

# Współczesne metody oczyszczania fenolowych ścieków koksowniczych

Czesław OLCZAK – Inżynieria Środowiskowa CARBOCHEM, Czarnowąs k/Opola; Grzegorz LIGUS – Katedra Inżynierii Środowiska, Wydział Mechaniczny, Politechnika Opolska, Opole; Jan M. MIODONSKI – Instytut Ochrony Środowiska PIB, Oddział we Wrocławiu, Wrocław

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2013, 67, 10, 979–984

## Wstęp

W procesie koksowania węgla i uzyskiwania węglpochodnych powstają fenolowe ścieki koksownicze. Posiadają one bardzo złożony skład chemiczny. Do podstawowych substancji występujących w ściekach koksowniczych należą: oleje i smoły, fenole, amoniak, rodanki, cyjanki i siarczki [1]. Wysokie stężenia oraz znaczna toksyczność substancji powodują konieczność wielostopniowego ich oczyszczania przed odprowadzeniem do odbiornika. Oczyszczanie ścieków koksowniczych prowadzi się za pomocą kaskady procesów; usuwania inhibitorów i wyrównywanie składu, biologiczno-chemicznego oczyszczania ścieków oraz doczyszczania ze związków refrakcyjnych [2]. Bardzo rozwinięte technologicznie i efektywne są stosowane metody biologiczno-chemicznego oczyszczania ścieków koksowniczych [5, 7]. Ścieki koksownicze po wielostopniowym oczyszczaniu posiadają następujący skład: ChZT do 200 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>; fenole do 0,1 g/m<sup>3</sup>; rodanki do 2 g/m<sup>3</sup>; siarczki do 0,2 g/m<sup>3</sup> oraz cyjanki do 0,2 g/m<sup>3</sup>. Na lata 2014–2020 zostały wydane w Unii Europejskiej przepisy prawne określające wymagania – standardy zawartości substancji w ściekach koksowniczych odprowadzanych do odbiornika [9, 10]. Celem tej pracy jest analiza współczesnych metod oczyszczania ścieków koksowniczych i ocena stopnia wypełnienia wymagań środowiskowych związanych z odprowadzeniem ścieków do odbiornika.

## Źródła powstawania fenolowych ścieków koksowniczych

Koksowanie węgla kamiennego oraz uzyskiwanie węglpochodnych powoduje powstawanie poprocesowych wód koksowniczych. Składają się one z wody pogazowej oraz wód z węglpochodnych [1].

Woda pogazowa powstaje w wyniku kondensacji pary wodnej z gazu koksowniczego w procesie jego ochładzania. Para wodna zawarta w tym gazie pochodzi z wilgoci i rozkładu węgla wsadowego oraz pary technologicznej wprowadzonej bezpośrednio do gazu. Woda pogazowa wydziela się z kondensatów wodno-smołowych powstających w odbieralnikach baterii, chłodnic odgazu, odwadniaczach i zamknięciach hydraulicznych rurociągów gazowych. Ilości tych wód, podobnie jak ich skład chemiczny, zależą od jakości węgla i technologii koksowania węgla.

Poprocesowe wody z uzyskiwania węglpochodnych składają się z wód separatorowych, poprocesowych wód z odsiarczania i odamoniakowania oraz wód z katalicznego rozkładu amoniaku. Znaczący udział w ilości i składzie poprocesowych wód z uzyskiwania węglpochodnych, mają kondensaty wodne gazu koksowniczego powstające z pary technologicznej bezpośrednio wprowadzonej do układu gazowego i aparatury węglpochodnych. Poprocesowe wody koksownicze zawierają wysokie stężenie związków olejowo-smołowych, amoniaku, siarkowodoru i cyjanowodoru [1]. Schemat podczyszczania poprocesowych wód koksowniczych przedstawiono na Rysunku 1.

Poprocesowe wody koksownicze zawierają do 300 g/m<sup>3</sup> substancji olejowo-smołowych. Dla obniżenia stężenia substancji olejowo-smołowych w poprocesowych wodach koksowniczych podczyszcza się je metodą filtracji i koagulacji. Filtracje wód prowadzi się w filtrach piaskowych z koagulacją solami glinu i żelaza. Sprawność procesu odsiarczenia wód wynosi 85%.



