

doc. dr inż. Edward Gomółka

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej

USUWANIE OLEJÓW ZE ŚCIEKÓW

Oleje w środowisku wodnym mogą występować w postaci rozpuszczonej, zemulgowanej i niezemulgowanej. Rozpuszczalność olejów w wodzie jest znikoma i wynosi kilka mg/dm³. Zatem większe ilości olejów znajdują się w ściekach tylko w postaci zemulgowanej lub niezemulgowanej, tworząc emulsje olejowo-wodne (swobodnie pływające krople oleju) lub warstwę olejową na powierzchni wody. W warunkach burzliwego przepływu ścieków z fazy olejowej (jednorodnej) powstają mniej lub bardziej rozdrobnione cząstki oleju, które z wodą tworzą emulsje grubo zdyspergowane (o średnicy kropeł powyżej 50 µm), drobno zdyspergowane (o średnicy kropeł od 0,2 do 50 µm) i koloidy, czyli mikro emulsje o wielkości cząstek oleju od 0,02 do 0,2 µm).

Oleje i smary utrudniają mechaniczne i biologiczne oczyszczanie ścieków, ujemnie wpływają na kanalizację, a w wodach naturalnych są trudno rozkładalne biologicznie, hamują procesy samooczyszczania wód powierzchniowych oraz niekorzystnie wpływają na właściwości fizyczno-chemiczne i organoleptyczne [1, 2, 3, 4]. Ponadto, oleje zawarte w wodach naturalnych utrudniają i podrażniają uzdatnianie tych wód, obniżają ich przydatność do picia, potrzeb gospodarczych i rekreacji. Niektóre składniki olejów mineralnych (produkty ropo- i smołopochodne) mają właściwości rakotwórcze [5, 6]. Z tych i wielu innych przyczyn zachodzi konieczność odolejania ścieków, wprowadzanych do miejskiej sieci kanalizacyjnej lub do odbiorników wód powierzchniowych. Dopuszczalne zawartości olejów i tłuszczów w ściekach i wodach powierzchniowych regulują przepisy prawne [7].

Sposoby odolejania ścieków

Odolejanie ścieków jest złożonym zabiegiem i trudnym w rozwiązaniach technologicznych. Wpływa na to szereg czynników utrudniających proces odolejania. Wymienić tu należy: różnorodność olejów, zróżnicowany stopień ich rozdrobnienia (dyspersji), charakter emulsji olejowo-wodnej (mechaniczny czy chemiczny), na co wpływ ma obecność w ściekach substancji powierzchniowo czynnych lub innych emulgatorów i stabilizatorów oraz skład fizyczno-chemiczny samych ścieków [8]. Stąd nie ma

uniwersalnych systemów odolejających, nadających się do zastosowania we wszystkich przypadkach, tj. dla każdego ścieku zaolejonego. Stosowane metody i urządzenia nadają się zatem w konkretnie określonych warunkach. Odolejanie ścieków prowadzi się zazwyczaj kilkoma metodami, które są realizowane jednocześnie w jednym lub kilku urządzeniach. Wybór systemu odolejającego uzależniony jest od warunków realizacji procesu i składu ścieków, a w szczególności od temperatury ścieków, ich bdczynu, zawartości zawiesin, poziomowi zanieczyszczenia ścieków substancjami organicznymi, zawartości oleju, stopnia rozdrobnienia fazy olejowej i innych. Jeżeli oleje znajdują się w ściekach w postaci widocznych, swobodnie pływających kropeł lub w postaci grubo zdyspergowanej, a więc niestrawnej emulsji, to odolejanie tych ścieków polega na grawitacyjnym rozwarstwieniu niemieszających się faz ciekłych i usunięciu z powierzchni wody warstwy olejowej [2, 3, 9]. Proces ten realizowany jest najczęściej w zbiornikach przepływowych (tzw. odolejaczach), w których na skutek zmniejszenia prędkości przepływu ścieków i uspokojenie ich zwierciadła, cząstki olejów o gęstości mniejszej od gęstości wody wypływają i gromadzą się na powierzchni ścieków. Proces flotacji (wznoszenia) wypływających cząsteczek olejów na powierzchnię zwierciadła ścieków wspomagany jest niekiedy przez przedmuchiwanie powietrzem. Ścieki, w których oleje występują również w postaci trwałej emulsji wymagają dodatkowego odolejania, gdyż metoda separacji grawitacyjnej jest mało skuteczna w destabilizacji trwałej emulsji. Z tego względu proces separacji oleju od ścieków w polu sił grawitacyjnych, jako proces wstępnego odolejania zazwyczaj jest stosowany łącznie z innymi bardziej skutecznymi metodami.

