

Grzegorz BOCZKAJ*, Mariusz JASZCZOŁT, Marian KAMIŃSKI**

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

e-mail: *grzegorz.boczka@gmail.com, **mknkj@chem.pg.gda.pl

Demulgowanie jako efektywna technika rozdzielania stosowana w procesach oczyszczania ścieków przemysłowych

Streszczenie: Oczyszczanie ścieków przemysłowych ma na celu, z reguły kilku-etapową, redukcję ładunku zanieczyszczeń na drodze procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych. W przypadku odprowadzania strumienia ścieków poza zakład, parametry ścieków muszą spełniać normy określające dopuszczalny poziom zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w ściekach.

Duże znaczenie w bilansie ekonomicznym oczyszczania ścieków ma dobór procesów wstępnego oczyszczania pozwalających na znaczną redukcję zanieczyszczeń w prosty i niedrogi sposób.

W pracy opisano technologię wstępnego oczyszczania ścieków zawierających zemulgowaną fazę organiczną na drodze demulgowania z dodatkiem flokulanta kationowego w postaci polielektrolitu. Wysoka efektywność dobranych warunków demulgowania pozwala na całkowite wydzielenie fazy organicznej ze ścieków w czasie nieprzekraczającym kilkunastu minut.

Kontrolę efektywności poszczególnych operacji technologicznych badano z zastosowaniem parametrów sumarycznych (ChZT, BZT) oraz technik chromatograficznych (RP- HPLC, GC-MS, GC-FID). Zbadano również bio-toksyczność ścieków.

Słowa kluczowe: oczyszczanie ścieków, demulgowanie, analityka procesowa, chromatografia gazowa

Demulsification - an effective separation technique in the industrial sewage treatment processes

Abstract: Treatment of industrial wastewaters designed to reduce, usually in several-steps, a pollution load by physical, chemical and biological methods. In the case of sewage stream discharge out of the plant, the parameters of wastewater must meet standards defining the acceptable levels of organic and inorganic pollutants in wastewater.

Great importance in the economic balance of wastewater treatment process plays the selection of pre-treatment methods allowing a significant reduction of pollutants load by simple and inexpensive way.

The paper describes the technology of pre-treatment of the effluents containing an emulsified organic phase by the addition of a cationic polyelectrolyte. The high efficiency of selected conditions of demulsification allows for complete separation of the organic phase from water in less than a few minutes.

Efficiency of the operation has been studied using a parameters such as COD and BOD as well by chromatographic techniques (RP-HPLC, GC-MS, GC-FID). The bio-toxicity of the effluents has been studied as well.

Key words: wastewater treatment, demulsification, process control, gas chromatography.

1. **Wstęp** (Introduction)

W Polsce lepiszcza asfaltowe pochodzenia naftowego, najczęściej wytwarzane są poprzez utlenianie gorącym powietrzem ciężkich pozostałości po destylacji próżniowej ropy naftowej. Intensywność procesu utleniania jest zróżnicowana, w zależności od wymaganych parametrów użytkowych produktu. Do reaktora oksydacji asfaltów wprowadza się wsad w temperaturze 170-180°C. Po odpowiednim czasie utleniania z reaktora odbiera się gotowy asfalt. Gazy odlotowe powstające w trakcie procesu są oczyszczane w skruberze zraszonym np. wodnym roztworem ługu sodowego i kierowane do dopalacza ("pochodni"). Zagadnienia procesowe i środowiskowe związane z produkcją lepiszczy asfaltowych opisano m.in. w [1]. Na świecie stosowane są dwie alternatywne grupy technologii, jedna z zastosowaniem oleju płuczkowego jako absorbentu, druga z zastosowaniem wody albo wodnego roztworu wodorotlenku sodu. W przypadku stosowania roztworu ługu, jako absorbentu, znacząco redukuje się emisję dwutlenku siarki z procesu dopalania, ale jednocześnie powstają ścieki stanowiące kondensat olejowy zemulgowany w fazie wodnej z rozpuszczonymi, w obu fazach, lotnymi związkami organicznymi o silnie zasadowym odczynie [2]. Takie, ścieki są kierowane do zakładowych oczyszczalni ścieków. Główne etapy oczyszczania tego typu ścieków obejmują, zawsze, separację fazy olejowej, flokulację, oczyszczanie biologiczne oraz klarowanie.

