



Oczyszczanie ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym łączącym proces koagulacji z ciśnieniowymi technikami membranowymi

Karolina Mielczarek, Anna Kwarciak-Kozłowska

Politechnika Częstochowska

Jolanta Bohdziewicz

Politechnika Śląska, Gliwice

1. Wprowadzenie

Z uwagi na ograniczone zasoby gazu i ropy naftowej podstawowym surowcem energetycznym w Polsce jest nadal węgiel kamienny, wykorzystywany m.in. do produkcji paliw koksowniczych w procesie pirolizy [1]. Jak wiadomo zakłady koksownicze niekorzystnie oddziałują na środowisko naturalne między innymi z uwagi na generowanie podprocesowych wód koksowniczych obciążonych trudno biodegradowalnymi ($BZT_5/ChZT < 0,02$) substancjami toksycznymi [2]. W ich skład wchodzi między innymi: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, związki heterocykliczne, oleje, substancje smołowe oraz związki nieorganiczne tj.: cyjanki, siarczki, siarczany, tiosiarczany, amoniak, a także jony metali ciężkich [3]. Z tego też względu ścieki koksownicze przed odprowadzeniem do odbiornika powinny być poddane procesowi oczyszczania.

W zależności od rodzaju zanieczyszczeń metody ich oczyszczania powinny być tak dobrane, aby przy jak najniższych nakładach finansowych zapewnić najwyższy stopień usunięcia zanieczyszczeń. Zwiększenie efektywności oczyszczania ścieków wiąże się z rozbudową systemów ich oczyszczania o nowe procesy jednostkowe lub sprowadza się do modyfikacji układów już pracujących. Z uwagi na coraz bardziej złożony skład przemysłowych strumieni odpadowych do ich oczyszczania stosuje się układy zintegrowane kojarzące odpowiednie procesy jednostkowe. Wśród metod fizyczno-chemicznych stosowanych w przypadku ścieków obciążonych zanieczyszczeniami występującymi w postaci koloidów i drobnej zawiesiny bardzo często wykorzystywany jest proces koagulacji. Obiecującym rozwiązaniem w oczyszczaniu ścieków koksowniczych wydaje się być zastosowanie układu zintegrowanego łączącego koagulację z ultrafiltracją i odwróconą osmozą [4÷6]. W pracy omówiono wpływ procesu koagulacji na poprawę efektywności oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych w układzie łączącym ciśnieniowe techniki membranowe tj. ultrafiltrację z odwróconą osmozą [1, 2, 7÷9].

Podjęto również próbę określenia możliwości prognozowania wielkości ultrafiltracyjnych strumieni permeatów zarówno w procesie oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie łączącym ciśnieniowe procesy membranowe jak i w przypadku kiedy wody poprocesowe były wstępnie podczyszczane metodą koagulacji.

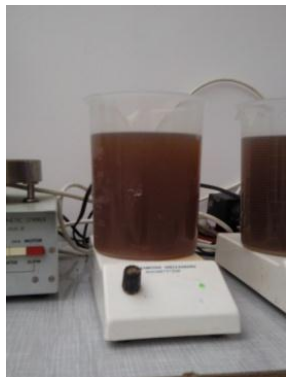
2. Aparatura

Proces koagulacji objętościowej prowadzono w teście naczyniowym z zastosowaniem reaktora o pojemności $3,0 \text{ dm}^3$, którego zawartość mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego [2].

W obu procesach membranowego oczyszczania przedmiotowych ścieków zastosowano układ aparaturowy wyposażony w płytowo-ramowy moduł membranowy typu SEPA CF-NP amerykańskiej firmy Osmonics, zbiornik ścieków o pojemności 8 dm^3 z chłodnicą, rotametr, pompę wysokociśnieniową oraz manometry i zawory. Schemat zastosowanej w badaniach instalacji aparaturowej przedstawiono na rys. 2.

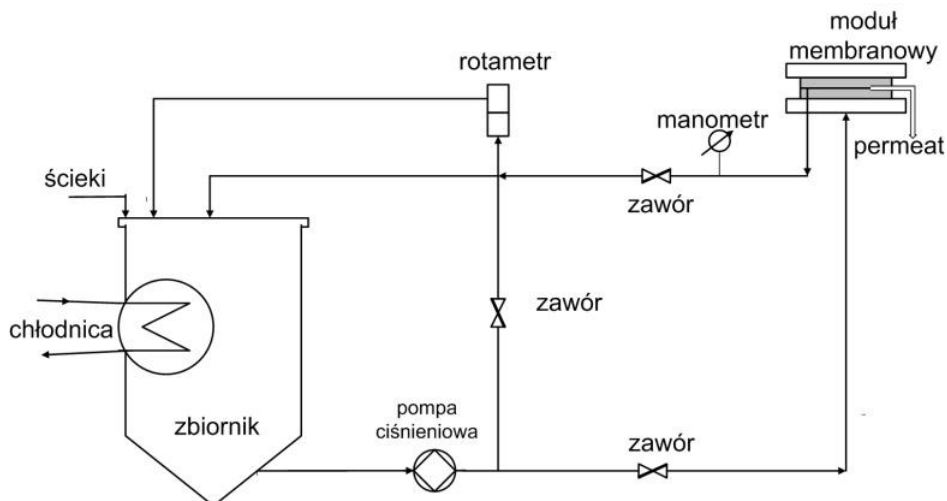
Moduł składał się z dwóch płyt stalowych, pomiędzy którymi umieszczano płaską membranę w formie arkusza prostokątnego o wymiarach $190 \times 140 \text{ mm}$ (powierzchnia całkowita membrany wynosiła 155 cm^2 ,

natomiast powierzchnia filtracji 144 cm²). Całość wprowadzano do obudowy stalowej zapewniającej uszczelnienie układu.