Rys. 1. Schemat podczyszczania poprocesowych wód koksowniczych

Po odsiarczeniu poprocesowe wody koksownicze poddaje się odamoniakowaniu, odsiarczaniu i odcyjanowaniu. Procesy te prowadzi się metodą destylacji z parą wodną z alkalizacją wód za pomocą ługu sodowego. Po tym etapie podczyszczania poprocesowych wód koksowniczych osiąga się stężenie amoniaku do 160 g/m<sup>3</sup>, siarczków do 20 g/m<sup>3</sup>, oraz cyjanów do 20 g/m<sup>3</sup> wód [2].

Tak podczyszczone poprocesowe wody koksownicze stanowią fenolowe ścieki koksownicze, które odprowadzane są z instalacji koksowni do oczyszczalni ścieków.

W procesie koksowania węgla i odzysku węglpochodnych powstaje od 0,25 do 0,35 m<sup>3</sup> fenolowych ścieków koksowniczych na tonę koksu. Skład i ładunki zanieczyszczeń w ściekach koksowniczych odprowadzanych z instalacji koksowni do oczyszczalni przedstawiono w Tabelcy 1.

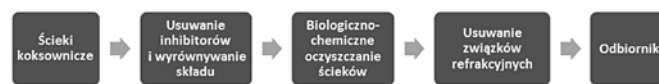
Tabelca 1

Skład i ładunki zanieczyszczeń w fenolowych ściekach koksowniczych [2]

Lp.	Nazwa substancji	Stężenia, g/m <sup>3</sup>	Ładunek substancji, g/Mg koksu
1	Oleje i smoły	150	45
2	ChZT	4200	1260
3	Fenole lotne	1200	360
4	Azot amonowy	150	45
5	Rodanki	330	99
6	Cyjanki	20	6
7	Siarczki	20	6

## Metody oczyszczania fenolowych ścieków koksowniczych

Ścieki koksownicze odprowadzane z instalacji produkcji koksu, ale przed wprowadzeniem ich do odbiornika, są wielostopniowo oczyszczane. Schemat wielostopniowego oczyszczania ścieków koksowniczych przedstawiono na Rysunku 2.



Rys. 2. Schemat wielostopniowego oczyszczania ścieków koksowniczych

W procesach biologicznych oczyszczania ścieków, niektóre substancje zawarte w ściekach koksowniczych są inhibitorami, np. siarczki, cyjanki, oleje i smoły oraz związki powstałe z utleniania fenoli wielowodorotlenowych.

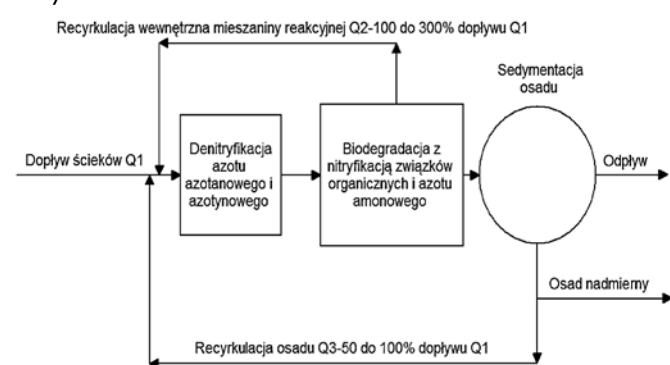
Do usuwania inhibitorów ze ścieków koksowniczych powszechnie stosuje się koagulację solami żelaza wspomaganą pyłem koksowym [3]. Do wyrównywania składu i temperatury ścieków stosuje się zbiorniki kompensacyjne o czasie zatrzymania ścieków powyżej 8 godzin. Po tym

stopniu oczyszczania ścieki koksownicze zawierają oleje i smoły poniżej  $60 \text{ g/m}^3$ , siarczki do  $10 \text{ g/m}^3$  oraz cyjanki do  $10 \text{ g/m}^3$ . Temperatura ścieków po tym etapie oczyszczania nie powinna przekraczać  $35^\circ\text{C}$  [3].