Systematyczne pogłębianie stopnia przeróbki ropy naftowej i coraz ostrzejszy reżim technologiczny stosowany podczas utleniania asfaltów, prowadzi do powstawania związków organicznych, które zatrzymywane w ługowych ściekach po-oksydacyjnych stabilizują emulsję. Z powodu biotoksyczności ścieków oraz ich wysokiej złowonności istnieje, potrzeba wstępnego pre-oczyszczania tego typu ścieków przed ich wprowadzeniem do oczyszczalni ścieków. Za najbardziej optymalne rozwiązanie uważa się wstępne wydzielenie fazy organicznej na drodze demulgowania przed właściwym etapem oczyszczania ścieków. Celowe jest też wstępne "podczyszczenie" fazy wodnej tych ścieków przed ich wprowadzeniem do "chemicznej części" oczyszczalni ścieków.

Problematyka procesów demulgowania jest przedmiotem prac poświęconych procesom rafineryjnym [3-6]. Najczęściej procesy demulgowania stosuje się podczas wstępnego przygotowania ropy naftowej, kiedy konieczne jest usunięcie wody, często występującej w formie zemulgowanej [4-5, 7-8]. Demulgowanie można realizować na kilka sposobów. Można zastosować operacje wykorzystujące zjawiska fizyczne:

- flotację gazem [9],
- koalescencję [10],
- wymrażanie [11],
- filtrację membranową [12-13],
- ultradźwięki [14]

- zastosowanie układu podziałowego faza organiczna-faza wodna w wyniku dodatku świeżego oleju do emulsji [15].

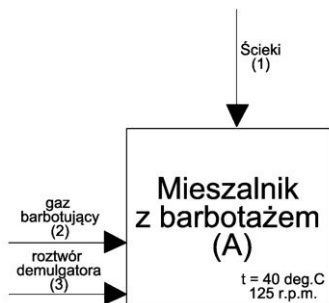
Wysoką efektywność wykazują często procesy demulgowania realizowane w wyniku działania pola elektrycznego [16-17]. W przypadku odsalania ropy naftowej wyłącznie te procesy są stosowane.

Alternatywą są operacje stosujące flokulację, w wyniku której, neutralizowany jest elektrostatyczny ładunek powierzchniowy fazy organicznej, następuje aglomeracja kropli oleju w ścieku oraz na powierzchni kłaczków [18]. Flokulant jest najczęściej wprowadzany w postaci roztworu. Istnieje także możliwość generowania jonów odpowiedzialnych za neutralizację ładunku powierzchniowego bezpośrednio w demulgowanym strumieniu [19].

W pracy przedstawiono wyniki badań nad opracowaniem optymalnych warunków technologii demulgowania ścieków po-oksydacyjnych, jako I-ego etapu ich pre-oczyszczania.

2. Część eksperymentalna (Experimental)

Badania wykonywano z zastosowaniem przygotowanego w tym celu stanowiska badawczego w skali wielolaboratoryjnej. Dla różnych stężeń demulgatora oraz różnych rodzajów wody zbadano skuteczność kilku dostępnych komercyjnie demulgatorów. Badano szybkość wydzielenia fazy organicznej z fazy wodnej. Rysunek 1 przedstawia schemat procesu. W badaniach zastosowano flokulanty kationowe o różnej kationowości i różnej masie cząsteczkowej. A – kationowość 60%, masa cząsteczkowa 6-8 MDa, B – kationowość 80%, masa cząsteczkowa 6-8 MDa, C – kationowość 80%, masa cząsteczkowa 1-2 MDa. Roztwory demulgatorów przygotowywano z zastosowaniem wody demineralizowanej, wody wodociągowej oraz tzw. wody procesowej (strumień wody poddanej kilku stopniowemu oczyszczaniu stosowanej w obiegu procesowym rafinerii).