Rys. 1. Zdjęcie aparatury do prowadzenia koagulacji objętościowej ścieków koksowniczych

Fig. 1. Photo of apparatus for carrying out the volumetric coagulation of coking wastewater



Rys. 2. Schemat instalacji aparaturowej do prowadzenia procesu oczyszczania ścieków koksowniczych [8, 9]

Fig. 2. Schematic of apparatus for coking wastewater treatment process [8, 9]

3. Substrat badań

Oczyszczane ścieki koksownicze pochodziły z Zakładu Koksowniczego ISD Huta Częstochowa „Koksownia” Sp. z o.o.

Były one wstępnie poddane oczyszczaniu mechanicznemu dzięki czemu usuwano z nich substancje smołowe, oleje i zanieczyszczenia stałe

(dekantatory), a następnie desorpcji gazowej w celu usunięcia amoniaku. W tabeli 1 przedstawiono wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki koksownicze po wstępnym oczyszczeniu.

Tabela. 1. Charakterystyka ścieków koksowniczych pochodzących z Zakładu Koksowniczego ISD Huta Częstochowa „Koksownia” Sp. z o.o. po wstępnym oczyszczeniu

Table 1. Characteristics of wastewater coming from Coking Industry “Koksownia Częstochowa Nowa” ltd after pre-treatment

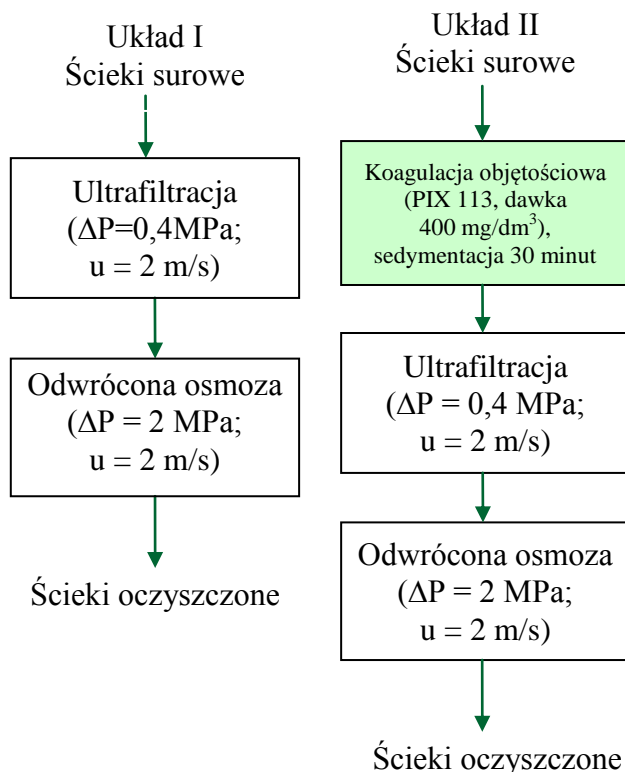
Oznaczenie	Jednostka	Wartość	Dopuszczalne wskaźniki zanieczyszczeń ścieków odprowadzanych do odbiornika (Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984)
pH	-	9,46	6,5÷9,0
ChZT	mg O ₂ /dm ³	6130	125
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	50	25
OW	mg C/dm ³	1245	–
OWO	mg C/dm ³	908	30
Fenol (indeks fenolowy)	mg/dm ³	540	0,1
Azot amonowy	mg NH ₄ ⁺ /dm ³	2633	10
Azot całkowity	mg N/dm ³	6415	30
Cyjanki wolne	mg CN/dm ³	24,8	0,1
Siarczki	mg S/dm ³	3,37	0,2
Przewodność	mS/cm	10,7	–

4. Metodyka badań i oznaczenia analityczne

Ścieki koksownicze oczyszczane były w 2 układach, których schematy blokowe przedstawiono na rys. 3. Układ pierwszy obejmował dwa skojarzone ciśnieniowe procesy membranowe tj. ultrafiltrację i odwróconą osmozę. W układzie drugim wprowadzono dodatkowo proces koagulacji objętościowej, którego celem było wstępne podczyszczenie badanych ścieków (usunięcie substancji koloidalnych wywołujących fouling membran ultrafiltracyjnych), a następnie doczyszczano je stosując tak jak w układzie pierwszym kolejno ultrafiltrację oraz odwróconą osmozę.

W pierwszym etapie badań prowadzonym w układzie I ścieki koksownicze oczyszczano wstępnie w procesie ultrafiltracji, stosując preparowane w warunkach laboratoryjnych membrany polimeru o 16% wag.

zawartości polimeru w roztworze błonotwórczym i o czasie odparowania rozpuszczalnika z powierzchni membrany równym 5 s. Następnie poddawano je kondycjonowaniu, które polegało na filtrowaniu wody dejonizowanej przy zmiennym ciśnieniu transmembranowym w zakresie wartości 0,2÷0,8 MPa. Liniowa prędkość przepływu filtrowanego medium nad powierzchnią membrany wynosiła 2,0 m/s.



Rys. 3. Schemat oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych
Fig. 3. Scheme of coking wastewater treatment

Proces kondycjonowania prowadzono do momentu ustabilizowania się wielkości objętościowego strumienia filtratu w czasie, co świadczyło o uformowaniu się trwałej struktury membrany. Określono również właściwości transportowe membran wyznaczając zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej od wartości stosowanego ciśnienia

