

Pre-treatment of wastewater from aqueous washing of vegetable oil containers

Wstępne oczyszczanie ścieków z wodnego mycia pojemników po olejach roślinnych



DOI: 10.15199/62.2024.10.2

Wastewater from aq. washing of vegetable oil containers (from black cumin seeds, milk thistle, pumpkin and sea buckthorn) was treated in a 2-stage process: (i) by periodic separation of the oil phase using a belt oil skimmer and (ii) in a flowing flotation process using dispersed air or with H₂O₂ support or with addnl. application of 10% NaOH/KOH soln. At 15±3°C, the efficiency of oil removal from wastewater using method (i) was >94% from washing of black cumin and sea buckthorn oil tanks and >97% from milk thistle and pumpkin. The use of flotation supported by H₂O₂ and KOH in the second stage of purification resulted in the elimination of residual oils not separated in the first stage and increased the total level of their 2-stage elimination to > 99%.

Keywords: wastewater from water cleaning of vegetable oil containers, oil separation, wastewater pretreatment, belt oil skimmer, flotation

Ścieki z wodnego mycia pojemników po olejach roślinnych (z nasion czarnuszki, ostropestu plamistego, dyni i rokitnika) oczyszczano w dwuetapowym procesie: (i) przez okresową separację fazy olejowej za pomocą taśmowego zbieraka olejów oraz (ii) w drugim stopniu w przepływowym procesie za pomocą metod flotacyjnych z wykorzystaniem zdyspergowanego powietrza lub wg własnego wynalazku ze wspomaganiami H₂O₂ lub z dodatkowym zastosowaniem 10-proc. roztworu NaOH albo KOH. W temp. 15±3°C efektywność usunięcia olejów z powstających ścieków metodą (i) wynosiła > 94% z mycia zbiorników po oleju z czarnuszki i rokitnika, a > 97% po ostropestu i dyni. Zastosowanie na drugim stopniu oczyszczania flotacji wspomaganą H₂O₂ i KOH wpłynęło na eliminację niewydziałonych na pierwszym stopniu olejów resztkowych i podwyższenie sumarycznego poziomu ich eliminacji dwustopniowej > 99%.

Słowa kluczowe: ścieki z wodnego mycia pojemników po olejach roślinnych, separacja olejów, wstępne oczyszczanie ścieków, taśmowy zbierak olejów, flotacja

Podstawowym sposobem przechowywania i transportu płynnych i/lub półpłynnych substancji lub związków wykorzystywanych i/lub wytwarzanych w różnych obszarach produkcji przemysłowej są pojemniki w formie kanistrów, beczek i zbiorników IBC¹⁻¹⁰. Zastosowane w praktyce istotnie obniżają koszty w relacji do innych rodzajów zbiorników pośrednich na każdym etapie ich wykorzystania, bez względu na warunki otoczenia^{1, 5, 8-12}. Proste i szybkie napełnianie oraz opróżnianie, a także

bezpieczna logistyka drogowa, kolejowa i morska, jak również logistyka magazynowania (można je układać pionowo jeden na drugim) mają wpływ na ich powszechne użytkowanie^{1, 11-15}. W obiegu gospodarczym stosowane są pojemniki z półprzezroczystego polietylenu (PE) wysokiej gęstości klasy HDPE, często ze skalą pozwalającą na pomiar objętości płynu oraz jego obserwację^{1, 6, 8, 14}. Zabarwione na czarno stosuje się do przechowywania światłoczułych płynnych substancji^{1-5, 8}. Kanistry, beczki i zbiorniki IBC wykorzystywane są do magazynowania i transportu takich substancji, jak stężone kwasy i ługi, oleje, węglowodory, materiały niebezpieczne lub medyczne^{1-6, 8, 9, 12, 13, 16}.

