

Michał Pniak, Jacek Włodyga, Kazimierz Grabas, Mieczysław Steininger

Technologia oczyszczania ścieków zaolejonych i silnie alkalicznych

Wiele zakładów produkcyjnych, pomimo wprowadzenia na rynek nowych środków myjących do usuwania zabrudzeń pochodzących od olejów i smarów, nadal chętnie stosuje do mycia – głównie ze względu na uzyskiwane efekty – roztwór sody kaustycznej (NaOH).

Podstawową trudnością w oczyszczaniu ścieków alkalicznych pochodzących z mycia maszyn jest fakt, że przy wykorzystaniu ogólnie stosowanych procedur oczyszczania, polegających na takich operacjach jak korekta pH i koagulacja, na powierzchni tych ścieków tworzy się lepka, mazista, trudno filtrowalna warstwa zawierająca mydła i zemulgowane oleje.

Ścieki zaolejone powstają w procesach odtłuszczenia powierzchni oraz mycia maszyn, urządzeń i ich części zanieczyszczonych olejami i smarami, co ma miejsce szczególnie w przemyśle maszynowym i wydobywczym, w takich zakładach jak lokomotywnie, parowozownie, warsztaty remontowe maszyn górniczych, bazy napraw taboru samochodowego, galwanizernie itp.

Do ścieków tych przedostają się oleje i smary, tworzące wraz z ługiem mydła, oraz wodne emulsje olejowe i farby. Sprzyja temu podwyższona temperatura mycia, wynosząca 80+90 °C. Zużyty roztwór myjący jest uciążliwym odpadem, głównie ze względu na bardzo wysokie wartości wskaźników zanieczyszczeń.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań technologicznych oczyszczania ścieków zaolejonych pochodzących z mycia podzespołów maszyn górniczych roztworem sody kaustycznej.

Badania laboratoryjne

Dla zwiększenia skuteczności oddzielenia osadów, rozbicia emulsji olejowej oraz adsorpcji olejów i smarów wykorzystano opracowaną w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej sorbent mineralno-węglowy [1–5], którego produkcja jest obecnie uruchamiana – w ramach projektu celowego – w „Hydromecie” sp. z o.o. w Kowarach. Charakterystykę sorbentu przedstawiono w tabeli 1.

Mgr M. Pniak, mgr inż. J. Włodyga: Politechnika Wrocławska, Zakład Badawczo-Wdrożeniowy Inżynierii Ochrony Środowiska, ul. Konstytucji 3-Maja 10, 58–506 Jelenia Góra

Dr inż. K. Grabas, dr inż. M. Steininger: Politechnika Wrocławska, Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław

Próbki ścieków do badań pobierano i utrwalano zgodnie z obowiązującymi normami, tj. PN-74/C-04620 i PN-88/C-04632. Oznaczenia wartości poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń wykonano wg PN.

W wyniku zastosowania pylistego sorbentu w dawkach od 1 do 8 kg/m³ usunięto utrzymującą się na powierzchni ścieków warstwę organiczną zemulgowanych mydeł, olejów oraz farby, przy czym powstałe aglomeraty zanieczyszczeń oraz sorbentu bardzo szybko sedymentowały. Dodatek sorbentu poprawiał jednocześnie właściwości filtracyjne powstałych osadów.

W oparciu o wyniki badań laboratoryjnych opracowano technologię oczyszczania ścieków zaolejonych i zatłuszczonych, którą zgłoszono do opatentowania [6]. Wyniki badań laboratoryjnych wykazały, że wskaźniki zanieczyszczeń ścieków z mycia części maszyn zmieniały się w bardzo szerokich

Tabela 1. Charakterystyka sorbentu mineralno-węglowego produkcji „Hydromet” sp. z o.o. w Kowarach