transmembranowego ($\Delta P = 0,2 \div 0,8$ MPa, $u = 2,0$ m/s). W dalszej części eksperymentu przystąpiono do oceny efektywności oczyszczania ścieków koksowniczych w pierwszym z zaproponowanych układów, który łączył ze sobą ultrafiltrację ($\Delta P = 0,4$ MPa, $u = 2$ m/s) z odwróconą osmozą ($\Delta P = 2$ MPa, $u = 2$ m/s). Doczyszczanie ścieków po procesie ultrafiltracji prowadzono na komercyjnej polimerowej membranie osmotycznej ADF, amerykańskiej firmy Osminics. Wyznaczano charakterystykę transportową tej membrany ($\Delta P = 0,5 \div 2,0$ MPa, $u = 2$ m/s), a następnie przy ciśnieniu $2,0$ MPa i prędkości liniowej 2 m/s poddawano oczyszczaniu ścieki koksownicze. Efektywność oczyszczania wód poprocesowych z zastosowaniem metod membranowych oceniano wyznaczając zależności doświadczalnych chwilowych strumieni permeatów i przepuszczalności względnej membran od czasu prowadzenia procesu oraz określając zmianę wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki surowe i oczyszczone. Wyznaczano chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), ogólny węgiel organiczny (OWO), węgiel ogólny (OW) oraz stężenia azotu amonowego, fenoli, cyjanków i siarczków. Oznaczenia ChZT wykonywano metodą testową na spektrofotometrze HACH DR 4000, stężenia OWO i OW metodą wysokotemperaturowego katalitycznego utleniania przy użyciu chromatografu gazowego Multi N/C 2100 natomiast cyjanków, fenoli oraz siarczków metodą testową przy użyciu testów kuwetowych firmy Hach Lange na spektrofotometrze DR 2800.

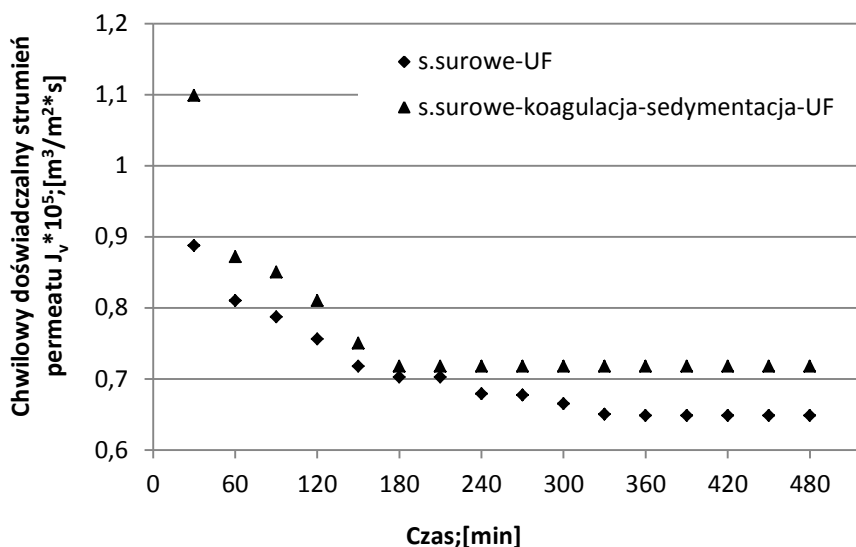
W drugim z zaproponowanych układów po procesie koagulacji ścieków i ich sedymentacji były one kolejno oczyszczane w procesach ultrafiltracji i odwróconej osmozy.

Wcześniej przeprowadzone badania wykazały, że najkorzystniejszym koagulantem stosowanym w oczyszczaniu przedmiotowych ścieków koksowniczych był siarczan żelaza (III) o nazwie handlowej PIX-113, produkowany przez Zakłady Chemiczne „Kemipol” [2]. Dlatego też w procesie koagulacji zastosowano właśnie ten koagulant, poddając wstępnej korekcie kwasowość ścieków do wartości $\text{pH} = 9$. Dawka koagulantu wynosiła 400 mg/dm^3 . Mieszanie ścieków z koagulantem prowadzono w dwóch etapach. Mieszanie szybkie trwające 1 minutę (300 s^{-1}) miało na celu wymieszanie całej zawartości reaktora, natomiast wolne prowadzone przez okres 30 minut (50 s^{-1}) zapewniało powstawanie kłaczków, tworzących w dalszej kolejności większe aglomeraty. Po 30 minutach sedymentacji ścieki wprowadzano do ultrafiltracyjnego modułu membranowego.

5. Wyniki badań i ich omówienie

5.1. Wpływ koagulacji na efektywność oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych

Na rysunku 4 przedstawiono porównanie wielkości strumienia permeatu otrzymanego w procesie ultrafiltracyjnego oczyszczania wód koksowniczych poddanych wstępnemu procesowi koagulacji (układ II) ze strumieniem permeatu uzyskanym w przypadku niskociśnieniowej filtracji ścieków surowych (układ I).



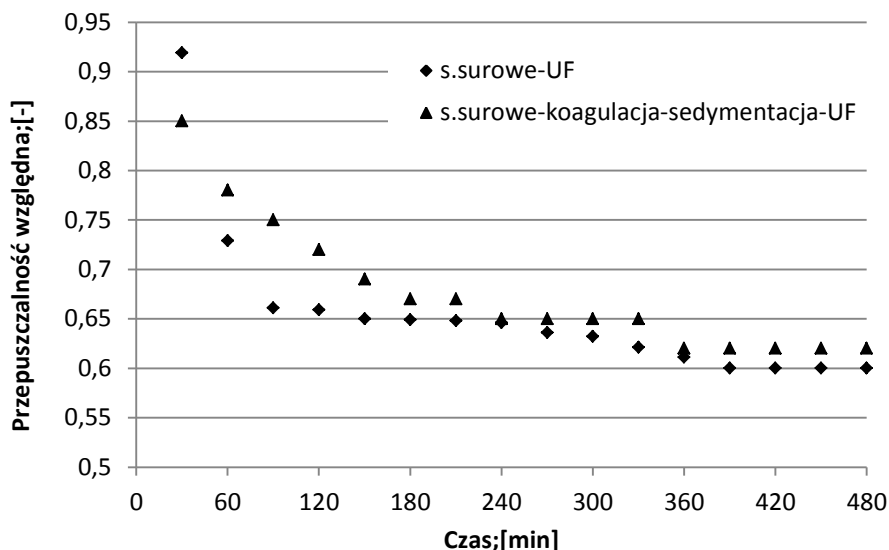
Rys. 4. Zależność zmiany wielkości doświadczalnego chwilowego strumienia permeatu od czasu prowadzenia procesu niskociśnieniowej filtracji membranowej poprocesowych wód koksowniczych