Pojemniki zapewniają trwałość i bezpieczeństwo zarówno w transporcie, jak i magazynowaniu substancji, a także umożliwiają ich wielokrotne wykorzystanie^{1, 9, 13, 15, 17}. Takim przykładem mogą być zbiorniki po olejach roślinnych, których wodne oczyszczanie generuje ścieki. W praktyce podmioty odzyskujące zbiorniki z HDPE w wyniku mycia wodnego rozwiązują ten problem różnymi sposobami, opartymi głównie na technikach mycia etapowego^{1, 9}. Przykładowo, w pierwszym etapie stosuje się



Dr inż. Sławomir ŻAK (ORCID: 0000-0002-7339-7112) w roku 1991 ukończył studia magisterskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy (obecnie Politechnika Bydgoska). W 1997 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Obecnie jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich. Specjalność – fizykochemiczne i biologiczne metody stosowane w technologii ścieków przemysłowych.

*** Adres do korespondencji:**

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz, tel.: (52) 374-90-37, fax: (52) 374-90-05, e-mail: zak@pbs.edu.pl

parę wodną, a w kolejnych wodę o różnej temperaturze, również z dodatkami chemicznych środków myjących^{18–22}, takich jak Cargo 4100 Forté, DM Clean Ultra, DM Cid S, HD Aktivschaum, Keno™cid 2100, LotuScare® Pre-Max schaumstark, Plannenreinger SC 12880, Vorreiniger Top Clean SC 12810 i Truck Clean Intensiv 2.0 zawierających środki pianotwórcze, albo stosuje się alkaliczne roztwory NaOH lub KOH bez dodatków pianotwórczych.

Celem badań było opracowanie metod odzysku tłuszczów i oczyszczania wstępnego ścieków pochodzących z wodnego mycia pojemników, beczek i/lub zbiorników IBC na oleje roślinne dla potrzeb ich ponownego wykorzystania do magazynowania oraz transportu tych substancji. Pierwszym etapem prac było wyznaczenie warunków do wydzielania olejów ze ścieków za pomocą zbieraka taśmowego (ZTO), które były tłoczone i przetrzymywane w pośrednim zbiorniku. Drugim etapem było wyznaczenie warunków dla przepływowej metody wstępnego oczyszczania flotacyjnego powstających ścieków po separacji z nich tłuszczów za pomocą ZTO. Tak sformułowane zadania miały na celu opracowanie technologii dwustopniowego oczyszczania zaolejonych ścieków z jednoczesną wysokosprawną separacją tłuszczów roślinnych. Badania prowadzono na rzeczywistych ściekach powstających podczas wodnego mycia ciśnieniowego pojemników z HDPE w zakładzie zajmującym się ich oczyszczaniem i odzyskiem, tym samym wydłużeniem ich cyklu życia. Podjęte zagadnienie było częścią szerszego spektrum problematyki ścieków zaolejonych i dotyczyło wstępnego ich oczyszczania po wodnym myciu zbiorników pośrednich i/lub magazynujących.

Część doświadczalna

Materiały

Ścieki zaolejone, o charakterystyce podanej w tabeli 1, powstawały w zakładzie odzysku pojemników z HDPE (beczki 220 L lub pojemniki IBC o pojemności 800 lub 1000 L po olejach roślinnych) oczyszczanych parą wodną o temp. $135\pm 10^\circ\text{C}$ tłoczoną z elektrycznej wytwornicy, a następnie mytych ciśnieniowo wodą (opcjonalnie z dodatkiem alkaliów, takich jak NaOH lub KOH) o temp. 15 ± 3 lub $40\pm 3^\circ\text{C}$. W pojemnikach przed ich wodnym oczyszczeniem znajdowały się oleje roślinne z nasion: *i*) czarnuszki (*Nigella sativa* L.), *ii*) ostropestu plamistego (*Sylibum marianum* L.), *iii*) pestek dyni (*Cucurbita pepo* L.) i *iv*) rokitnika (*Hippophae rhamnoides* L.). Dla jednoznaczności opisu w dalszej części tekstu jako SSP oznaczono ścieki poddawane porcjowemu oczyszczaniu w pierwszym stopniu za pomocą zbieraka taśmowego (ZTO) (metoda *a*), a ścieki poddawane dalszemu oczyszczaniu w przepływowym drugim stopniu za pomocą wariantów (*b1–b3*) metody flotacyjnej *b*, oznaczono notacją SSD. Do wspomaganie flotacji frakcji tłuszczowych z SSD zastosowano 30-proc. roztwór nadtlenu wodoru²³ o gęstości $\rho = 1,109–1,111\text{ kg/m}^3$. Do saponifikacji tłuszczów na drugim stopniu wykorzystano