Rys. 1. Schemat układu badawczego

Fig. 1 A. Scheme of the research system (A) A mixer with stripping head, (1) effluents (2) stripping gas (3) flocculant solution

W badaniach zastosowano ścieki pooksydacyjne pobierane bezpośrednio z instalacji oczyszczania gazów pooksydacyjnych. Badania wykonywano na terenie instalacji oksydacji asfaltów produkowanych z zastosowaniem technologii Biturox[®]. Mieszalnik (A) o objętości ok. 30,0 dm³, wyposażono w mieszadło łopatkowe płaskie pracujące ze stałą prędkością obrotową 125 obr/min. Układ wyposażony został także w przegrodę pionową zapobiegającą powstawaniu leja. Ścieki pooksydacyjne (1) wlewano do mieszalnika i ogrzewano, do uzyskania temperatury prowadzenia badania - 40°C (temperatura panująca w rozdzielaczu płytowym w instalacji w rafinerii). Następnie za pomocą pompy perystaltycznej o programowanym objętościowym natężeniu przepływu, wprowadzano roztwór demulgatora przez króciec (3) przy dnie mieszalnika. Proces demulgowania prowadzono w dwóch opcjach: - dynamicznej z wprowadzaniem strumienia gazu (2) i flotacją fazy organicznej lub w opcji statycznej - z mieszaniem cieczy wyłącznie podczas dozowania roztworu demulgatora (3) za pomocą mieszadła, a następnie wyłączano mieszanie.

Próbki ścieków do badań pobierano przed rozpoczęciem wprowadzania demulgatora oraz po zakończeniu demulgowania. Podczas pierwszych eksperymentów wprowadzano nadmiar demulgatora i odnotowano wizualnie zmiany przejrzystości ścieków. Na tej podstawie wstępnie ustalono zakresy optymalnych objętości roztworów demulgatora w zależności od stężenia wprowadzanego roztworu. Dla optymalnej objętości demulgatora przy danym stężeniu, optymalizacji poddano prędkość wprowadzania demulgatora w funkcji stężenia demulgatora dla kilku rodzajów wody stanowiącej rozpuszczalnik demulgatora oraz porównano wyniki tych samych warunków badań dla obu opcji.

Kontrolowano następujące parametry ścieków: Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), Biologiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT), Toksyczność ostrą, Zmiany sumarycznej zawartości lotnych związków organicznych (LZO) (technika HS-GC-FID), zmiany zawartości fazy olejowej w ściekach (technika RP-HPLC), zmiany zidentyfikowanych lotnych składników ścieków (technika DHS-GC-MS).

3. Wyniki i dyskusja **(Results and discussion)**

3.1. Dobór optymalnych warunków demulgacji **(Selection of optimal condition of demulsification)**

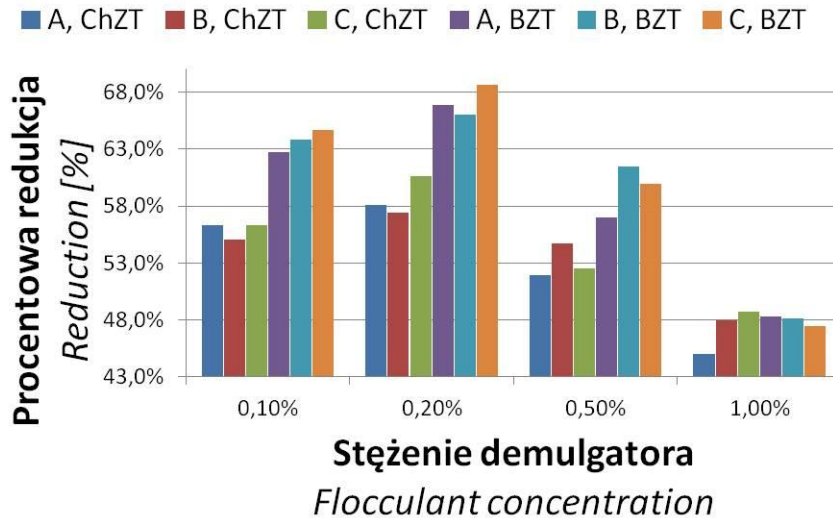
W warunkach procesowych ściek jest wprowadzany do separatora płytowego, w celu wydzielenia fazy organicznej. Efektywność tego rozwiązania jest jednak znikoma w przypadku ścieków ługowych. Usuwana jest tylko niewielka część skondensowanej fazy "olejowej" o niewielkim stopniu zemulgowania w fazie wodnej ścieku. W badaniach wstępnych realizowanych w skali laboratoryjnej, testowano flokulanty różnego typu –