Fig. 4. Dependence of permeate experimental volumetric flux on time of low pressure membrane ultrafiltration of coking wastewater

Wyższą wydajnością charakteryzowała się membrana UF w układzie badawczym II. Wielkość równowagowego strumienia permeatu uzyskanego po czasie 180 minut kształtowała się na poziomie $0,717 \cdot 10^{-5} m^3/m^2 \cdot s$. W przypadku kiedy ultrafiltracyjnemu oczyszczaniu poddawano ścieki surowe (układ I) zaobserwowano późniejsze ustabilizo-

wanie się wielkości równowagowego strumienia permeatu (po 360 min) i był on o 10,7% mniejszy. Różnicę w wielkości strumieni permeatów można wytłumaczyć intensywnością zachodzącego na powierzchni membran ultrafiltracyjnych procesu foulingu. W układzie II, proces filtracji membranowej został poprzedzony koagulacją. Proces ten zapewnił usunięcie ze ścieków surowych substancji koloidalnych przyczyniających się do zanieczyszczenia powierzchni membrany i spadku jej wydajności.

Na rysunku 5 zilustrowano porównanie zależności zmian przepuszczalności względnej membran ultrafiltracyjnych od czasu prowadzenia procesu filtracji w obu układach.



Rys. 5. Porównanie zależności zmian przepuszczalności względnych membran ultrafiltracyjnych od czasu oczyszczania ścieków koksowniczych

Fig. 5. The comparison of relative permeability of membranes on wastewater treatment time for both tested systems

Jak wykazały badania wyższą przepuszczalnością względną charakteryzowała się membrana ultrafiltracyjna na której oczyszczano ścieki poddane procesowi koagulacji. Jej wartość po ustabilizowaniu się strumienia równowagowego permeatu wynosiła 0,62 podczas gdy w układzie I była niższa o 3,2%.

W tabeli 2 przedstawiono charakterystykę oczyszczonych ścieków koksowniczych w procesie ultrafiltracji (układ I) natomiast w tabeli 3 w układzie koagulacja – ultrafiltracja (układ II).

Tabela 2. Efektywność oczyszczania ścieków koksowniczych w procesie ultrafiltracji (układ I)

Table 2. Effectiveness of coking wastewater treatment in the process of ultrafiltration (system I)

Wskaźniki zanieczyszczeń	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone w procesie UF	
		Stężenie zanieczyszczeń	Stopień usunięcia, %
ChZT, mg/dm ³	6130	4273	30,3
OW, mg/dm ³	1245	1143	8,2
OWO, mg/dm ³	908	868	4,4
Indeks fenolowy, mg/dm ³	540	481	10,9
Azot amonowy, mg NH ₄ ⁺ /dm ³	2633	2184	17
Cyjanki wolne, mg/dm ³	24,8	21,2	14,5
Siarczki, mg/dm ³	3,37	0,72	78,6

Widać wyraźnie, że zastosowanie wstępnego podczyszczania procesowych wód koksowniczych metodą koagulacji poprawiło efektywność ich oczyszczania w procesie ultrafiltracyjnym. Stężenia zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych były o 80,6% niższe jeżeli chodzi o ChZT, natomiast stężenia fenoli, cyjanów oraz siarczków obniżyły wartości odpowiednio o 19,7%, 47,6% i 93,8%. Na uwagę zasługuje wysoki stopień usunięcia azotu amonowego, który prawdopodobnie w formie amoniaku (wysokie pH ścieków) uległ desorpcji gazowej w trakcie prowadzenia procesu.

Reasumując można stwierdzić, że z przebadanych układów, tak jak się spodziewano, żaden nie zapewnił odpowiednio wysokiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń z oczyszczanych ścieków, co skutkowało brakiem możliwości bezpośredniego odprowadzenia ich do odbiornika. Uniemożliwiło to również wykorzystanie oczyszczonych wód poprocesowych jako wody technologicznej w ciągu produkcyjnym koksu wielkopieczowego, np. do jego gaszenia.

Tabela 3. Efektywność oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie koagulacja – ultrafiltracja (układ II)

Table 3. Effectiveness of coking wastewater treatment in coagulation and ultrafiltration (system II)

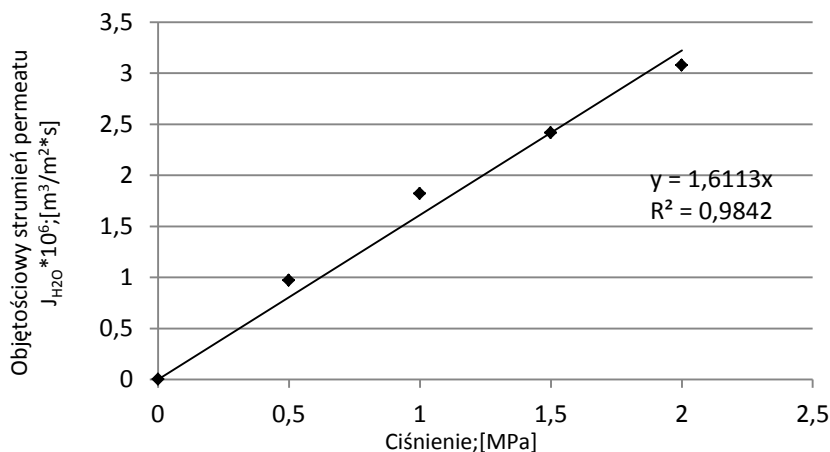
Wskaźniki zanieczyszczeń	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone w procesie koagulacja – UF	
		Stężenie zanieczyszczeń	Stopień usunięcia, %
ChZT, mg/dm ³	6130	1184,7	80,6
OW, mg/dm ³	1245	980,9	21,2
OWO, mg/dm ³	908	781,9	13,9
Indeks fenolowy, mg/dm ³	540	437	19,7
Azot amonowy, mg NH ₄ ⁺ /dm ³	2633	991,2	62,4
Cyjanki wolne, mg/dm ³	24,8	13	47,6
Siarczki, mg/dm ³	3,37	0,21	93,8