Do destabilizacji emulsji olejowo-wodnej stosuje się szereg metod. Są to metody mechaniczne, termiczne, elektryczne, chemiczne i fizyko-chemiczne [1, 3, 9, 10, 11]. Wśród tych metod, najczęściej stosowane są systemy fizyczno-chemiczne oparte na procesach koalescencji, koagulacji, sorpcji [2, 3]. Również filtracja jest procesem często stosowanym w odolejaniu ścieków i wód przemysłowych [11]. Jako złoża filtracyjne stosuje się m. in. piasek kwarcowy, żwir, antracyt, koks, ziemię okrzemkową, wio-

ry drewniane i odpady ze szmat bawełnianych, glaukonit, azbest i inne [1, 3, 9, 10, 11]. Rozproszone cząstki oleju w wodzie podczas filtrowania zatrzymują się na materiale filtracyjnym, powodując jednocześnie zatykanie się jego kanalików, co w znacznym stopniu wpływa na spadek skuteczności oczyszczania ścieków z oleju. Wymaga to częstej wymiany złoża filtracyjnego na nowe. Filtrowanie ma więc na celu nie tylko oddzielenie od ścieków oleju wolnopływającego i grubo zdyspergowanego, lecz także zapobieżenie przedostawania się zawiesiny ciał stałych do kolejnych urządzeń, w których zachodzi proces sorpcji lub koalescencji drobno zdyspergowanych cząstek oleju. Odolejanie ścieków w procesie sorpcji polega na zetknięciu się zemulgowanych cząstek oleju z ciałem stałym (sorbentem). W wyniku tego kontaktu zachodzi zjawisko adsorpcji i absorpcji. Pod pojęciem absorpcji rozumie się objętościowe zatrzymanie oleju wewnątrz przestrzeni porów oraz wolnych miejsc substancji chłonnej. Adsorpcja stanowi zaś fizyczne pokrywanie olejem powierzchni materiału sorpcyjnego. Większość sorbentów łączy ze sobą te dwa mechanizmy pochłaniania.

Jako sorbenty oleju stosuje się substancje wykazujące właściwości hydrofobowe i olejofilne. Substancje te mogą być pochodzenia naturalnego np. kreda, talk, bentonit, torf, słoma, korek, [12, 13, 14, 15], pochodzenia naturalnego, ale po uprzednim przygotowaniu powierzchni adsorpcyjnej przez powleczenie jej stearyną lub parafiną — np. cement, piasek, kreda i inne oraz sorbenty syntetyczne, do których należą żywice, odpady polipropylenu i pianki z tworzyw sztucznych. Sorbenty ziarniste, jak np. perlit czy talk wiążą olej przez pokrywanie warstwą poszczególnych cząstek, stąd zdolność sorpcyjna tych materiałów zależy od wielkości rozwiniętej powierzchni, wymiaru i kształtu cząstek, natomiast tworzywa porowate, jak słoma, pakuły, pianki celulozowe czy poliuretanowe wiążą oleje objętościowo wewnątrz połączonych ze sobą wolnych (pustych) przestrzeni (kanalików i por). Szybkość penetracji oleju w głąb materiału sorbującego jest determinowana przez napięcie międzyfazowe cieczy i ciała stałego, lepkość oleju i wymiary por. Czas sorpcji wzrasta dla porów większych i wyższej lepkości oleju.