Parametr	Jednostka	Zakres wartości
Granulacja	mm	do 0,4
Gęstość nasypowa	kg/m ³	600+890
Gęstość rzeczywista	kg/m ³	1.960-2.300
Liczba metylenowa	–	2-4
Zawartość części mineralnych	% mas.	79+90
Zawartość części lotnych	% mas.	3-7
Porowatość	cm ³ /g	0,54-0,62
Powierzchnia właściwa BET	m ² /g	99+245
Objętość porów przejściowych	cm ³ /g	0,17-0,29
Objętość mikroporów	cm ³ /g	0,01+0,04
Średni promień porów	nm	3,63-4,58
Nasiąkliwość wodna	g/cm ³	co najmniej 0,5
Nasiąkliwość w stosunku do frakcji naftowych (paliwa, nafta)	cm ³ /cm ³	co najmniej 0,7

Tabela 2. Wyniki badań laboratoryjnych oczyszczania ścieków

Parametr	Jednostka	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone
pH	–	13,2	7,5
Barwa	–	ciemnobrunatna	jasnożółta
Zapach	–	z3s (oleje)	z1s (oleje)
ChZT	gO ₂ /m ³	72.800	4.800
Sucha pozostałość	g/m ³	124.360	73.803
Substancje rozpuszczone	g/m ³	84.100	73.803
Substancje ekstrahujące się eterem naftowym	g/m ³	18.020	42,6
Zawiesiny ogólne	g/m ³	40.260	0
Azot azotanowy	gN/m ³	1.129	350
Chlorki	gCl ⁻ /m ³	500	90
Siarczany	gSO ₄ ²⁻ /m ³	310	45.439
Ogólny węgiel organiczny	gC/m ³	2.610	430

granicach. W tabeli 2 przedstawiono przykładowo wyniki badań dla ścieków o najwyższych wartościach wskaźników zanieczyszczeń, przy zastosowaniu procedury technologicznej polegającej na rozcieńczeniu ścieków, neutralizacji, koagulacji siarczanem glinu, adsorpcji i zastosowaniu flokulantu.

Charakterystyka technologii oczyszczania ścieków

Proces oczyszczania ścieków, tj. zużytego roztworu myjącego, polegał na usunięciu olejów, smarów, mydeł, farby oraz zawiesin, a następnie na zawróceniu oczyszczonego roztworu do procesu mycia. Można wyróżnić następujące zasadnicze etapy tego procesu:

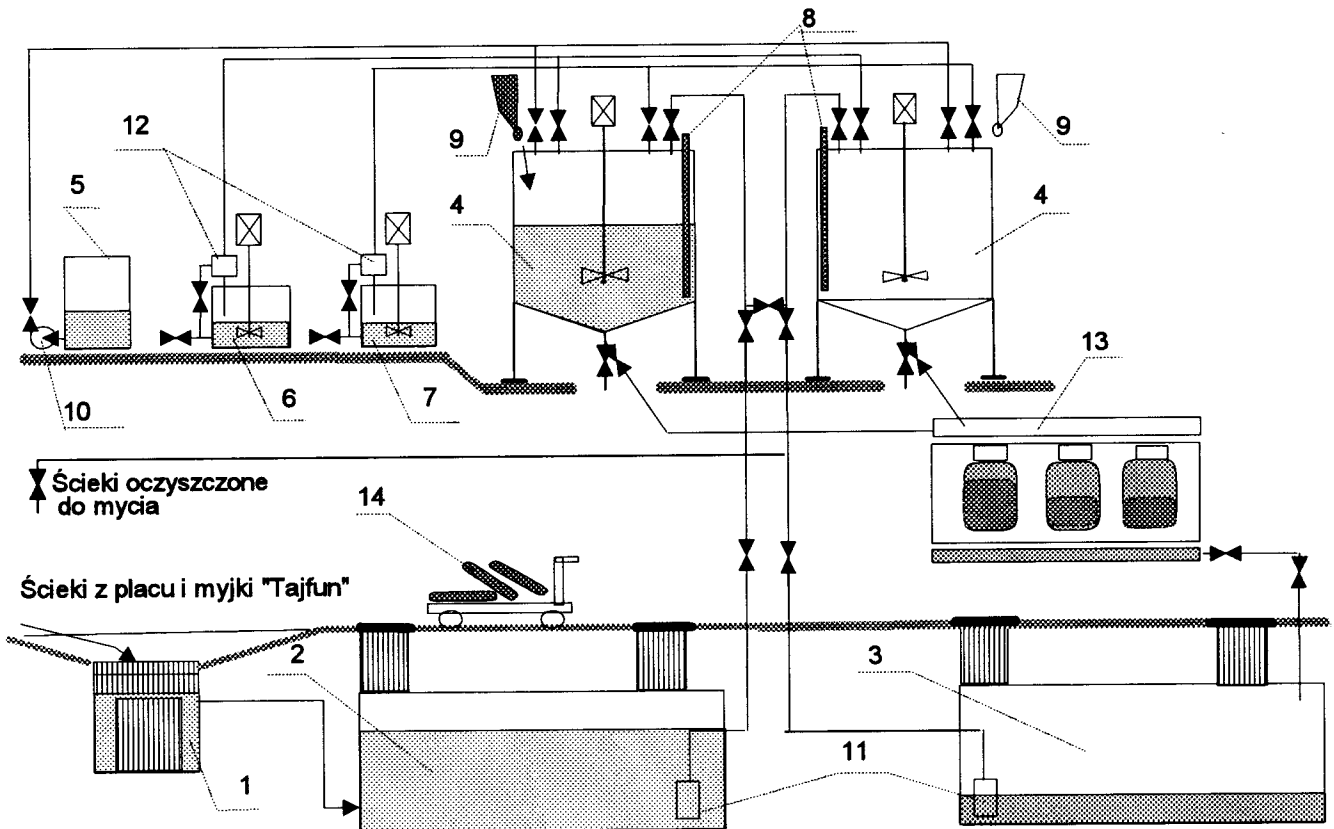
- rozcieńczenie zużytego roztworu myjącego za pomocą roztworu oczyszczonego,
- neutralizacja roztworu kwasem siarkowym,
- koagulacja siarczanem glinu,
- sorpcja zanieczyszczeń organicznych na sorbencie mineralno-węglowym,
- flokulacja i sedymentacja zawiesin,
- usunięcie zawiesin z roztworu myjącego w procesie filtracji.

Schemat technologiczny oczyszczalni ścieków przedstawiono na rysunku 1.

Prototypowa chemiczna oczyszczalnia ścieków

W oparciu o uzyskane wyniki badań zaprojektowano i wybudowano dla Warsztatów Naprawczych KWB „Konin” w Kleczewie prototypową oczyszczalnię ścieków silnie alkalicznych o wydajności 10 m³/d [7]. Ścieki w tym zakładzie powstają okresowo, to znaczy po wyczerpaniu zdolności myjących 5-procentowego roztworu sody kaustycznej. W warsztatach zainstalowane są dwie myjki typu „Tajfun”; dla jednego zestawu objętość robocza roztworu myjącego wynosi 450 dm³. Części maszyn myje są w myjce w temperaturze 80+90 °C. Duże elementy maszyn górniczych, nie mieszczące się w myjce, myte są na placu po wstępnym mechanicznym usunięciu zanieczyszczeń (przez polewanie roztworem sody kaustycznej) i następnie poddawane są szczotkowaniu oraz oplukaniu wodą.

Te dwa rodzaje ścieków, zasadniczo różniące się między sobą, gromadzone są we wspólnym zbiorniku magazynowym, z którego pompowane są okresowo do reaktora. W reaktorze z mieszałem ścieki surowe rozcieńczane są ściekami oczyszczonymi w stosunku objętościowym 1:4. Po rozcieńczeniu ścieków prowadzi się ich neutralizację stężonym kwasem siarkowym do wartości pH=9,0±0,5. Po neutralizacji do roztworu dawkowane są kolejno: 20% roztwór siarczanu glinu, adsorbent oraz flokulant F-81 produkcji francuskiej. Dobre efekty uzyskano również stosując flokulanty krajowe Rokrysol WF-1 i WF-2 produkcji ZCh „Rokita” SA w Brzegu