10-proc. roztwory²⁴ NaOH o $\rho_{\text{NaOH}} = 1,108–1,109\text{ kg/m}^3$ lub KOH o $\rho_{\text{KOH}} = 1,090–1,091\text{ kg/m}^3$. Zagęszczanie faz zdyspergowanych po saponifikacji prowadzono za pomocą flokulanta Praestol 859 BC (Stockhausen).

Aparatura

W pierwszym stopniu obróbki ścieków metodą *a* znajdował się pionowy, zewnętrznie izolowany cylindryczny zbiornik magazynująco-uśredniający (ZMU) ze stali AISI 316 o roboczej pojemności $4,0\text{ m}^3$. W ZMU zainstalowano zbierak taśmowy olejów OTF (ZTO) produkcji Projprzem Eko²⁵ o nominalnej wydajności do $80,85\text{ L/h}$ wyposażony w pionową taśmę zbierającą ze stali AISI 316 L o wymiarach $4000\times 400\times 0,05\text{ mm}$ napędzany silnikiem $0,75\text{ kW}$ z motoreduktorem oraz mechaniczno-dociskowy system zbierania oleju. Proces mieszania i uśredniania ścieków kierowanych do ZMU bezpośrednio z linii wodnego mycia pojemników prowadzony był w sposób ciągły za pomocą przydennych czterech dyfuzorów talerzowych (Jager HD 340)²⁶, każdy zasilany powietrzem w ilości $120–130\text{ L/min}$. Do kontroli pH *in-line*, rH (potencjał redox) i temperatury przetrzymywanych ścieków, w ścianie ZMU zainstalowano czujnik InPro3250/SG/120/PT1000 (Mettler Toledo)²⁷, który okresowo poddawano czyszczeniu i walidacji. Temperaturę SSP w ZMU utrzymywano za pomocą układu regulacji złożonego z wymiennika zawierającego pakiet 115 rurek²⁸ oraz rurociągów do cyrkulacji glikolu pomiędzy wymiennikiem a zbiornikami wody użytkowej o temp. 10 ± 3 i $20\pm 3^\circ\text{C}$ (dla średniej SSP $15\pm 3^\circ\text{C}$) lub 35 ± 3 i $45\pm 3^\circ\text{C}$ (dla średniej SSP $40\pm 3^\circ\text{C}$). W drugim stopniu wstępnego oczyszczania wariantami metody *b* ścieki o temperaturach podanych w tabeli 2 były tłoczone z objętościowym natężeniem (Q_v) z ZMU do autorskiego zestawu opisanego w pracy²⁹, opartego na wynalazku wg patentu³⁰ i przedstawionego w pracy³¹.

