny osadu jest przedstawiony w tabeli 2. Zawartość węgla organicznego w osadzie wynosiła 30.82%,

TOC 5%. Zawartość metali ciężkich nie przekracza dopuszczalnych w stosownym rozporządzeniu Republiki Czeskiej (nr 294/2005). Zanieczyszczeniami w osadzie są głównie PAH (Policyclic Aromatic Hydrocarbons – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), PCB (Polichlorinadad Biphenyls – polichlorowane bifenyle) i NEL (nierozpuszczalne związki ekstrahowalne - węglowodory C10 - C40).

Substancje zanieczyszczające pochodzą głównie ze ścieków z koksowni Jan Šverma oraz znajdującej się nieopodal laguny Ostrawo. Suma PAH (fluorantene, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)piren, benzo(ghi)piren, indeno(1,2,3-cd)piren) oznaczonych w ściekach z oczyszczalni UCOV nie przekracza 0,5 g/dobę, PAH (15 składników – 67 g/dobę, 14 g/dobę antracenu, zawartość PCB poniżej progu oznaczalności).

Znacznie wyższa zawartość PAH (15 składników) wynosząca 133 g/dobę występuje w ściekach z oczyszczalni UCOV.

Biorąc pod uwagę, że zawartości zanieczyszczeń organicznych w osadzie przekraczają wartości dopuszczalne dla ich składowania, konieczne okazało się opracowanie technologii ich oczyszczania.

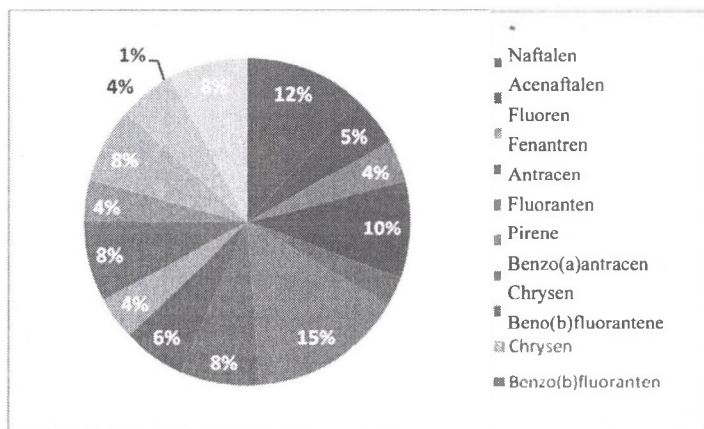
Tabela 2

Zawartość zanieczyszczeń organicznych w osadach dennych w potoku Czerny Prokop (mg/kg fazy s.m.)

Benzene	BTEX	EOX	NEL	Tetrachloretane	Trichloretane	PAH(15)	PCB(6)
3.58	8.722	14.4	2880	0.76	1.06	541	0.644

Uwaga: PCB kongeneraty 28,52,101,138,153,180

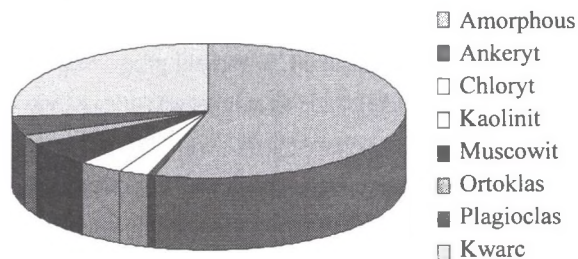
Na rysunku 1 przedstawiono wyniki analizy PAH. Tak zwany “lekki PAH” stanowi 21% natomiast, “ciężki PAH” 79%.



Rys.1. Analiza składu PAH
Fig. 1. Analysis of the PAH

Skład mineralogiczny osadu z potoku Cerny Prikop

Do badań pobrano cztery próbki, stanowiące reprezentatywną próbkę osadów dennych z potoku Cerny Prikop. Próbki poddano analizie rentgenowskiej w Instytucie Geologii Inżynierskiej VSB TU w Ostrawie. Pomiary przeprowadzono na dyfraktometrze URD-6 (Rich. Seifert-FPM, SRN). Zidentyfikowano następujące składniki (przedstawione w tabeli 2): ankeryt, chloryt, kaolinit, muscowit, ortoklas, plagioklas, albit, kwarc.



Rys. 2. Skład mineralogiczny osadu z potoku Cerny Prikop
Fig. 2. Mineralogical composition of the Cerny prikop sediments

Flotacja sedymentu

Dotychczas w Republice Czeskiej nie stosuje się flotacji do usuwania zanieczyszczeń organicznych z gleb i osadów. W podręcznikach i publikacjach dotyczących flotacji (Kmet, Spaldon) można jedynie znaleźć wzmianki o zastosowaniu flotacji do oczyszczania zanieczyszczonej wody. Michael J. Ahrens i Craig V. Depree przedstawili analizę zawartości aromatycznych węglowodorów policyklicznych w 6 klasach ziarnowych osadów z Auckland Port w Nowej Zelandii. Flotacja została wykorzystana do wydzielania PAH.