Rys. 1. Schemat układu urządzeń chemicznej oczyszczalni ścieków (1 – studzienka-osadnik, 2 – zbiornik ścieków surowych, 3 – zbiornik ścieków oczyszczonych, 4 – zbiorniki reakcyjne, 5 – zbiornik kwasu, 6 – zbiornik koagulantu, 7 – zbiornik flokulantu, 8 – dozownik sorbentu, 10 – pompy zatapialne, 11 – pompa dozująca kwas, 12 – pompy dozujące koagulant i flokulant, 13 – urządzenie DRAIMAD do odwadniania osadu, 14 – worki z osadem)

Tabela 3. Wyniki badań pilotowych oczyszczania ścieków

Parametr	Jednostka	Ścieki surowe (uśrednione)			Ścieki oczyszczone		
		1	2	3	1	2	3
Temperatura	°C	17	13	20	20	13	–
Barwa	gPt/m ³	ciemnobrazowa	ciemnobrazowa	brazowa	zółta	zółta (100)	100
Mętność	g/m ³	–	–	–	20	20	30
Zapach	–	z3s (oleje)	z2s (oleje)	z2s (oleje)	z1s (oleje)	z1s (oleje)	z1s (oleje)
pH	–	12,39	11,82	9,22	6,48	6,38	5,94
ChZT	gO ₂ /m ³	6.516,0	3.980,0	2.336,5	1.324,0	994,6	421,2
Sucha pozostałość	g/m ³	7.713,0	7.108,0	4.984,0	8.802,1	7.522,0	4.911,0
Substancje rozpuszczone	g/m ³	2.793,0	5.013,0	4.122,0	8.693,6	7.323,0	4.808,0
Zawiesiny ogólne	g/m ³	4.920,0	2.095,0	862,0	108,5	199,0	103,0
Azot azotanowy	gN/m ³	85,9	82,0	–	77,3	80,3	25,4
Fosforany	gPO ₄ ³⁻ /m ³	12,8	–	2,80	8,9	0,03	2,64
Ogólny węgiel organiczny	gC/m ³	552,0	–	130,0	198,9	56,0	60,0
Substancje ekstrahujące się eterem naftowym	g/m ³	834,0	249,0	288,0	15,6	5,1	8,4
Chlorki	gCl ⁻ /m ³	900,0	–	200,0	580,0	500,0	100,0
Siarczany	gSO ₄ ²⁻ /m ³	241,0	575,0	1.785,4	5.694,8	2.884,5	3.045,2
Objętość ścieków	m ³	–	–	–	–	–	–
– surowych	–	5	1	3,75	–	–	–
– oczyszczonej	–	–	–	–	–	–	–
do rozcieńczenia	–	0	2	1,25	–	–	–
H ₂ SO ₄ (96%)	dm ³ /m ³	2,8	0,67	0,4	–	–	–
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O (20%)	dm ³ /m ³	10	13,3	10	–	–	–
Sorbent	kg/m ³	8	3,3	4	–	–	–
Flokulant F-81 (0,25%)	dm ³ /m ³	20	26,7	20	–	–	–