Metodyka badań

SSP powstające w procesie wodnego oczyszczania pojemników po olejach pompowano do ZMU i w nim termostatowano w temp. 15 ± 3 lub $40\pm 3^\circ\text{C}$. Po ustabilizowaniu temperatury ścieki napowietrzano strumieniem tłoczonym przez dyfuzory talerzowe, a frakcje tłuszczowe usuwano za pomocą ZTO przez 90 min. Ten separacyjny etap przyjęto również jako pierwszy, porcjowy stopień wstępnego oczyszczania (metoda *a*). Po pierwszym etapie obróbki ścieki (SSD), o temperaturach podanych w tabeli 2, tłoczono z ZMU w pojedynczej szarży przez 30 min do reaktora rurowego (RR) z ustalonym na falowniku natężeniem przepływu $Q_{v(h)} 0,95–1,0\text{ m}^3/\text{h}$. W metodzie *b* stosowano konwencjonalną technikę oczyszczania zdyspergowanym powietrzem (FDP), prowadzoną tylko w jednym ciągu RR i komory rozprężnej flotatora, którą oznaczono jako wariant *b1*. Rozwinięcie tej metody polegające na zastosowaniu dodatkowego, bocznikowego rurociągu (RR_b) względem RR to warianty *b2* i *b3*. Takie rozwią-

zanie pozwoliło na wywołanie recyrkulacji wewnętrznej w instalacji drugiego stopnia oraz możliwość dozowania perhydrołu do strumienia w RR_b . Wariantach $b2$ i $b3$ ścieki wstępnie oczyszczone (SW) były recyrkulowane w RR_b z wylotu komory rozprężnej flotatora. Badania metodą $b1$ wykorzystano do opracowania warunków maksymalnego wydzielania resztkowych frakcji tłuszczowych z SSD w drugim stopniu za pomocą techniki napowietrzania FDP. Potraktowano również tę metodę jako porównawczą względem wariantów $b2$ i $b3$, wykorzystanych do opracowania podstawowych warunków przepływowego oczyszczania wstępnego strumienia SSD. W wariantach $b3$ reagent alkaliczny (10-proc. roztwór NaOH lub KOH) dozowano w trybie „do pH” do przepływu na wlocie do RR, a dawkami sterowano w taki sposób, aby możliwe było uzyskanie końcowego odczynu na wylocie z instalacji w granicach pH 9,0–9,5 mierzonego za pomocą kontrolnego czujnika InPro3250/SG/120/PT1000 (Mettler Toledo)²⁷⁾ zainstalowanego w rurociągu na wypływie SW z komory rozprężnej flotatora. Metodą $b2$ jako odniesienia dla $b3$ wykorzystano do ustalenia (w %) poziomów recyrkulacji SW w RR_b i dawki jednostkowej H_2O_2 w g/m³, które zostały podane w przypisach tabel 4–7. Dla strumieni ściekowych doświadczalnie ustalono poziom wartości parametru A/S (powietrze/faza zdyspergowana (olejowa i zawiesiny)), którego sens fizyczny i techniczny objaśniono w pracy²⁹⁾. Dla eliminacji tłuszczu metodą a wartość parametru A/S oscylowała w granicach $1,0$ – $1,5 \cdot 10^{-6}$ oraz $1,5$ – $2,0 \cdot 10^{-6}$ w przypadku eliminacji ładunków zanieczyszczeń wariantami $b2$ i $b3$. Dla wariantu $b1$ poziom parametru A/S ustalono na przepływie, włączając szeregowo moduły wyposażone w koncentrycznie zainstalowane napowietrzające dyfuzory cylindryczne w ciąg RR, celem wywołania flotacji tylko zdyspergowanym powietrzem w komorze rozprężnej. Wodny roztwór flokulanta w ilościach czystego reagenta 5 g/m^3 dla SSD dozowano do ustalonego przepływu ścieków na końcowym odcinku RR przed komorą rozprężną flotatora. Wydzielony flotat tłuszczowy usuwano z komory rozprężnej za pomocą zgarniacza powierzchniowego.