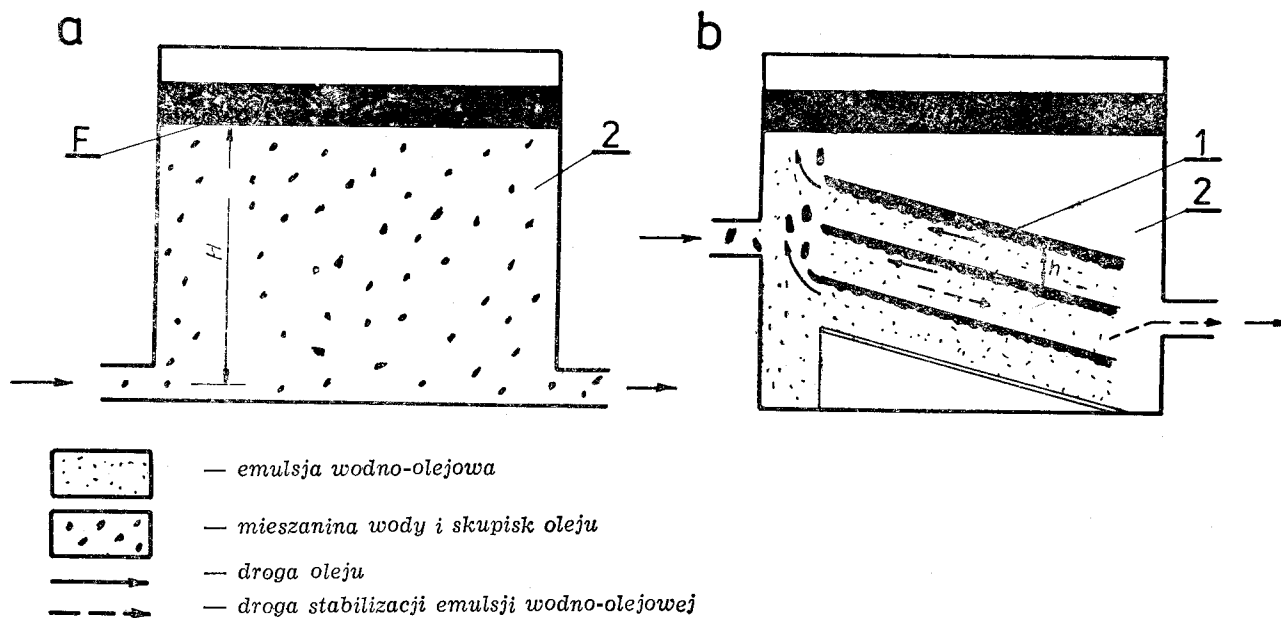
Sorpcję olejów ze ścieków przeprowadza się w warunkach statycznych lub dynamicznych. W warunkach dynamicznych ścieki zawierające emulsję olejowo-wodną przepuszcza się przez złożo stałe, natomiast w warunkach statycznych usuwanie oleju ze ścieków odbywa się przez zmieszanie sorbentu ze ściekami w zbiornikach zaopatrzonych w mieszadła, po czym ze ścieków sorbent zawierający olej usuwa się w osadnikach lub na filtrach. Z punktu widzenia sorpcji oleju w roztworze tj. w warunkach statycznych i separacji zużytych sorbentów od wody (ścieków) materiały sorpcyjne można podzielić na tonące i utrzymujące się na powierzchni wody. Substancje tonące sorbują olej na swojej powierzchni lub całą swoją masą i opa-