Tabela 4. Charakterystyka osadów ściekowych

Parametr	Jednostka	Numer próby		
		1	2	3
Uwodnienie	%	58,0	84,0	77,0
Gęstość osadu uwodnionego	g/cm ³	1,208	1,040	1,119
Gęstość osadu wysuszonego (105 °C)	g/cm ³	0,624	0,542	0,595
Zawartość substancji mineralnych	% mas.	78,0	73,0	78,0
Zawartość substancji organicznych	% mas.	22,0	27,0	22,0
Zawartość substancji ekstrahujących się eterem naftowym	% mas.	6,29	4,37	7,68
Zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie	% mas.	92,99	95,36	95,5
Wyciąg wodny	–	–	–	–
– pH	–	7,70	7,45	7,23
– substancje rozpuszczone	%	7,01	4,64	4,50
– sól	mgNa/g	8,0	8,9	8,1
– wapń	mgCa/g	0,15	0,23	0,89
– siarczany	mgSO ₄ ²⁻ /g	43,2	17,36	16,96
– chlorki	mgCl ⁻ /g	2,5	2,25	1,63
– azotany	mgN/g	0,5	0,60	0,43
Zawartość popiołu po spaleniu osadu w 1000 °C	% mas.	75,5	71,0	75,5
pH wyciągu wodnego z popiołu	–	8,80	7,89	8,18

Dolnym oraz brytyjski ZETAG 57. Ścieki mieszane są z reagentami przez około 20 minut, a następnie poddawane są przez około 10 minut sedymentacji. Wydzielone osady odprowadzane są z reaktora do urządzenia odwadniającego DRAIMAD, produkcji Teknofanghi (Włochy). W wyniku procesów koagulacji, sorpcji, flokulacji i sedymentacji, ze ścieków usuwane są zanieczyszczenia koloidalne i zawieszane oraz pływające na powierzchni zanieczyszczenia organiczne (oleje, smary i mydła), a także częściowo substancje nieorganiczne.

Powstające w wyniku odwadniania osadów odcieki odprowadzane są do zbiornika ścieków oczyszczonych. Pozostała w reaktorze klarowna ciecz nadosadowa używana jest do rozcieńczenia następnej porcji ścieków przeznaczonych do oczyszczania albo do sporządzenia roztworu myjącego w myjce „Tajfun”.

Badania pilotowe

Badania pilotowe zostały przeprowadzone na ściekach przemysłowych w prototypowej oczyszczalni ścieków w Warsztatach Naprawczych KWB „Konin”. Ścieki surowe zgromadzone w zbiorniku ścieków, na których przeprowadzono badania pilotowe, były rozcieńczone wodą z mycia dużych elementów maszyn na placu oraz wodami opadowymi, które w początkowym etapie budowy oczyszczalni przedostawały się do niezabezpieczonego we właściwy sposób zbiornika. Wartość pH ścieków poddawanych oczyszczaniu wahała się w granicach 9,22+12,39.

Wyniki badań zostały zestawione w tabelach 3 i 4. Wskaźniki zanieczyszczeń ścieków podczas badań pilotowych były znacznie niższe niż dla ścieków pobranych wcześniej do badań laboratoryjnych, które stanowiły bardzo stężony, zużyty roztwór myjący, pochodzący bezpośrednio z myjek typu „Tajfun”.

Wyniki badań

Wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach surowych, które poddano oczyszczaniu podczas badań pilotowych, wskazują na ich znaczne rozcieńczenie w stosunku do ścieków wykorzystywanych w badaniach laboratoryjnych a pochodzących z myjek „Tajfun”. Z uwagi na zmienny skład ścieków surowych w zbiorniku magazynowym stosowano zmienny stopień ich rozcieńczania. Ścieki surowe charakteryzowały się znacznie wyższymi wskaźnikami zanieczyszczeń niż ścieki surowe uśrednione poddawane oczyszczaniu (tab.3), natomiast ścieki oczyszczone charakteryzowały się odczynem lekko kwasowym i były barwy od jasnożółtej do żółtej. Średnie ChZT ścieków wynosiło 855,9 gO₂/m³, a stężenie zawiesin ogólnych 139,3 g/m³. Średnie efekty usuwania zanieczyszczeń ze ścieków kształtowały się następująco: ChZT – 78,7%, zawiesiny ogólne – 89,6%, substancje ekstrahujące się eterem naftowym – 97,8%.