5.2. Doczyszczanie ścieków koksowniczych metodą odwróconej osmozy z zastosowaniem komercyjnej membran polimerowej ADF

Doczyszczanie ścieków koksowniczych po oczyszczeniu metodą ultrafiltracji oraz w układzie zintegrowanym koagulacja-ultrafiltracja prowadzono w procesie odwróconej osmozy stosując poliamidową membranę osmotyczną ADF amerykańskiej firmy Osmonics. Rys. 6 przedstawia zależność strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia transmembranowego.

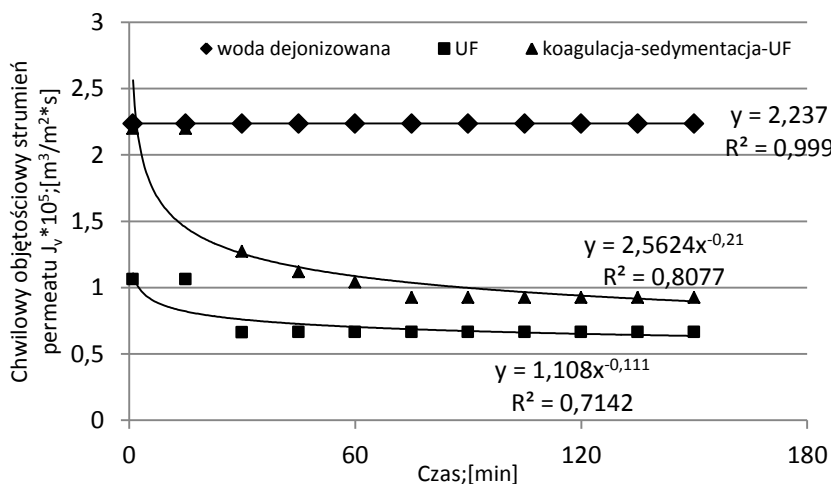
Zależność strumienia wody dejonizowanej od stosowanego ciśnienia transmembranowego opisuje równanie liniowe, a wysoka wartość współczynnika korelacji równego 0,98 świadczy o prawidłowym dopasowaniu linii regresji do wyników pomiarów.

Na rys. 7 przedstawiono porównanie zależności zmiany objętościowych strumieni permeatów od czasu prowadzenia wysokociśnieniowej filtracji membranowej doczyszczanych ścieków dla obu układów. Wyższą wydajnością charakteryzowała się membrana osmotyczna w układzie II ($0,926 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), w przypadku której po 75 minutach pracy ustabilizował się strumień permeatu i był o 39,2% wyższy w porównaniu ze strumieniem uzyskanym w układzie I ($0,665 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$).



Rys. 6. Zależność strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia transmembranowego dla membrany osmotycznej ADF

Fig. 6. The dependence of the deionized water volumetric flux on transmembrane pressure for ADF osmotic membrane



Rys. 7. Porównanie zależności doświadczalnych chwilowych strumieni permeatów od czasu oczyszczania ścieków koksowniczych w procesie odwróconej osmozy w obu układach badawczych

Fig. 7. Comparison of the dependences permeate experimental fluxes on wastewater treatment time in the process of reversed osmosis for both investigated systems

W tabelach 4 i 5 zestawiono wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki po poszczególnych etapach ich oczyszczania układach.

Otrzymane wyniki badań pozwalają wnioskować, że ścieki oczyszczone w procesie odwróconej osmozy nadal nie spełniały norm jakościowych przedstawionych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r., 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 amonowego. W obu przebadanych układach stwierdzono prawie 2-krotne przekroczenie dopuszczalnego stężenia amoniaku lotnego w przeliczeniu na jony NH_4^+ . Kształtowało się ono na poziomie około 20 mg/dm^3 . W związku z tym poprocesowe wody koksownicze przed odprowadzeniem do odbiornika naturalnego lub kanalizacji powinny być dodatkowo poddane np. procesowi desorpcji gazowej. Mogą natomiast być zawrócone do cyklu produkcyjnego koksu jako woda do jego gaszenia.

Tabela 4. Efektywność oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie ultrafiltracja – odwrócona osmoza

Table 4. Effectiveness of coking wastewater treatment in ultrafiltration – reversed osmosis system

Wskaźnik zanieczyszczeń	Jednostka	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone			
			Ultrafiltracja		Odwrócona osmoza	
			Wartość	R*, %	Wartość	R*, %
ChZT	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	6130	4273	30,3	118	98,0
OW	$\text{mg C}/\text{dm}^3$	1245	1143	8,2	35,4	97,2
OWO	$\text{mg C}/\text{dm}^3$	908	868	4,4	23,9	97,4
Fenole-indeks fenolowy	mg/dm^3	540	481	10,9	0	100
Azot amonowy	mg/dm^3	2633	2184	17	20,7	99,2
Cyjanki wolne	mg/dm^3	24,8	20,1	18,9	0	100
Siarczki	mg/dm^3	3,37	0,72	78,6	0,005	99,8

*R – stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]

Tabela 5. Efektywność oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie koagulacja – ultrafiltracja – odwrócona osmoza

Table 5. Effectiveness of coking wastewater treatment in coagulation – ultrafiltration – reversed osmosis system