dają na dno. Są to m. in. węgiel wapniowy (kreda), glina, piasek, talk, zeolity, diatomit [15]. Natomiast w grupie sorbentów, utrzymujących się na powierzchni wody można wyróżnić dwa rodzaje sorbentów: materiały ziarniste (np. perlit) i porowate jak np. słoma, pianki celulozowe i poliuretanowe. Sorbenty nieotonące mogą być stosowane w postaci rozdrobnionej lub jako maty i zapory sorpcyjne, a także w urządzeniach mechanicznych do usuwania oleju z powierzchni wody i ścieków. Sorbent po wysyceniu jego zdolności (pojemności) sorpcyjnej należy wymienić (odpady) lub zregenerować w celu ponownego wykorzystania w procesie odolejania ścieków czy wody.

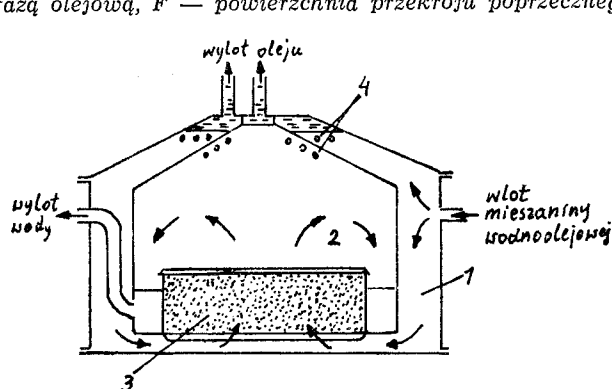
O sposobie postępowania z zużytymi sorbentami decydują: koszt regeneracji i wartość samego sorbentu oraz możliwość użytkowania olejów usuwanych ze ścieków. W przypadku sorpcji olejów na sorbentach organicznych (taniach) np. węgiel kamienny, brunatny, koks lub materiały odpadowe ich wartość opałowa zwiększa się na skutek sorpcji olejów. Regeneracja tych sorbentów, jak i odzysk sorbentu jest tu nieopłacalny i zużyte sorbenty mogą być unieszkodliwiane przez ich spalanie. Natomiast materiały drogie, o wysokiej zdolności (pojemności) sorpcyjnej i łatwo podlegające regeneracji powinny być recyrkulowane w procesie odolejania ścieków.

Do usuwania ze ścieków olejów zemulgowanych niemal powszechnie stosuje się koalescencję [9, 16, 17]. Zjawisko to polega na łączeniu się małych cząstek oleju zdyspergowanych w wodzie, stanowiącej fazę ciągłą w większe skupiska wskutek wzajemnych zderzeń. W wyniku tych zderzeń następuje zmniejszenie stopnia rozdrobnienia fazy rozproszonej i utworzenie z niej makrofazy możliwej do usunięcia metodami mechanicznymi. Zjawisko koalescencji znacznie szybciej przebiega na powierzchni substancji stałej, która ulega łatwiej zwilżaniu przez emulgowane cząstki oleju niż przez wodę. W wyniku zetknięcia się ciała stałego ze ściekami zaolejonymi powierzchnia jego pokrywa się emulgowanymi cząstkami oleju, które łączą się wzajemnie, powiększają się w krople, a te po oderwaniu (odłączeniu) się od powierzchni ciała stałego wypływają na powierzchnię ścieków. Zjawisko koalescencji wykorzystuje się w odolejaczach płytowych (rys. 1) i w filtrach koalescencyjnych o różnej budowie i różnym wypełnieniu [11, 16, 17] (rys. 2 i 3).