neutralne, anionowe i kationowe. Z wielu przetestowanych flokulantów, jedynie flokulanty kationowe charakteryzowały się wysoką efektywnością demulgowania. Jest to związane z występowaniem powierzchniowego ładunku ujemnego fazy organicznej [17-19]. Stąd, jedynie zastosowanie flokulantów kationowych, pozwala na neutralizację ładunku powierzchniowego i wydzielenie fazy organicznej ze ścieków. Dlatego do badań w skali wielkolaboratoryjnej, wytypowano kilka rodzajów flokulantów kationowych o różnej kationowości i masie cząsteczkowej. Dobór optymalnych warunków demulgowania przeprowadzono na podstawie badań wykonanych dla różnych demulgatorów o różnych stężeniach roztworu przygotowanymi w wodzie demineralizowanej. Następnie badania wykonywano z zastosowaniem wody procesowej dostarczonej z rafinerii ropy naftowej w Gdańsku (Grupa LOTOS S.A.), w celu sprawdzenia wpływu czystości wody oraz jej pH na efektywność demulgacji fazy organicznej ścieków. Woda procesowa, charakteryzuje się nieco kwaśnym odczynem pH na poziomie - w zależności od szarży - 5,8 do 6,5.

Czynnikiem limitującym efektywność demulgowania, w dużym stopniu, okazuje się intensywność wymiany masy (mieszania). Badany zakres stężeń demulgatorów pokazał, że w przypadku zbyt wysokiego stężenia wprowadzany roztwór w postaci gęstej smugi unosi się ku górze mieszalnika i nie zostaje w sposób równomierny rozprowadzony w ścieku, co skutkuje niską efektywnością procesu w tych warunkach. Porównanie efektywności demulgowania pomiędzy statyczną i dynamiczną opcją procesu wykazało, że nie ma istotnych różnic w efektywności procesu. Jedyna różnica polega na intensyfikacji mieszania, co pozwala na znacznie szybsze wprowadzanie roztworu demulgatora do ścieków. W przypadku opcji statycznej, badania wykazały, że optymalna prędkość wprowadzania demulgatora wynosi $0,2 \text{ dm}^3/\text{min}$. W przypadku opcji dynamicznej mieszanie zintensyfikowane pęcherzykami powietrza pozwala na zastosowanie większego objętościowego natężenia przepływu – do $0,5 \text{ dm}^3/\text{min}$. Z technologicznego punktu widzenia oznacza to możliwość realizowania procesu w opcji „statycznej” przy zachowaniu optymalnych warunków z zastosowaniem mieszadła zapewniającego odpowiednio intensywne mieszanie. Dobór warunków w skali procesowej będzie wymagał odpowiednich „analiz ruchowych”. Faza organiczna w wyniku neutralizacji ładunku powierzchniowego oddziela się samoistnie w sposób grawitacyjny od fazy wodnej ścieków.

Końcowe stężenie demulgatora w ściekach, zapewniające najwyższą efektywność procesu wynosi 220 ppm (m/m). Optymalne stężenie demulgatora ustalono na 0,2% masowego demulgatora we wprowadzanym roztworze. Na rysunku 2 przedstawiono zależność efektywności demulgacji od stężenia demulgatora w stosowanym roztworze - dla każdego z trzech badanych demulgatorów (A-C) przedstawiono procentową zmianę wartości ChZT i BZT. Dla wszystkich badanych typów demulgatorów uzyskano jednakowe optymalne stężenie. W oparciu o wyniki badań poszczególnych parametrów ścieków dokonano wyboru najbardziej efektywnego

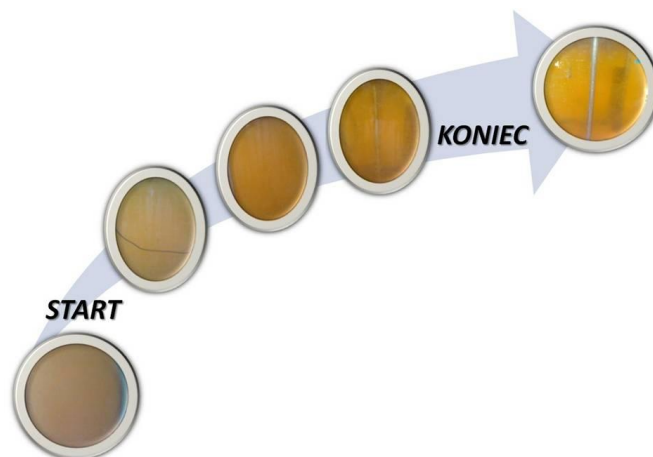
demulgatora. Przedstawione na rysunku 2 dane odnoszą się do efektywności demulgacji uzyskanej z zastosowaniem wody de mineralizowanej stosowanej do przygotowania roztworu demulgatora. Badania wykazały, że w przypadku wszystkich trzech typów demulgatorów możliwe jest uzyskanie wysokiej efektywności, a najskuteczniejszym demulgatorem okazał się demulgator C. Szczegółową analizę zmian parametrów ścieków przedstawiono w sekcji *Zmiany składu ścieków w wyniku procesu demulgacji*.