Metody analityczne

Zgodnie z normami^{32–37)} oznaczono pH, zawartość substancji ekstrahowanych eterem naftowym EE, zawartość zawiesin ZO, chemiczne zapotrzebowania tlenu ChZT, zawartość azotu N_{Kjh} i P w uśrednionych próbkach ścieków pobranych: (A) z ZMU przed separacją tłuszczów (SSP), (B) z ZMU po 90 min separacji tłuszczów za pomocą TZO (SSD) i (C) na wylocie z instalacji drugiego stopnia wstępnego oczyszczania (SW). Zawartość tłuszczu w warstwach flotatu wydzielonego na drugim stopniu wariantami metody b oznaczano modyfikowaną metodą kwasowo-butyrometryczną Gerbera, wykorzystując metodykę podaną w pracach^{38,39)} oraz wirówkę Gerber Super Vario N (Conbest sp. z o.o.). W wydzielonych warstwach olejów z pierwszego

stopnia oraz w tłuszczach wydzielonych z flotatów (po ich ogrzaniu do temp. 60 – 65°C) otrzymanych po drugim stopniu, oznaczano liczby kwasową i nadtlenkową zgodnie z normami^{40,41)} oraz opisem podanym w pracy⁴²⁾. Dla prób w wariantach $b2$ i $b3$, w których stosowano nadtlenek wodoru, wartość parametru ChZT podano na podstawie zależności (1):

$$\text{ChZT}_r = \text{ChZT}_p - x f \quad (1)$$

w której ChZT_r oznacza wartość rzeczywistą, ChZT_p wartość oznaczoną w próbie po utlenianiu, x stężenie H_2O_2 oznaczone metodą jodometryczną, a $f=0,25$ współczynnik korygujący przyjęty na podstawie^{43–45)}.

Dla celów porównawczych wprowadzono objętość skorygowaną ($V_{\text{SW(SSD)}}$), przeliczoną na $1,0 \text{ m}^3$ SW po drugim stopniu oczyszczania wg zależności (2):

$$V_{\text{SW(SSD)}} = V_{\text{CS(SSD)}} - V_Z \text{ oraz } V_Z = V_r + V_w + V_{\text{ox}} + V_f \quad (2)$$

w której $V_{\text{CS(SSD)}}$ oznacza całkowitą objętość SW na wylocie z instalacji po drugim stopniu, m³, V_Z sumę jednostkowych objętości zewnętrznych wprowadzanych do SSD na drugim stopniu, m³, V_r objętości SW recyrkulowanych w wariantach $b2$ lub $b3$ drugiego stopnia oczyszczania, m³, V_w objętość 10-proc. NaOH lub 10-proc. KOH, m³, V_{ox} objętość 30 -proc. H_2O_2 , m³, a V_f objętość roztworu flokulanta, m³.

Za pomocą parametru $V_{\text{SW(SSD)}}$ porównano skuteczność eliminacji zanieczyszczeń z SSD dla ścieków wstępnie oczyszczonych na drugim stopniu instalacji badawczej.

Wyniki badań i ich omówienie

Przed etapem wodnego oczyszczania z pojemników zlewano grawitacyjnie resztkowe oleje, mierząc ich objętości. Na przykład ze zbiorników klasy IBC o pojemności 1000 L odzyskano ($m_{1/2}$ – mediana rzędu $1/2$) 91 – 894 mL (314) oleju z nasion czarnuszki, 54 – 358 mL (130) z ostropestu plamistego, 67 – 230 mL (108) z pestek dyni oraz 118 – 1148 mL (362) z rokitnika. Procedurę tę traktowano jako etap istotnie ograniczający objętości frakcji olejowych w docelowych SSP generowanych podczas mycia pojemników (tabela 1) i jednocześnie jako formę odzysku tłuszczów. W zlewanych z pojemników pozostałościach olejów i oraz iv , jak również w ściekach generowanych po myciu pojemników po tych olejach (SSP) rejestrowano wysokie stężenia ZO, wynoszące odpowiednio ($m_{1/2}$) $48,5$ – $377,0$ ($130,9$) oraz $30,1$ – $141,2 \text{ g/m}^3$ ($69,7$) (tabela 1). Wynikało to z zastosowania wirówek dekantacyjnych stosowanych do obróbki końcowej olejów po ich tłoczeniu techniką na zimno. SSP z mycia pojemników cechowały się małą podatnością na rozdział na fazę górną olejową, pośrednią emulsyjno-zawiesinową oraz dolną wodno-emulsyjną. Charakteryzowały się również wyższym o ok. 30 – 40% ładunkiem ChZT niż rejestrowanym w SSP z mycia pojemników po olejach ii oraz iii oraz zmiennością redok-sową w czasie ich przetrzymania w ZMU na poziomie do $\pm 6 \text{ mV/dobę}$. W odzyskanych olejach ii oraz iii , jak