Wskaźnik zanieczyszczeń	Jednostka	Ścieki. surowe	Ścieki oczyszczone			
			Koagulacja- Ultrafiltracja		Odwrócona osmoza	
			Wartość	R*, %	Wartość	R*, %
ChZT	mg O ₂ /dm ³	6130	1184,7	80,7	110	98,2
OW	mg C/dm ³	1245	980,9	21,2	31,5	97,7
OWO	mg C/dm ³	908	781,9	13,9	20,9	97,7
Fenole-indeks fenolowy	mg/dm ³	540	437	19,1	0	100
Azot amonowy	mg/dm ³	2633	991,2	62,4	19,7	99,3
Cyjanki wolne	mg/dm ³	24,8	13	47,6	0	100
Siarczki	mg/dm ³	3,37	0,21	3,8	0,004	99,9

*R – stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]

5.3. Modelowanie procesu ultrafiltracji w procesie oczyszczania ścieków koksowniczych

W pracy podjęto próbę określenia możliwości prognozowania wielkości ultrafiltracyjnych strumieni permeatów w procesie oczyszczania ścieków koksowniczych w obu układach badawczych. Obliczenia oparto o założenia modelu relaksacyjnego, opisującego zmiany strumienia permeatu podczas filtracji membranowej prowadzonej w układzie niestacjonarnym [4, 10÷12]. Wyznaczono zależność teoretycznego chwilowego strumienia permeatu od czasu prowadzenia niskociśnieniowej membranowej filtracji oraz porównano go z wyznaczonym strumieniem doświadczalnym.

W modelu relaksacyjnym bilans transportu masy w procesie filtracji membranowej opisuje równanie [4, 10÷12]:

$$\frac{d}{dt} (J - J_{\infty}) + \frac{t}{t_0} (J - J_{\infty}) = 0 \tag{1}$$

Całkowanie w granicach od t i t₀ = 0 przy założeniu, że J(t)_{t=0} = J₀

Pozwala ono na określenie zmian strumienia permeatu w trakcie prowadzenia procesu filtracji.

$$\ln\left(\frac{J - J_{oo}}{J_0 - J_{oo}}\right) = -\frac{t}{t_0} \quad (2)$$

gdzie:

$$J_{t=0} = J_0,$$

$$J_{t \rightarrow \infty} = J_{oo},$$

t_0 – stała czasowa.

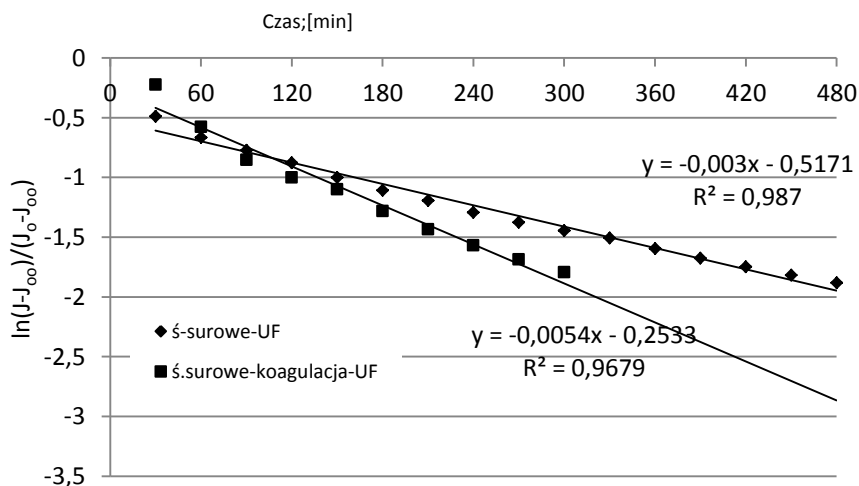
Stałą czasową charakteryzującą szybkość zanikania strumienia permeatu wyznaczono z równania (2) metodą graficzną:

$$t_0 = |1/a| \quad (3)$$

gdzie:

a – współczynnik kierunkowy prostej ($y = a \cdot t$) charakteryzujący proces filtracji dla badanej membrany.

Na rys. 8 przedstawiono przykład graficznego wyznaczania stałych czasowych t_0 charakteryzujących szybkość zanikania ultrafiltracyjnych strumieni permeatów w obu układach pomiarowych.

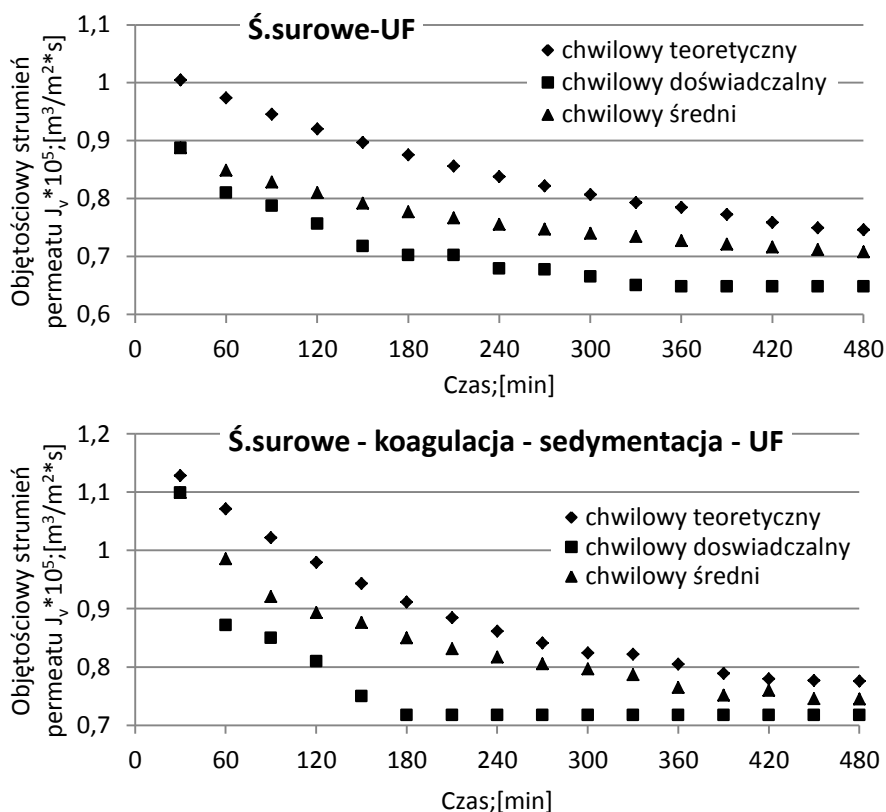


Rys. 8. Wyznaczanie stałych czasowych t_0 dla procesów ultrafiltracyjnego oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych w układach badawczych
Fig. 8. Determination of time constants (t_0) for ultrafiltration treatment of coking wastewaters in the research systems