Złożem koalescencyjnym może być materiał granulowany lub włóknisty. Jako wypełnienie koalescencyjne znalazły zastosowanie różne materiały m. in. metale, ich tlenki, szkło, żwir, piasek, koks, węgiel, antracyt, włókna naturalne, tworzywa sztuczne, kord, żywice syntetyczne, krzemiany, glinokrzemiany, papier, wióry drewniane, materiały ceramiczne itp. W filtrach koalescencyjnych stosuje się następujące postacie wypełnienia: ziarna, włókna (luźne, tkane, plecione lub spajane), kształtki, płyty, pierścienie, wióry, siatki, zwarte bloki



Rys. 1 Przebieg separacji cząstki olejowej w: a — zbiorniku osadowym, b — układzie płyt równoległych: 1 — płyta o powierzchni F_1 , 2 — zbiornik, H , h — odległość między przepływającą cząstką oleju a ciągłą fazą olejową, F — powierzchnia przekroju poprzecznego zbiornika osadowego



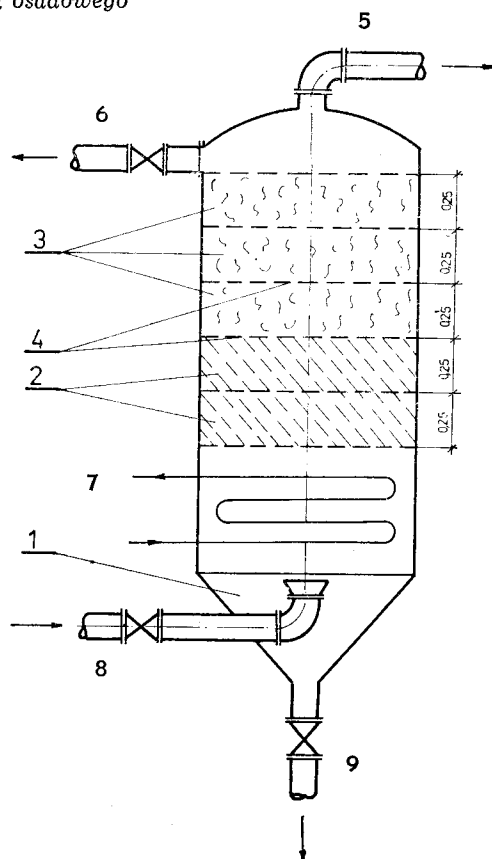
Rys. 2 Odolejac z wkładem koalescencyjnym firmy Fitrop 1 — komora zewnętrzna, 2 — komora wewnętrzna, 3 — element koalescencyjny, 4 — spirale grzejne parowe

o określonej porowatości i wielkości kanalików, pianki z tworzyw sztucznych i in.

Złoża o wysokich zdolnościach rozbijania (destabilizacji) emulsji olejowo-wodnej są uformowane z materiałów włóknistych [18], a także z pianek poliuretanowych [17]. Kompresja elastycznej pianki poliuretanowej powoduje takie uformowanie złoża, w którym mikropory i kanaliki wymuszają jak najczęstsze wzajemne zderzenia się cząstek oleju. Ponadto złoże ze spienionych tworzyw sztucznych może być łatwo regenerowane na drodze wyciskania [17, 19].

Jak dotychczas informacje o filtrach koalescencyjnych z pianki poliuretanowej są ubogie i zawarte są najczęściej w literaturze patentowej. Toteż w dalszym ciągu kontynuowane są prace nad zastosowaniem elastycznych pianek poliuretanowych do odolejania ścieków metodą koalescencji i sorpcji [20, 21, 22, 23].

Koalescencja zachodząca w złożu pozwala na uzyskanie bardzo wysokiego stopnia usuwania olejów ze ścieków, przekraczającego znacznie możliwości odolejacza płytowego (rys. 1), któ-



Rys. 3 Filtr wielowarstwowy do oczyszczania ścieków z olejów i smół: 1 — smoła, 2 — wiórki żelazne, 3 — koks, 4 — krata drewniana, 5 — odpływ ścieków, 6 — odpływ lekkich smół i olejów, 7 — para wodna, 8 — dopływ ścieków surowych, 9 — spust

rego zasada działania jest następująca: wypływający strumień o dość znacznej turbulencji ścieków, zawierających zemulgowane oleje zostaje rozdzielony przez blisko siebie położone równoległe płyty koalescencyjne, dzięki czemu wymuszony zostaje laminarny przepływ. W tych warunkach większe krople oleju dość