Rys. 2. Wykres zależności efektywności demulgacji (procentowa redukcja wartości ChZT i BZT) od stężenia i rodzaju demulgatora

Fig. 2 A. Plot of the demulsification effectiveness (COD and BOD percent reduction) depending on the type and concentration of the flocculant

Na rysunku 3 przedstawiono zmiany przejrzystości ścieków (fotografie szklanej części mieszalnika) uzyskane w wyniku zastosowania optymalnych warunków demulgacji. Ścieki w formie pierwotnej są całkowicie nieprzejrzyste. Podczas demulgowania wrażliwa przejrzystość ścieków wraz ze stopniem usunięcia fazy organicznej. W końcowym etapie demulgowania przejrzystość ścieków jest wysoka - w mieszalniku widoczne są wszystkie elementy mechaniczne.



Rys. 3. Zmiany przejrzystości ścieków w trakcie procesu demulgacji
Fig. 3. The changes the sewages transparency during demulsification

3.2. Wpływ sposobu przygotowania demulgatora na efektywność demulgacji (Effect of flocculent preparation method on the efficiency of demulsification)

Stabilność roztworów demulgatorów jest z reguły podawana dla wody demineralizowanej. W przypadku zastosowania wody o niższej czystości, może dochodzi do przyspieszonej hydrolizy demulgatorów. Ma to miejsce szczególnie w przypadku flokulantów w postaci polielektrolitu. W tym przypadku także pH wody zastosowanej do przygotowania roztworu ma ogromne znaczenie. Zastosowane kationowe polielektrolity okazały się niestabilne w przypadku zastosowania wody o pH wyższym od 7. Znany jest także silny, negatywny, wpływ jonów żelaza, które przyspieszają ich hydrolizę. W przypadku zastosowania wody o pH na poziomie 10,5-11,0 (odpowiadającym pH ścieków pooksydacyjnych) polielektrolit traci swoje właściwości już w trakcie jego przygotowania – wizualnie objawia się to znacznym spadkiem lepkości roztworu. Badania wykazały, że zastosowanie roztworu przygotowanego w środowisku alkalicznym nie przynosi żadnych efektów. Najczęściej stosowanym rozwiązaniem w przypadku kationowych polielektrolitów jest zakwaszanie wody stosowanej do przygotowania roztworu demulgatora do pH ok. 5.5. Wybór kwasu jest podyktowany wyłącznie kwestiami finansowymi i ograniczeniami procesowymi związanymi z obecnością niektórych jonów (chlorki, siarczany).

Z procesowego punktu widzenia, zastosowanie wody demineralizowanej jest niekorzystne z powodu wysokich kosztów jej wytwarzania lub zakupu. W skali technicznej zapotrzebowanie na wodę do przygotowania roztworu demulgatora będzie wynosiło przy objętościowym natężeniu ścieków na poziomie 3-5 m³/h (typowe zakresy dla instalacji typu

Biturox) ok. 0,5 m³/h (10% strumienia ścieków). Z tego powodu korzystniejsze jest użycie bardziej dostępnych i tańszych strumieni wody, tj. woda gospodarcza i woda procesowa. Dla wody gospodarczej badania prowadzono przy pH obojętnym (wartości pierwotna) oraz wartościach pH 5,2 i 4,2 (korekta pH kwasem octowym). Woda procesowa użyta do badań już pierwotnie miała odczyn lekko kwaśny – wartość pH równa 6. Z tego powodu wykonano badania z wodą procesową stosowaną bezpośrednio oraz zakwaszoną kwasem octowym do uzyskania wartości pH 4,5