Przekształcenie zależności (2), która jest rozwiązaniem równania (1) dla następujących warunków brzegowych: $t = 0 \rightarrow J = J_0$ oraz $t = \infty \rightarrow J = J_{\infty}$, umożliwia wyznaczenie zależności teoretycznego chwilowego objętościowego strumienia permeatu (J_t) od czasu procesu filtracji:

$$J_t(t) = (J_0 - J_{\infty}) \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) + J_{\infty} \quad (4)$$

Rozwiązanie powyższego równania umożliwiło wyznaczenie na drodze doświadczalnej strumienia początkowego permeatu (J_0), strumienia równowagowego – nasycenia (J_{∞}) oraz stałej czasowej (t_0).



Rys. 9. Porównanie strumieni permeatów chwilowych doświadczalnych z chwilowymi teoretycznymi otrzymanych w procesie oczyszczania ścieków koksowniczych w badanych układach

Fig. 9. Comparison of experimental temporary, and theoretical volumetric fluxes on time of coking wastewater treatment for both systems

Widać wyraźnie, że dla obu układów strumienie permeatów maleją w trakcie prowadzenia niskociśnieniowej filtracji. Wartości rzeczywistych chwilowych objętościowych strumieni permeatów są niższe w porównaniu z wartościami chwilowych objętościowych strumieni teoretycznych, zwłaszcza w początkowej fazie procesu ultrafiltracji. Fakt ten można wytłumaczyć tym, że stosowany w obliczeniach strumienia teoretycznego model matematyczny nie uwzględnia złożoności procesów zachodzących na powierzchni i w porach membran. Proces foulingu, zwłaszcza dla membran o bardziej otwartej strukturze przebiega zdecydowanie intensywniej w pierwszym okresie filtracji tj. w początkowej fazie kontaktu membrany z medium filtrowanym.

Teoretyczną średnią wartość strumienia permeatu wyznaczono całkując równanie (4):

$$J_{\text{śrt.}} = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} J_1(t) dt = J_0 - \frac{(J_0 - J_{00})}{e} = J_0 - 0,37 (J_0 - J_{00}) \quad (5)$$

w granicach całkowania: $t = 0$ i $t = t_0$.

Natomiast doświadczalną średnią wartość strumienia w czasie opisano równaniem:

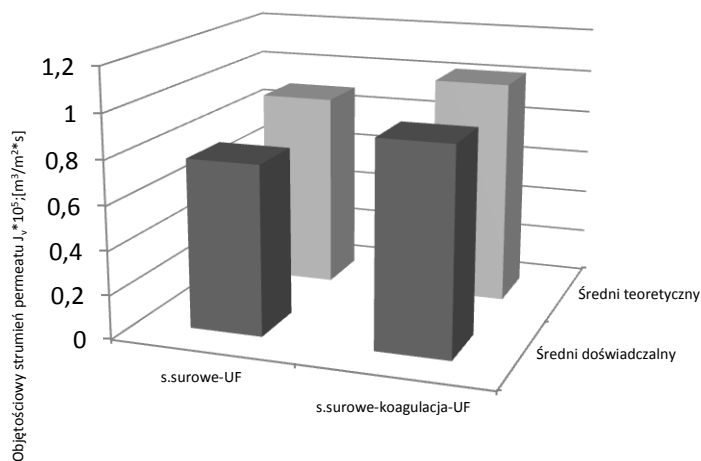
$$J_{\text{śr. dośw.}} = \frac{1}{t_r} \int_0^{t_r} J_{\text{dośw.}}(t) dt \quad (6)$$

gdzie:

t_r – czas dłuższy od czasu t_0 , w którym objętościowy strumień permeatu osiąga wartość równowagową oznaczoną J_{00} .

Na rys. 10 przedstawiono porównanie średnich doświadczalnych ze średnimi teoretycznymi strumieniami permeatów uzyskanymi w procesie oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych w przebadanych układach.

Wyższy średni strumień teoretyczny odnotowano dla układu z wprowadzoną wstępną koagulacją. Kształtował się on na poziomie $1,018 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ i był tylko o 8,7% wyższy w porównaniu ze strumieniem doświadczalnym.



Rys. 10. Porównanie średnich doświadczalnych ze średnimi teoretycznymi strumieniami permeatów uzyskanymi w procesie oczyszczania ścieków koksowniczych w przebadanych układach zintegrowanych

Fig. 10. Comparison of average experimental and theoretical permeates fluxes obtained in coking wastewater treatment in both integrated systems

Podobną zależność odnotowano dla układu bez procesu koagulacji. Wartość średniego teoretycznego strumienia permeatu była w tym przypadku wyższa o 13,5% w porównaniu do średniego strumienia doświadczalnego ($0,772 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$).