POJEMNOŚĆ SORPCYJNA WYBRANYCH SORBENTÓW
W STOSUNKU DO OLEJÓW

Tabela 1

Sorbent	Pojemność sorpcyjna g oleju/g sm sorbenta
1. Kord z opon	4,5—7,5
2. Włókna poliamidowe	0,5—4,1
3. Włókna wiskozowe	0,2—2,6
4. Szkło wulkaniczne	3,5—5,0
5. Spienione szkło	0,1—5,0
6. Żywice mocznikowo-formaldehyd.	12—40
7. Węgiel aktywny	0,15—0,23
8. Elastyczna pianka poliuretanowa	26—63

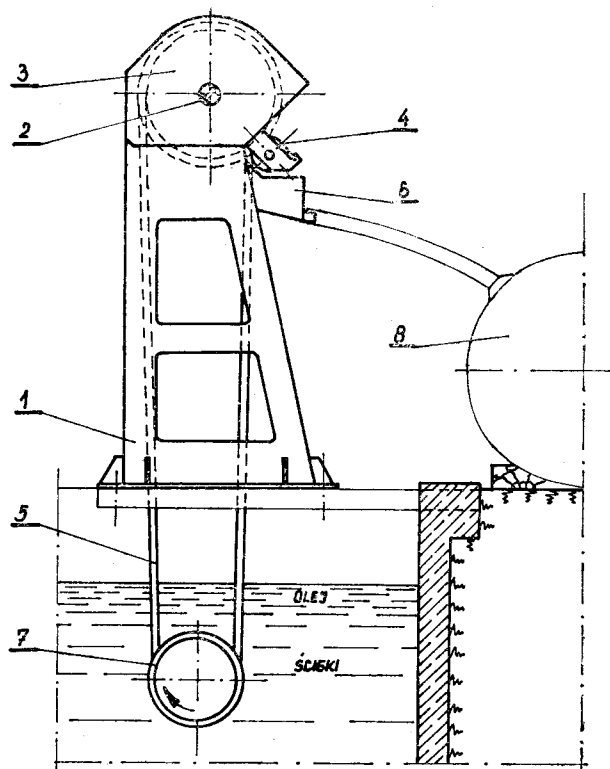
kość migracji oleju do wnętrza pianki oraz łatwość usuwania z niej oleju przez wyciśnięcie — wszystko to sprawia, że pianki poliuretanowe znajdują zastosowanie zarówno w odolejaczach powietrza [25], jak i w urządzeniach do usuwania oleju ze ścieków i wód. Między innymi stosuje się je jako materiał chłonny w różnego rodzaju odolejaczach, jako wypełnienie filtrów koalescencyjnych i w zaporach, zapobiegających rozprzestrzenianiu się rozlewisk na powierzchni zbiorników wodnych. Zastosowanie pianek do sorpcji olejów wynika także z właściwości poliuretanów. Są one odporne na działanie wody i czynników atmosferycznych, olejów, większości rozpuszczalników organicznych oraz rozcieńczonych kwasów i zasad.

Urządzenie do usuwania olejów z powierzchni ścieków

Walory elastycznej pianki poliuretanowej umożliwiły skonstruowanie urządzenia do usuwania olejów i ciekłych tłuszczów z powierzchni wody*) (rys. 4).