W przypadku wody gospodarczej (surowej, bez zakwaszania) demulgatory A i B wykazują nieznaczne różnice w efektywności względem wody procesowej – redukcja ChZT do poziomu 6500 mgO₂/dm³ (redukcja o 46% względem wartości pierwotnej). Zakwaszanie wody gospodarczej do pH 5,5 lub 4,5 nie wpłynęło w żaden sposób na efektywność procesu. W przypadku wody gospodarczej (surowej, bez zakwaszania) demulgator C wykazuje mniejszą efektywność – redukcja ChZT do poziomu 6600 mgO₂/dm³ (redukcja o 45%). Zakwaszanie wody do pH 5,5 lub 4,5 pozwala na uzyskanie wyższej efektywności redukcji ChZT do poziomu 6550 mgO₂/dm³ (redukcja o 46%).

W wyniku zastosowania wody procesowej i demulgatorów B i A uzyskuje się redukcję ChZT z poziomu 12120 mgO₂/dm³ (ChZT ścieku surowego) do poziomu odpowiednio 6510 (redukcja o 46%) mgO₂/dm³ i 6370 (redukcja o 47%). Korekta pH wody procesowej z 6 do 4,5 z zastosowaniem kwasu octowego okazała się nie mieć znaczącego wpływu na efektywność procesu. Demulgatory B i A pozwoliły na redukcję ChZT do poziomu odpowiednio 6240 (redukcja o 48,5%) mgO₂/dm³ i 6160 mgO₂/dm³ (redukcja o 49,2%). Zastosowanie demulgatora C było mniej efektywne, tj. osiągana jest redukcja ChZT do poziomu 6500 mgO₂/dm³ (redukcja o 46%), a po zakwaszeniu do 6450 mgO₂/dm³ (47%). Na tej podstawie można stwierdzić, że zastosowanie wody procesowej w pierwotnej formie do przygotowania demulgatora zapewnia skuteczność procesu demulgowania i nie ma potrzeby dodatkowej korekty pH.

3.3. Zmiany składu ścieków w wyniku procesu demulgacji (Changes in the composition of these waxes through demulsification process)

Oprócz podstawowych parametrów procesowych, tj. ChZT czy BZT, przeanalizowano także zmiany innych ważnych parametrów pozwalających na bardziej wnikliwą analizę efektywności demulgowania. Przedstawione poniżej analizy dotyczą wyników badań dla próbek ścieków przed i po demulgowaniu uzyskanych w warunkach procesu z zastosowaniem wody procesowej do przygotowania roztworu demulgatora – opcja najbardziej korzystna ekonomicznie, preferowana w przypadku wdrożenia wyników badań objętych niniejszą pracą.

Jednym z problemów środowiskowych, związanych ze ściekami pooksydacyjnymi jest ich wysoka złowonność. Rozpuszczone w ścieku lotne

i średnio lotne związki organiczne mogą być emitowane do atmosfery podczas kolejnych etapów oczyszczania, realizowanych w nie hermetycznych warunkach, tj. separatory flotacyjne, etapy biologicznego oczyszczania ścieków. Rozwiązanie najczęściej stosowane polega na zraszaniu powietrza nad otwartymi zbiornikami odpowiednimi roztworami mającymi na celu neutralizację zapachu oparów. Z tego punktu widzenia możliwość znacznego obniżenia zawartości lotnych związków organicznych jest jednym z pozytywnych aspektów stosowania demulgacji.

Badania wstępne wykonane techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) pozwoliły na porównanie zmian zawartości poszczególnych, zidentyfikowanych LZO w wyniku zastosowania poszczególnych demulgatorów nie wykazało różnic jakościowych w składzie ścieków. Różnice w efektywności usuwania LZO dla poszczególnych trzech demulgatorów są nieznaczne dla poszczególnych związków i nie przekraczają 10%. Badania wykazały, że związki o charakterze hydrofobowym są praktycznie w całości usuwane ze ścieków w wyniku demulgacji. Związki zawierające grupy polarne – alkohole, aldehydy, ketony są usuwane tym efektywniej im dłuższy łańcuch węglowodorowy posiadają. Udział związków niskocząsteczkowych (do C₄) w sumarycznej zawartości LZO jest niewielki, ale efektywność ich usuwania nie jest już tak wysoka jak dla związków zawierających, co najmniej pięć atomów węgla w cząsteczce. Zmiany sumarycznej zawartości LZO mieszczą się na poziomie 65-67% redukcji dla wody demineralizowanej i 62-63% redukcji dla wody procesowej.