6. Wnioski

- Zastosowanie procesu koagulacji, jako etapu wstępnego podczyszczania poprocesowych wód koksowniczych, skutkowało zwiększeniem chwilowego doświadczalnego strumienia permeatu o 10,3% ($0,717 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) oraz wyższą efektywnością ich oczyszczania. Ścieki oczyszczone w układzie zintegrowanym charakteryzowały niższe wartości wskaźników zanieczyszczeń, a mianowicie: ChZT – $1184,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$, OWO – $781,9 \text{ mg}/\text{dm}^3$, OW – $980,9 \text{ mg}/\text{dm}^3$, stężenia cyjanów wolnych – $13 \text{ mg}/\text{dm}^3$, fenoli – $437 \text{ mg}/\text{dm}^3$, siarczków – $0,21 \text{ mg}/\text{dm}^3$, N-NH_4^+ – $991,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

- Ponieważ ścieki doczyszczane metodą odwróconej osmozy posiadały za wysokie stężenia azotu amonowego (układ I – 19,7 mg $\text{NH}_4^+/\text{dm}^3$, układ II – 20,7 mg $\text{NH}_4^+/\text{dm}^3$), przed ich odprowadzeniem do odbiornika naturalnego powinny być poddane np. procesowi desorpcji gazowej. Mogą jednak być bezpośrednio wykorzystane jako woda techniczna do gaszenia koksu.
- Wprowadzenie procesu koagulacji umożliwiło również uzyskanie wyższego strumienia permeatu podczas doczyszczania poprocesowych wód koksowniczych w procesie wysokociśnieniowej filtracji membranowej. Jego wartość po 75 minutach filtracji ustabilizowała się na poziomie $0,926 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ i była o 39,2% wyższa w porównaniu z układem bez wstępnego oczyszczania ścieków metodą koagulacji ($0,665 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$).
- Wielkości teoretycznych chwilowych strumieni permeatów otrzymane na drodze obliczeń przeprowadzonych w oparciu o założenia modelu relaksacyjnego są zbliżone do uzyskanych na drodze doświadczalnej. Istnieje więc możliwość prognozowania zmiany wielkości strumienia permeatu w procesie ultrafiltracyjnego oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych na podstawie znajomości strumieni permeatów początkowego i nasycenia (równowagowego) oraz stałej czasowej.

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

Literatura

1. **Bohdziewicz J., Mielczarek K., Kwarciak-Kozłowska A.:** *Ciśnieniowe techniki membranowe w oczyszczaniu poprocesowych wód koksowniczych.* Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, vol. 65, tom. 1, s. 53÷58, 2010.
2. **Mielczarek K., Bohdziewicz J., Kwarciak-Kozłowska A.:** *Oczyszczanie ścieków koksowniczych z zastosowaniem procesu koagulacji.* Materiały konferencyjne XVI Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej pt. Zapobieganie zanieczyszczeniu, przekształcaniu i degradacji środowiska, Nauka Przyroda Technologie, Szczyrk 18÷19 listopada, 34, 2010.

3. **Olczak Cz., Wodecki W.:** *Oczyszczanie poprocesowych wód koksowniczych z chemisorpcją inhibitorów i produktów biodegradacji z zastosowaniem PIX-u 113*. Materiały konferencyjne Seminarium Kemipolu, Kopenhaga 22 września 2008.
4. **Rajca M., Konieczny K., Bodzek M.:** *Modelowanie wydajności procesu filtracji membranowej wody w układzie hybrydowym koagulacja-MF*. Cz. I – membrany kanalikowe ceramiczne. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, 36, s. 521÷529, 2006.
5. <http://www.kczn.yoyo.pl/>
6. **Bartkiewicz B.:** *Ścieki przemysłowe*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2000.
7. **Koziorowski B., Kucharski J.:** *Ścieki przemysłowe*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 1964.
8. **Mielczarek K., Bohdziewicz J., Kwarciak-Kozłowska A.:** *Membrany polisulfonowe w oczyszczaniu ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym ultrafiltracja – odwrócona osmoza*. Proceedings of ECOpole, vol. 3, No. 1, s. 185÷190, 2009.
9. **Mielczarek K., Bohdziewicz J., Kwarciak-Kozłowska A., Korus I.:** *Modelowanie wydajności procesu ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych z zastosowaniem membran komercyjnych*. Proceedings of ECOpole, vol. 3, No. 2, s. 483÷489, 2009.
10. **Rajca M., Konieczny K., Bodzek M.:** *Modelowanie wydajności procesu filtracji membranowej wody w układzie hybrydowym koagulacja-UF/MF*. Cz. II – membrany kapilarne, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, 36, s. 530÷538, 2006.
11. **Konieczny K.:** *Ultrafiltracja i mikrofiltracja w uzdatnianiu wód do celów komunalnych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria: Inżynieria Środowiska Zeszyt Z. 42, Gliwice, 2000.
12. **Rajca M., Bodzek M., Konieczny K.:** *Modelowanie wydajności ultrafiltracji i mikrofiltracji w oczyszczaniu wód naturalnych w układzie hybrydowym z koagulacją*. Ochrona Środowiska, 30(1), s. 13÷20, 2008.

Coking Wastewater Treatment in the Integrated System Coagulation – Pressure Membrane Techniques

Abstract

The paper presents results of studies aimed at determining the effectiveness of coking wastewater treatment in two integrated systems. In one system wastewater is treated using combined processes of ultrafiltration and reverse osmosis. In the second system, to increase the efficiency of wastewater treatment, an additional step of treatment is introduced – initial volume coagulation. Low-pressure membrane filtration process was carried out on membrane made of polysulfone 16% by weight. The participation of film-forming polymer in solution and during the evaporation of the solvent from the membrane surface equal to 5 s. The introduction of coking wastewater pre-treatment by coagulation method resulted in the removal of such contaminants which are present mainly in the form of colloidal and macromolecular substances and thus provided a more efficient membrane ultrafiltration in the next stage of purification. Treatment of wastewater after the filtration process was performed by low-pressure reversed osmosis on membrane of polyamide-type ADF's Osmonics. Basing on assumptions of relaxation model, describing the changes in permeate flux during membrane filtration system carried out in non-stationary system, attempt to determine the possibilities of predicting the size of ultrafiltration permeate fluxes was made.