Do biologicznego oczyszczania ścieków koksowniczych w przevažającej liczbie instalacji stosuje się dwie metody: DBN-denitryfikacja, biodegradacja i nityfikacja i/lub metoda biologicznego oczyszczania ścieków koksowniczych w skojarzeniu z oczyszczaniem ścieków komunalnych [4, 5].

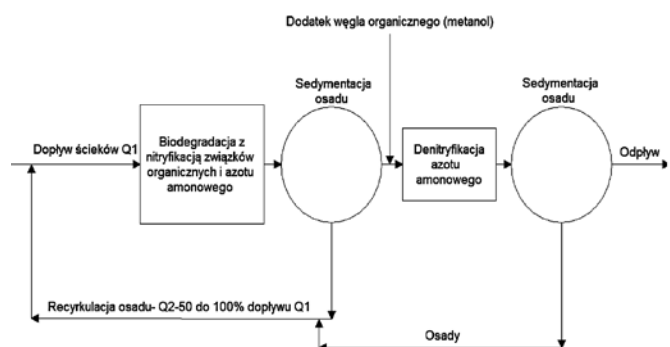
Metoda biologicznego oczyszczania ścieków koksowniczych wg DBN jest stosowana w dwóch wariantach: z dodatkiem ze źródła zewnętrznego oraz bez dodatku węgla organicznego [6].

Schemat biologicznego oczyszczania ścieków koksowniczych bez dodatku ze źródła zewnętrznego węgla organicznego przedstawiono na Rysunku 3.



**Rys. 3. Schemat biologicznego oczyszczania ścieków koksowniczych bez dodatku ze źródła zewnętrznego węgla organicznego**

Odpływ oczyszczonych tą metodą ścieków posiada następujący skład: ChZT do  $300 \text{ g/m}^3$ ; fenole lotne do  $0,5 \text{ g/m}^3$ ; azot amonowy do  $10 \text{ g/m}^3$ ; cyjanki ogólne do  $0,5 \text{ g/m}^3$ ; siarczki do  $0,6 \text{ g/m}^3$ . Oczyszczanie ścieków koksowniczych wg tej metody wymaga recykulacji mieszaniny recykulacyjnej z reaktora nityfikacji do reaktora denitryfikacji, osiągając w skrajnym przypadku 300% ścieków dopływających do oczyszczalni. Schemat biologicznego oczyszczania ścieków koksowniczych z zewnętrznym dodatkiem węgla organicznego przedstawiono na Rysunku 4.

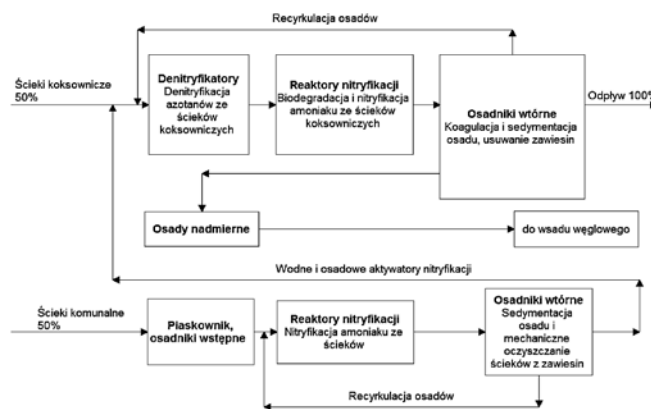


**Rys. 4. Schemat biologicznego oczyszczania ścieków koksowniczych z dodatkiem z zewnętrznego źródła węgla organicznego**

Odpływ ścieków oczyszczonych metodą biologiczną z dodatkiem z zewnętrznego źródła węgla organicznego ma następujący skład: ChZT do  $250 \text{ mg/m}^3$ ; fenole lotne do  $0,5 \text{ g/m}^3$ ; azot amonowy do  $5 \text{ g/m}^3$ ; cyjanki ogólne do  $0,5 \text{ g/m}^3$  oraz siarczki do  $0,4 \text{ g/m}^3$ . Tą metodą osiąga się znaczne obniżenie stężenia w ściekach odpływających z oczyszczalni: azotu amonowego o 50%, cyjanków ogólnych o 44% oraz siarczków o 33%. Rosną natomiast koszty oczyszczania ścieków koksowniczych z powodu zużycia dodatkowego surowca. Oczyszczanie ścieków koksowniczych metodą biologiczną z dodatkiem węgla organicznego z zewnętrznego źródła zmniejsza wrażliwość instalacji na wahania stężeń azotu amonowego w dopływie do oczyszczalni.