W celu zbadania stopnia usunięcia wysoce hydrofobowych składników ścieków zastosowano wysokosprawną chromatografię ciekową w układzie faz odwróconych (RP-HPLC). Rozdzielane z zastosowaniem HPLC składniki ścieków podzielono na pięć grup w zależności od ich hydrofobowości. Piąta grupa (związki silnie hydrofobowe) była eluowana z zastosowaniem przepływu zwrotnego eluentu w kolumnie (EBF). Badania wykazały, że proces demulgowania pozwala na usunięcie niezależnie od typu demulgatora, powyżej 90% związków silnie hydrofobowych. Stopień usunięcia związków silnie hydrofobowych dobrze koreluje ze stopniem redukcji ChZT, stąd w obu przypadkach najkorzystniejszy okazał się demulgator C (w przypadku zastosowania wody demineralizowanej) i A (woda procesowa).

Część pozostałych w ściekach związków, wykazująca silną retencję w zastosowanych warunkach rozdzielania – eluowanych w przepływie zwrotnym – może być częściowo rozpuszczalna w wodzie i stąd nieusuwana w wyniku demulgowania, tj. związki o charakterze powierzchniowym – długołańcuchowe alkohole czy związki karbonylowe.

W wyniku procesu demulgowania obniżana jest również tzw. toksyczność ostra ścieków - redukcja o 50%. Wartości EC₂₀ i EC₅₀ dla ścieku po demulgowaniu wynoszą odpowiednio 0,2% i 0,8%. Zmniejszenie toksyczności, a także ładunku zanieczyszczeń korzystnie wpływa na „kondycję” osadu czynnego rafinerijnej oczyszczalni ścieków. Pozwala to na

stosowanie niższych wartości czasu zatrzymania ścieków w oczyszczalni i obniżenie kosztów oczyszczania.

4. Podsumowanie (Conclusions)

Porównanie wyników z poszczególnych etapów badań wskazuje, że efektywność badanych trzech demulgatorów jest zbliżona i stopień redukcji ChZT oscyluje na poziomie 50% w przypadku zastosowania wody procesowej i ok. 55 - 60% w przypadku zastosowania wody demineralizowanej. Dla tych samych warunków procesu efektywność w odniesieniu do stopnia redukcji biologicznego zapotrzebowania na tlen (BZT₅) wynosi 65 – 69%. Znacznie obniżana jest także zawartość lotnych związków organicznych (ok. 67%) – maleje również odorowość ścieków, których zapach po oczyszczaniu charakteryzuje się znacznie mniejszą intensywnością oraz uciążliwością.

Podobny stopień redukcji ChZT niezależnie od pierwotnej wartości dla ścieku surowego, wskazuje na względnie stały stosunek substancji wysoce hydrofobowych – nierozpuszczalnych w zasadowym ścieku i substancji średnio i nisko hydrofobowych rozpuszczalnych w ściekach. Osiągana procentowa redukcja dla różnych szarż ścieków jest podobna, ponieważ demulgacja zapewnia usunięcie jedynie substancji zemułgowanych silnie hydrofobowych, a odpowiadająca im zawartość rozpuszczalnej „organiki” wpływa na końcową wartość ChZT ścieków po demulgacji.

W przypadku zastosowania wody demineralizowanej najwyższą skuteczność zapewnia zastosowanie demulgatora C. Jego wrażliwość na zanieczyszczenia wody, powoduje jednak, że w przypadku zastosowania wody procesowej jego efektywność maleje. W przypadku zastosowania do przygotowania demulgatora wody procesowej, najkorzystniejszym demulgatorem jest środek A. Uzyskiwane rozdzielanie oraz charakter fizykochemiczny faz ścieku po demulgowaniu, umożliwia zastosowanie do wydzielania fazy organicznej ze ścieków typowych układów technologicznych tj. grawitacyjne separatory płytowe lub separatory olejowe działające na zasadzie flotacji.