W urządzeniu tym taśma bez końca została wykonana z elastycznej pianki poliuretanowej. W zbiorniku dwucieczowym (olej-woda) taśma o obiegu zamkniętym niezależnie od kierunku jej ruchu, przesuwając się kolejno przez trzy warstwy cieczy: warstwę olejową, wodną (ściekową) i znowu olejową. Taka kolejność sprzyja przenikaniu oleju do środowiska pianki i jego odwodnieniu, gdyż pianka najpierw kontaktuje się z warstwą oleju, który bardzo szybko wnika w pory i kanaliki pianki, co z kolei uniemożliwia lub utrudnia przenikanie wody do środowiska pianki w czasie przesuwu taśmy przez warstwę wodną. Po przejściu przez warstwę wodną, znajdująca się pod warstwą olejową, taśma ponownie przenika przez warstwę oleju, w której zachodzi „dosycanie” pianki poliuretanowej olejem i jednocześnie jej odwodnienie. Wchłonięty przez piankę olej zostaje z niej usunięty przez walec dociskowy i odprowadzony korytkiem do zbiornika oleju. Urządzenie to jest przedmiotem polskiego patentu [26] i może służyć do usuwania olejów z powierzchni ścieków w przepływowych zbiornikach dwucieczowych instalowanych w oczyszczalniach ścieków.

*) urządzenie to zostało wyróżnione w konkursie „Za wybitne osiągnięcia w dziedzinie techniki” PROW NOT w 1982



Rys. 4 Schemat odolejacza: 1 — konstrukcja nośna, 2 — zespół napędowy, 3 — walec napędowy, 4 — wałek dociskowy, 5 — taśma, 6 — rynna, 7 — walec napinający, 8 — zbiornik oleju

szybko pokonują odległości h (rys. 1), tworząc na spodniej powierzchni umieszczonej wyżej płyty warstwę olejową, która sprzyja wylapywaniu mniejszych, pojedynczych cząstek oleju, poruszających się w przestrzeni między płytami. Zarówno odolejacz grawitacyjny z płytami koalescencyjnymi, jak i filtry koalescencyjne są często instalowane pojedynczo lub w układzie szeregowym (dwustopniowym) na oddziałach produkcyjnych (tj. w miejscu powstawania ścieków zaolejonych) nie tylko ze względu na wysokoefektywne odolejanie ścieków, ale też i na odzysk wartościowego oleju lub smoły.

Własności sorpcyjne elastycznej pianki poliuretanowej

Produkowane na skalę przemysłową elastyczne pianki poliuretanowe, będące produktem handlowym przemysłu meblarskiego, samochodowego i innych, posiadają wyjątkowe zdolności do sorbowania oleju z powierzchni wody, ścieków, jak również z niejednorodnej mieszaniny wodno-olejowej pozostającej w ruchu burzliwym (tab. 1) [19, 21].

Pojemność sorpcyjna pianek poliuretanowych wynosi od 26 do 63 g oleju/g sm (tab. 1) i jak wykazały badania zdolność pochłaniania oleju przez pianki zależy m. in. od gatunku pianki, wielkości jej rozdrobnienia i właściwości sorbowanych olejów. Wysoka zdolność pianki do sorpcji olejów, jak również bardzo duża przed-

szczalniach ścieków i w miejscach powstawania ścieków zaolejonych. Prototypowe urządzenie w wersji stacjonarnej zostało wdrożone do usuwania olejów ze ścieków przemysłowych w jednym z wrocławskich zakładów [27]. Urządzenie to może być również instalowane na pojazdach mechanicznych lub pływających, wyposażonych w zbiorniki oleju. Wdrażaniem i rozpowszechnianiem odolejaczy zajmuje się Zakład Badawczo-Wdrożeniowy Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej w Jeleniej Górze.