W praktyce przemysłowej oczyszczania ścieków koksowniczych, często stosuje się kombinację obu metod, głównie z potrzeby kompensacji wysokich stężeń zanieczyszczeń dopływających do instalacji ze ściekami.

W ostatnim dziesięcioleciu została wdrożona i rozpowszechniona metoda biologicznego oczyszczania ścieków koksowniczych w skojarzeniu z biologicznym oczyszczaniem ścieków komunalnych. Metoda ta polega na wspomaganiu nityfikacji aktywatorami wytwarzanymi w procesie biologicznego oczyszczania ścieków komunalnych, procesu oczyszczania ścieków koksowniczych [7, 8]. Schemat biologicznego oczyszczania ścieków koksowniczych w skojarzeniu z biologicznym oczyszczaniem ścieków komunalnych przedstawiono na Rysunku 5 [8].



**Rys. 5. Schemat biologicznego oczyszczania ścieków koksowniczych w skojarzeniu z biologicznym oczyszczaniem ścieków komunalnych**

Proces oczyszczania ścieków koksowniczych w skojarzeniu z oczyszczaniem ścieków komunalnych odbywa się w kilku etapach. W pierwszym etapie oczyszcza się biologicznie ścieki komunalne metodą przedłużonej aeracji o czasie zatrzymania ścieków powyżej 12 h, wytwarzając aktywatory procesu nityfikacji azotu amonowego do oczyszczania ścieków koksowniczych. W drugim etapie, wodno-osadowe aktywatory nityfikacji miesza się ze ściekami koksowniczymi i recykulowanymi osadami biologicznymi z instalacji oczyszczania ścieków przemysłowych. W trzecim – mieszanina reakcyjna ścieków koksowniczych, aktywatorów nityfikacji i osadów biologicznych przepływa się przez kaskadę reaktorów denitryfikacji, biodegradacji i nityfikacji, a następnie w czwartym – metodą sedymentacji oddziela się z mieszaniny reakcyjnej osady biologiczne od ścieków. Po tym etapie osady biologiczne są recykulowane do drugiego etapu oczyszczania ścieków koksowniczych, a ścieki koksownicze odpływają do odbiornika.

Odpływ oczyszczonych ścieków koksowniczych w skojarzeniu z biologicznym oczyszczaniem ścieków komunalnych ma następujący skład: ChZT do  $200 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ ; fenole lotne do  $0,1 \text{ g/m}^3$ ; azot amonowy do  $3 \text{ g/m}^3$ ; cyjanki ogólne do  $0,3 \text{ g/m}^3$  oraz siarczki do  $0,2 \text{ g/m}^3$ . Metoda biologicznego oczyszczania ścieków koksowniczych w skojarzeniu z biologicznym oczyszczaniem ścieków komunalnych zapewnia obniżenie kosztów oczyszczania o 60% w stosunku do wcześniej przedstawionych metod.

Po wielostopniowym oczyszczeniu ścieków koksowniczych pozostają w nich związki refrakcyjne, praktycznie nierozkładalne biologicznie. Związki te wprowadzane ze ściekami do odbiornika powodują inhibitowanie procesów biodegradacyjnych i nityfikacyjnych, to jest samoczyszczania się wód odbiornika. Związki refrakcyjne w ściekach koksowniczych, to wielopierścieniowe substancje organiczne, powstałe głównie z utleniania i kondensacji fenoli wielowodorotlenowych, charakteryzujące się bardzo intensywną brunatną barwą oraz cyjanki i siarczki. Miarą zawartości związków refrakcyjnych w ściekach jest wartość wskaźnika ChZT oraz stężenie cyjanków i siarczków.