Obecność związków organicznych w ściekach zdemulgowanych, z której wynika wartość ChZT ścieków po demulgowaniu, oznacza, że są to związki dobrze lub średnio rozpuszczalne w zasadowym ścieku i ich usunięcie na drodze demulgacji jest niemożliwe. W celu dalszej redukcji ładunku zanieczyszczeń organicznych rozpuszczonych w ścieku po demulgowaniu, konieczne jest włączenie w ciąg technologiczny dodatkowego procesu działającego na zasadzie utleniania chemicznego lub foto-utleniania. Badania nad tego typu procesami dedykowanymi zdemulgowanym ściekom pooksydacyjnym będą tematem kolejnych prac.

Podziękowania (Acknowledgements)

Autorzy pragną podziękować Grupie LOTOS S.A. oraz firmie KORONA JV za pomoc w realizacji badań do niniejszej pracy.

Literatura (Literature)

1. G. Boczkaj, M. Kamiński, A. Przyjazny, *Process control and investigation of oxidation kinetics of postoxidative effluents using gas chromatography with pulsed flame photometric detection (GC-PFPD)*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**(2010)12654.
2. G. Boczkaj, M. Gołębiowski, M. Kamiński, P. Stepnowski, *Identification of volatile organic compounds in bitumen post-oxidative sewages by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) (Identyfikacja lotnych składników ścieków z instalacji oksydacji asfaltów z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas GC-MS)*, *Cam. Sep.*, **2**(2010)130.
3. A. Bhardwaj, S. Hartland, *Applications of surfactants in petroleum-industry*, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **14**(1993)87.
4. R.A. Mohammed, A. I. Bailey, P. F. Luckham, S. E. Taylor, *Dewatering of crude-oil emulsions .1. Rheological behavior of the crude-oil water interface*, *Colloids Surf. A*, **80**(1993)223.
5. D.G. Thompson, A.S.Taylor, D.E. Graham, *Emulsification and demulsification related to crude-oil production*, *Colloids Surf.*, **15**(1985)175.
6. L.X. Xia, S.W. Lu, G.Y. Cao, *Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins*, *J. Colloid Interface Sci.*, **271**(2004)504.
7. A. Bhardwaj, S. Hartland, *Dynamics of emulsification and demulsification of water-in-crude oil-emulsions*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**(1994)1271.
8. M.A. Krawczyk, D.T. Wasan, C.S. Shetty, *Chemical demulsification of petroleum emulsions using oil-soluble demulsifiers*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(1991)367.
9. A.A. Al-Shamrani, A. James, H. Xiao, *Separation of oil from water by dissolved air flotation*, *Colloids Surf. A*, **209**(2002)15.
10. M. Goto, J. Irie, K. Kondo, F. Nakashio, *Electrical demulsification of w/o emulsion by continuous tubular coalesce*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **22**(1989)401.
11. T. Harada, K. Yokomizo, *Demulsification of oil-in-water emulsion under freezing conditions: Effect of crystal structure modifier*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **77**(2000)859.
12. M. Hlavacek, *Break-up of oil-in-water emulsions induced by permeation through a microfiltration membrane*, *J. Membr. Sci.*, **102**(1995)1.

13. F.L. Hua, Y.F. Tsang, Y.J. Wang, S.Y. Chan, H. Chua, S.N. Sin, *Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment*, Chem. Eng. J., **128**(2007)169.
14. G.D. Pangu, D.L. Feke, *Acoustically aided separation of oil droplets from aqueous emulsions*, Chem. Eng. Sci., **59**(2004)3183.
15. N.X. Yan, J.H. Masliyah, *Characterization and demulsification of solids-stabilized oil-in-water emulsions.2. demulsification by the addition of fresh oil*, Colloids Surf. A, **96**(1995)243.
16. T. Hano, T. Ohtake, K. Takagi, *Demulsification kinetics of w/o emulsion in an ac electric-field*, J. Chem. Eng. Jpn., 21(1988) 345.
17. T. Ichikawa, K. Itoh, S. Yamamoto, M. Sumita, *Rapid demulsification of dense oil-in-water emulsion by low external electric field - I. Experimental evidence*, Colloids Surf. A, **242**(2004)21.
18. S. Bratskaya, V. Avramenko, S. Schwarz, I. Philippova, *Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives*, Colloids Surf. A, **275**(2006)168.
19. C.L. Yang, *Electrochemical coagulation for oily water demulsification*, Sep. Purif. Technol., **54**(2007)388.