LITERATURA

1. A. CHOJNACKI: Technologia ścieków przemysłowych. PWN Łódź — Warszawa 1964.
2. B. KOZIOROWSKI: Oczyszczanie ścieków przemysłowych. WNT Warszawa 1980.
3. F. MEINCK, H. STOOFF, H. KOHLSCHUTER: Ścieki przemysłowe. Arkady, Warszawa 1975.
4. **Praca zbiorowa:** Oczyszczanie ścieków. Arkady, Warszawa 1983.
5. A. L. KOWAL: Technologia wody. Arkady, Warszawa 1977.
6. W. WARDAS: Interakcja egzogennych węglowodorów z glonami chlorella w środowisku wodnym. Prace Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Monografie 22, Wrocław 1983.
7. **Dziennik Ustaw** 41 z dnia 21.9.75 poz. 214.
8. A. CHOJNACKI: Aspekt fizyczno-chemiczny powstawania i rozbijania emulsji olejowo-wodnej. *Gospodarka Wodna* 2 (1974), s. 54.
9. A. CHOJNACKI: Technologia wody i ścieków PWN Warszawa, Oddział Łódź 1972.
10. A. PEREPECZKO: Okrętowe urządzenia oczyszczające. Wydawnictwo Morskie, Gdańsk 1976.
11. M. MAŁACZYŃSKI: Technika ochrony przed zanieczyszczeniami ze statków. Wydawnictwo Morskie, Gdańsk 1979.
12. J. HUPKA, St. MYDLAREK: Usuwanie produktów naftowych z powierzchni wody przy pomocy środków sorbujących. *Studia i Materiały Oceanologiczne*, 14, 116 (1975) PAN Sopot.
13. J. HUPKA, S. MYDLAREK, G. OSTROWSKA: Odolejanie ścieków przemysłowych. *Przemysł Chemiczny* 59/1 10—13 (1980).
14. A. BUKOWSKI, E. GURDZIŃSKA: Badania nad zastosowaniem odpadów polipropylenowych do oczyszczania ścieków. *GWITS*, 11, 345 (1975).
15. A. STAFIEJ: Patent PRL Nr 68209. 1971.
16. J. HUPKA: Odpady korodowe jako wypełnienie koalescencyjne odolejacza ścieków przemysłowych. *Praca doktorska*. Politechnika Gdańska, 1978.
17. J. RYBKA: Koalescencja emulsji olejowo-wodnej w złożu poliuretanowym. *Praca doktorska*. Politechnika Wrocławska, 1983.
18. **Praca zbiorowa:** Odolejanie ścieków przemysłowych w złożach koalescencyjnych. Prace niepublikowane Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej 1978.
19. E. GOMÓŁKA, B. GOMÓŁKA: Próby odolejania ścieków za pomocą pianki poliuretanowej. *GWITS*, 63, 21 (1979).
20. E. GOMÓŁKA, E. KEMPA: Przydatność elastycznej pianki poliuretanowej do mechanicznego odolejania ścieków. Materiały na XIX Konferencję „Postęp Techniczny w Dziedzinie Oczyszczania Ścieków” Katowice 1976.
21. S. ŁOZAWSKI, A. KHAJŁOWICZ, W. KHTERA, K. SIEWRIUKOW: Primienienie pienopoliuretanu dla oczistki masłosodierżaszczych stocznych wod. *Wodosnabżenie i Sanitarnaja Technika*, 4, 28 (1977).
22. W. OBOŻNYJ, D. PIECZAKHCZI, W. SZIMKOWICZ: Opyt ispolzowania pienopoliuretana w koczestwie filtrujuszczego materiala pri oczistkie nieftosodierżaszczych stocznych wod. *Chem. Techn. Topl. Masel*, 11, 28 (1976).
23. E. GOMÓŁKA, J. RYBKA: Wasteless sewage oleoiling. *EPE*, vol. 6, 4, 429 (1980) Politechnika Wrocławska, Wrocław.
24. E. GOMÓŁKA, E. KEMPA, J. RYBKA: Usuwanie oleju z powierzchni wody przy pomocy pianki poliuretanowej. *Studia i Materiały Oceanologiczne*, 35, 293 (1981) PAN Sopot.
25. **Patent PRL 81709.**
26. **Patent PRL 96079.**
27. S. SZULC: Korzystna współpraca. *Magazyn Problemowo-Informacyjny Polit. Wrocł. SIGMA*, 4, 1979/80 s. 6.