Nie ma metod skutecznego końcowego oczyszczania ścieków koksowniczych ze związków refrakcyjnych; dotychczasowe rozwiązania polegają głównie na adsorpcji na węglu aktywnym i ko-

agulacji oraz wymagają dużej ilości surowców i sorbentów; są mało efektywne i wymagają dużych nakładów inwestycyjnych i eksploatacyjnych na instalacje.

### Wypełnienie wymagań środowiskowych dla ścieków koksowniczych odprowadzanych do odbiornika

Wymagania środowiskowe na lata 2013–2020 dla zakładów produkujących koks są zawarte w dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych [9] oraz decyzji wykonawczej Komisji Europejskiej z dnia 28.02.2012 r., ustanawiającej Konkluzje BAT dla produkcji żelaza i stali [10]. Wymagania środowiskowe dla nowych instalacji produkcji koks muszą być wypełnione od 07.01.2013 r., a dla istniejących instalacji do 2016 r. [9].

Wymagania środowiskowe dla ścieków odprowadzanych z instalacji koksowniczych są następujące:

- oczyszczać ścieki koksownicze zintegrowanymi metodami z zastosowaniem procesów denitryfikacji i nityfikacji
- skład ścieków koksowniczych po oczyszczeniu nie powinien przekroczyć następujących poziomów emisji: ChZT < 220 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>; fenole < 0,5 g/m<sup>3</sup>; rodanki < 4 g/m<sup>3</sup>; siarczki < 0,1 g/m<sup>3</sup>; cyjanki < 0,1 g/m<sup>3</sup> oraz azot ogólny < 15 do 50 g/m<sup>3</sup>.

Stopień wypełniania wymagań środowiskowych w odprowadzanych z oczyszczalni do odbiornika ścieków koksowniczych przedstawiono w Tabelcy 2 [11].

Tabelca 2

#### Stopień wypełniania wymagań środowiskowych dla fenolowych ścieków koksowniczych [11]

Wskaźnik	Wartości, g/m <sup>3</sup>		Ocena
	Dopuszczalny	Osiągany	
ChZT	<220	200	dotrzymane
Fenole lotne	<0,5	0,1	dotrzymane
Azot ogólny	<15–50	50	dotrzymane
Rodanki	<4	2	dotrzymane
Cyjanki	0,1	0,3	przekroczone
Siarczki	0,1	0,2	przekroczone

### Podsumowanie

W procesie koksowania węgla i uzyskiwania węglpochodnych powstaje od 0,25 do 0,35 m<sup>3</sup>/Mg koks fenolowych ścieków koksowniczych. Ścieki te zawierają w dużych stężeniach substancje toksyczne: fenole, amoniak, rodanki, siarczki i cyjanki.

Przed odprowadzeniem do odbiornika ścieki koksownicze są wielostopniowo oczyszczane poprzez usuwanie inhibitorów procesów biologicznych, biologiczno–chemiczne oczyszczanie i doczyszczanie ścieków ze związków refrakcyjnych.

Współcześnie stosuje się dwie metody biologicznego oczyszczania ścieków; metoda DBN – denitryfikacja, biodegradacja i nityfikacja oraz biologiczne oczyszczanie ścieków koksowniczych w skojarzeniu z biologicznym oczyszczaniem ścieków komunalnych. Wielostopniowe oczyszczanie ścieków koksowniczych zapewnia dotrzymanie standardów emisyjnych, za wyjątkiem siarczków i cyjanków.

### Literatura

1. Olczak Cz.: *Powstawanie i oczyszczanie poprocesowych wód koksowniczych w Zakładach Koksowniczych „Zdzieszowice” Sp. z o.o.* KARBO 2000, **55**, 2, 64–66.
2. Miodoński J.M., Olczak Cz., Miodoński S., Iskra K.: *Ścieki koksownicze – charakterystyka i metody ich oczyszczania*. Raport z pracy badawczej, Instytut Ochrony Środowiska PIB, Oddział we Wrocławiu, Wrocław, 2010.
3. Burmistrz P., Karcz A., Olczak Cz.: *Usuwanie inhibitorów biodegradacyjnych ze ścieków koksowniczych*. Przem. Chem. 2003r. t.82 s.350.