Zużyty adsorbent mineralno-węglowy, na którym zostały związane zanieczyszczenia organiczne – oleje i smary, w części zmydlone – stanowił główną część osadu, w skład którego wchodziły zawiesiny usunięte ze ścieków i Al(OH)₃. Osady zawierały średnio 78% mas. substancji mineralnych oraz około 4,5% mas. substancji rozpuszczonych w wodzie (głównie Na₂SO₄) w przeliczeniu na suchą masę. Uwodnienie osadu było znaczne i po odsączeniu w urządzeniu DRAIMAD wynosiło średnio 77%.

Wnioski

◆ Zastosowane rozwiązanie technologiczne oczyszczania zaolejonych ścieków alkalicznych umożliwia ich zwracanie do układu przygotowania roztworu myjącego, co znacznie zmniejsza ich uciążliwość dla środowiska. Powstające w tym procesie osady zostały zaliczone do II grupy uciążliwości odpadów.

◆ Opracowana technologia oczyszczania ścieków pozwala na uzyskanie wysokich efektów usuwania zanieczyszczeń (zawiesin średnio 90%, olejów i smarów średnio 98%).

◆ Przeprowadzone badania pilotowe zweryfikowały przyjęte w projekcie rozwiązania i dają podstawę do opracowania typoszeregu oczyszczalni.

Badania zostały sfinansowane ze środków Zakładu Badawczo-Wdrożeniowego Inżynierii Ochrony Środowiska w Jeleniej Górze oraz częściowo z projektu badawczego Komitetu Badań Naukowych nr 4S40101006.

LITERATURA

1. K. GRABAS, M. RUTKOWSKI, B. PERZYŃSKI: Sorbent mineralno-węglowy ze zużytych ziem bielących otrzymany w skali pilotowej. *Przemysł Chemiczny*, 1988, nr 3(67), ss. 121–124.
2. M. RUTKOWSKI, B. PERZYŃSKI, H. GÓRECKI, K. GRABAS, S. MIŁOSZ: Sposób wytwarzania sorbentów mineralno-węglowych. Patent RP nr 152033, 1987.
3. K. GRABAS, M. STEININGER: Sposób wytwarzania formowanych adsorbentów mineralno-węglowych. Zgłoszenie patentowe RP nr P 314810, 1996.
4. K. GRABAS, M. STEININGER, M. RUTKOWSKI: Sorbenty mineralno-węglowe do oczyszczania wód i ścieków. *Polski Biuletyn Ceramiczny*, 1994, nr 8(46), ss. 183–192.
5. K. GRABAS, M. STEININGER: Zaolejone ziemie bielące jako surowce do produkcji sorbentów. *Mat. konf. „Analysis and utilisation of oily wastes – AUZO '96”*. Politechnika Gdańska, Gdańsk 1996, ss. 83–88.
6. K. GRABAS, M. PNIAK, M. STEININGER, J. WŁODYGA: Sposób oczyszczania ścieków, zwłaszcza ścieków zaolejonych i zatłuszczonych. Zgłoszenie patentowe RP nr P-316502, 1996.
7. M. PNIAK: Chemiczna oczyszczalnia ścieków Warsztatów Naprawczych KWB „Konin”. Projekt technologiczno-procesowy oczyszczalni ścieków przemysłowych. Zakład Bad.-Wdroż. Inż. Ochr. Środow. PWr., Jelenia Góra 1995 (praca nie publikowana).

Treatment of Oil-Spilled Alkaline Wastewater

A new technology (developed at the Technical University of Wrocław) was proposed for the treatment of oil-spilled, strongly alkaline wastewaters coming from the rinse of mining machine subassemblies. The rinsing procedure involves 5% caustic soda solution. The effluent contains emulsified oil and soap which are removed via pulverized mineral and carbon adsorbents. The technology was tested in a prototype plant (of 10 m³/day capa-

city) receiving effluents from the service workshop of a brown-coal mine. The present paper includes the results of laboratory tests and pilot-plant investigations carried out in the prototype wastewater treatment plant. Removal efficiencies in terms of COD, total suspended solids, total organic carbon, and petroleum-benzene-extractable substances amounted to 78.8%, 89.6%, 62.6%, and 97.8%, respectively.