W badaniach holenderskich naukowców Mulleneersa i zespołu wykorzystano nową technologię flotacji jako metodę oczyszczania osadów. Badania zostały przeprowadzone na drobnej frakcji osadów z Overschie (Rotterdam) i Petrol Harbour (Amsterdam) zanieczyszczonych PAH (Polycyclic Aromatyczne Węglowodory). Przetestowano kilka zbieraczy i kilka warunków flotacji. Dla osadów z Overschie najlepsze wyniki zostały uzyskane bez zbieracza i z SDS jako pianiaczem. Koncentracja PAH w pianie była 8 razy wyższa niż w nadawie. Zawartość fazy stałej w pianie wynosiła około 13%. W dwuetapowym procesie flotacji uzyskano redukcję zawartości PAH z 240 do 99 mg/kg. Dla osadu z Petrol Harbour najlepsze efekty otrzymano z pianiaczem alkoholowym Aerofoth i zbieraczem Montanol. Flotacja była mniej selektywna niż dla osadu Overschie. Około 50% fazy stałej skoncentrowało się w produkcie pianowym, w którym koncentracja PAH była 2 razy wyższa niż w osadzie i od 3 do 5 razy większa niż w produkcie komorowym.

Część doświadczalna

Badania flotacji osadów dennych zostały przeprowadzone w laboratoriach Instytutu Inżynierii Środowiska VSB TU w Ostrawie. Wykorzystano laboratoryjną maszynę flotacyjną VRF-1 produkcji RD Pribram, o pojemności 1 dm³.

Warunki flotacji: koncentracja fazy stałej w nadawie: 150 g/dm³, zbieracz: Flotakol NX 500 g/Mg Sm, czas mieszania: 1 min, czas flotacji: 10 min.

Produkty flotacji (koncentrat i odpady) były poddane analizie chemicznej dla określenia zawartości PAH, PCB i NEL. Analizy przeprowadzono w laboratoriach VÚHU, a.s. w Moście. Badania flotacyjne wykonano na czterech próbkach osadów pobranych w czterech miejscach w ten sposób, aby próbki były reprezentatywne dla osadów.

Próbka 1

Próbka 1 została pobrana 200 m od miejsca zrzutu ścieków z zakładów chemicznych Borsodchem, a.s. w Ostrawie. Wyniki flotacji zostały przedstawione w tabeli 3. Uzyskano obniżenie zawartości NEL o 73%, PCB o 93% i PAH o 80% of PAH.

Tabela 3

Wyniki flotacji – próbka 1

Produkt	Wychód	Zawartość			Uzysk		
		PAH	Σ PCB	NEL	PAH	Σ PCB	NEL
	%	mg/kg			%		
K	65,44	216	0,291	1900	80,19	92,89	72,71
O	34,56	101	0,042	1350	19,81	7,11	27,29
P	100	176,26	0,205	1710	100	100	100

K – koncentrat, O – odpady, P – nadawa

Próbka 2

Próbka 2 została pobrana poniżej zrzutu ścieków z koksowni Jan Šverma. W tabeli 4 przedstawiono wyniki flotacji. Stwierdzono, że w wyniku flotacji obniża się zawartość NEL o 79% of NEL, PCB o 75% i PAH 84% of PAH.

Tabela 4

Wyniki flotacji – próbka 2

Produkt	Wychód	Zawartość			Uzysk		
		PAH	Σ PCB	NEL	PAH	Σ PCB	NEL
	%	mg/kg			%		
K	68,23	840	0,375	2050	83,91	75,48	78,58
O	31,77	347	0,261	1200	6,09	24,52	21,42
P	100	683	0,339	1780	100	100	100

K – koncentrat, O – odpady, P – nadawa

Próbka 3

Próbka 3 została pobrana ze środka koryta potoku Cerny Prokop, pomiędzy punktami poboru próbki 1 i 2. Wyniki flotacji zamieszczono w tabeli 5. Flotacja pozwoliła na obniżenie w osadzie zawartości NEL o 96%, PCB o 72% i PAH o 77%.