4. Löhr V., Neubert G., Thomas C., Bameles D.: *Starte of art. European coking plants*. 3rd international Cokemaking Congress, Proceedings, Gent, Belgium, September, 1996, 130–139.
5. Olczak Cz.: *Rozwiązania technologiczne biologiczno–chemiczne oczyszczania ścieków koksowniczych spełniające kryteria BAT*. W: Materiały z konferencji naukowo–technicznej pt.: „Wszelchstronność zastosowań chemicznych procesów oczyszczania ścieków na obiektach komunalnych i przemysłowych”. KEMIPOL Sp. z o.o., Karpacz, 2010.
6. Michael C.: *Coke and Iron Biological Wastewater Treatment*. Process Benchmarking Summary Report. ArcelorMittal – Dofasco, Canada, October, 2007.
7. Olczak Cz.: *Biologiczno–chemiczne oczyszczanie ścieków koksowniczych w skojarzeniu z oczyszczaniem ścieków koksowniczych*. W: Materiały z konferencji naukowo–technicznej pt.: „Nowości w zastosowaniu chemii do oczyszczania ścieków”, KEMIPOL Sp. z o.o., Police, 2005.
8. Miodoński J.M., Olczak Cz.: *Chemiczne oczyszczanie ścieków koksowniczych ze związków refrakcyjnych*. W: Materiały z konferencji naukowo–technicznej pt.: Nowoczesne systemy aplikacji chemii na obiektach komunalnych i przemysłowych. KEMIPOL sp. z o.o., Ustka, 2012.
9. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (Dz. U. UE nr 334 z dnia 17.12.2010 r.).
10. Decyzja wykonawcza Komisji Europejskiej z dnia 28.02.2012 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych w odniesieniu do produkcji żelaza i stali (Dz. U. UE nr 70 z dnia 08.03.2012 r.).
11. Olczak Cz.: *Perspektywy wypełniania w koksowni wymagań środowiskowych wynikających z konkluzji BAT*. CHEMIK 2012, **66**, 11, 1159–1162.

Dr Czesław OLCZAK ukończył studia na kierunku chemicznym Uniwersytetu Wrocławskiego (1967). W 1974 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Zainteresowania naukowe i techniczne: inżynieria środowiskowa, technologia i inżynieria koksownicza, projektowanie i eksploatacja instalacji ochrony środowiska. Autor ponad 80. artykułów naukowych i technicznych. Autor lub współautor ponad 60. wynalazków, w tym ponad 45 zastosowanych w skali przemysłowej.

Dr inż. Grzegorz LIGUS ukończył studia z zakresu inżynierii środowiska na Wydziale Mechanicznym Politechniki Opolskiej (2004). Również na tej uczelni uzyskał stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie Budowa i eksploatacja maszyn (2008). Do 2010 r. był kierownikiem Zakładu Inżynierii Środowiska w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Oddziale Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Inżynierii Środowiska Wydziału Mechanicznego Politechniki Opolskiej. Zainteresowania naukowe: zarządzanie środowiskiem, gospodarka odpadami, technika cieplna, hydrodynamika układów wielofazowych. Jest autorem i współautorem 8. rozdziałów w monografiach, ponad 30. artykułów naukowo–technicznych oraz wielu posterów i referatów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Mgr inż. Jan Maciej MIODOŃSKI jest absolwentem Politechniki Wrocławskiej (1980), Wydział Inżynierii Sanitarnej, specjalność: technologia wody i ścieków. Od 1980 r. zatrudniony w Instytucie Kształtowania Środowiska Oddział we Wrocławiu (obecnie Instytut Ochrony Środowiska PIB). Od II połowy lat 80. XX w. kierownik Zakładu Technologii Ścieków i Ochrony Wód. Rzeczoznawca PZiTS. W latach 1991–93 oddelegowany do organizacji administracji wodnej (RZGW) w dorzeczu górnej i środkowej Odry. Dorobek w dziedzinie gospodarki wodnej obejmuje udział w realizacji wielu opracowań planistycznych o zasięgu regionalnym i krajowym, w tym m.in. Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych na lata 2005–15. Dorobek w dziedzinie technologii ścieków i przeróbki osadów ściekowych obejmuje liczne prace badawczo–rozwojowe, wdrożeniowe i projektowe, opinie, ekspertyzy, publikacje.