Tabela 5

Wyniki flotacji – próbka 3

Product	Recovery	Content			Recovery		
		PAH	Σ PCB	NEL	PAH	Σ PCB	NEL
	%	mg/kg			%		
K	63,47	548,67	352,44	4636	77,31	72,23	95,99
O	36,53	279,76	235,32	1812	22,69	27,77	4,01
P	100	450,44	309,66	3065,4	100	100	100

K – koncentrat, O – odpady, P – nadawa

Próbka 4

Próbka 4 została pobrana w odległości 200 m od ujścia potoku, 2 m od brzegu. Tabela 6 zawiera uzyskane wyniki, które potwierdzają skuteczność flotacji w procesie oczyszczania osadu dennego – stwierdzono obniżenie zawartości NEL o 77%, PCB o 71% i PAH o 72%.

Tabela 6

Wyniki flotacji – próbka 4

Produkt	Wychód	Zawartość			Uzysk		
		PAH	Σ PCB	NEL	PAH	Σ PCB	NEL
	%	mg/kg			%		
K	51,48	558,38	565,77	5310	72,56	71,05	76,87
O	48,52	224,06	244,55	1695	27,44	28,95	23,13
P	100	396,17	409,91	3556	100	100	100

K – koncentrat, O – odpady, P – nadawa

Analiza wyników flotacji przedstawionych w tabelach 3-6 pozwala stwierdzić, że oczyszczanie osadów w procesie flotacji daje dobre efekty. W każdym przypadku uzyskano zmniejszenie ilości zanieczyszczeń o ok. 70%. Wykazano, że flotacja, jako niedroga metoda separacji, może być dobrą propozycją dla oczyszczania osadów dennych, stanowiących duże obciążenie dla środowiska w rejonie Ostrawy.

Wnioski

Celem pracy była weryfikacja możliwości zastosowania flotacji do oczyszczania osadów dennych z Potoku Cerny Prikop w Ostrawie. Uzyskane wyniki sugerują, że zastosowanie flotacji jest bardzo efektywne i pozwala wyeliminować szkodliwe zanieczyszczenia występujące w osadach dennych.

Bibliografia

1. Kmet S.: Flotacia, Alfa, Bratislava 1986.
2. Spaldon F.: Uprava nerastnych surovin, Alfa, Bratislava 1983.
3. Ahrens M.J., Depree C.V.: Inhomogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size and density fractions of contaminated sediment from Auckland Harbour, New Zealand: an opportunity for mitigation Marine Pollution Bulletin, Volume 48, Issues 3-4, February 2004, Pages 341-350 MULLENEERS H. et al.: Remediation of fine fractions of dredged sediments by flotation. Environmental technology ISSN 0959-3330 2002, vol. 23, no.8, p. 877-887.

4. Fečko P., Janakova I., Raclavská H., Tora B.: Application of flotation by decontamination of sediments from the cerny prikop stream, Recyclace Odpadu, 2008.

Recenzent: Dr hab. inž. Andrzej ŚLĄCZKA, prof. Politechniki Śląskiej

Abstract

The paper deals with an evaluation of flotation application suitability in the sludge decontamination from the Cerny prikop situated in the City of Ostrava. The water quality in the Cerny prikop is predominantly determined by the quality of the discharged water from the Jan Sverma Coking Plant ($0.014 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$) and water from the Central Waste Water Treatment Plant for Ostrava ($0.038 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$), which participate in the course aqosity with two thirds.

Within the construction of D 47 motorway a partial relocation of the water course into a new bed (2.47 km) had been planned below the waste water discharge from the Jan Sverma Coking Plant.

Flotation has not been applied in the cleaning of organically contaminated soils and sediments in the Czech Republic so far. In the CR there are only references on the application of flotation predominantly in the cleaning of oiled water which can be found in the textbooks on the theory of flotation (Kmet, Spaldon). The flotation experiments were carried out in the laboratories of the Institute of Environmental Engineering at the VSB-TU Ostrava on a flotation machine VRF-1, under the following conditions: solid condensation: 150 g /dm^3 , Flotakol NX (collector) dose: 500 g./Mg , flotation time: 10 min. The flotation products (both the concentrate and the tailings) underwent chemical analyses for PAH, PCB and NEL, which were carried out in the laboratories of VÚHU, a.s. in Most. The flotation experiments were done on 4 samples from different sampling points.

With regard to the fact that the content of the organic pollutants in the solids exceeded the limits for dumping this waste on disposal sites a suitable decontaminating technology had to be selected, which would permit a safe disposal of the waste on the disposal site or a new method of utilization of the decontaminated sediment (e.g. for land reclamation).

It is apparent from the flotation experiments that the application of flotation on the given samples is highly effective and the acquired results are excellent. In case of all the samples applying flotation it was possible to reach a pollutant recovery into the concentrate higher than 70 %, which means that the given inexpensive technology it could be possible to treat such sediments which are still a great environmental strain for the City of Ostrava.