Table 1. Characteristics of crude wastewater before oil phase separation (SSP) and after oil separation (SSD) directed to second stage of treatment

Tabela 1. Charakterystyka ścieków surowych przed usuwaniem olejów (SSP) i po ich eliminacji (SSD) kierowanych na drugi stopień oczyszczania

Rodzaj ścieków	Parametr	Zakres ^{a)}		Mediana ($m_{1/2}$) ^{b)}	
		SSP	SSD	SSP	SSD
Po oleju z nasion czarnuszki (<i>i</i>) ^{b, d)}	pH	6,7–7,1	6,8–7,1	6,8	6,9
	ZO, g/m ³	48,5–377,0	25,8–146,2	130,9	62,8
	EE, g/m ³	761,8–9066,5	45,0–558,5	3055,7	300,4
	ChZT, g O ₂ /m ³	421,8–1133,4	390,8–888,9	601,7	541,6
	N _{Kjh} , g/m ³	< 0,1–2,1	< 0,1–1,1	0,7	0,4
	P, g/m ³	< 0,1–0,7	< 0,1–0,6	0,4	< 0,1
Po oleju z nasion ostropestu plamistego (<i>ii</i>) ^{d, e)}	pH	6,8–7,4	6,8–7,3	7,1	7,2
	ZO, g/m ³	< 0,1–7,7	< 0,1–3,0	1,2	0,4
	EE, g/m ³	1090,4–4001,9	430,8–1210,2	2570,4	603,0
	ChZT, g O ₂ /m ³	295,8–613,0	258,5–564,4	462,8	402,9
	N _{Kjh} , g/m ³	< 0,1–2,7	< 0,1–1,6	1,2	0,5
	P, g/m ³	< 0,1–1,3	< 0,1–0,6	0,4	< 0,1
Po oleju z pestek dyni (<i>iii</i>) ^{e, g)}	pH	6,8–7,2	6,8–7,2	7,0	7,1
	ZO, g/m ³	< 0,1–5,8	< 0,1–1,7	2,7	0,6
	EE, g/m ³	1711,2–3940,9	244,8–588,6	5055,7	400,4
	ChZT, g O ₂ /m ³	391,8–703,3	360,8–633,9	511,9	402,8
	N _{Kjh} , g/m ³	0,2–3,1	< 0,1–2,2	1,7	1,1
	P, g/m ³	< 0,1–1,2	< 0,1–1,1	0,4	< 0,1
Po oleju z pestek rokitnika (<i>iv</i>) ^{e, f)}	pH	6,6–7,0	6,6–7,0	6,7	6,8
	ZO, g/m ³	30,1–141,2	14,6–101,4	69,7	11,7
	EE, g/m ³	894,1–2701,2	110,7–308,6	1380,9	177,7
	ChZT, g O ₂ /m ³	466,3–1244,1	415,0–1008,5	611,6	559,8
	N _{Kjh} , g/m ³	< 0,1–0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	P, g/m ³	< 0,1–0,7	< 0,1–0,6	0,2	< 0,1

^{a)} parametry oznaczano w ścieku surowym (SSP) oraz po separacji fazy olejowej za pomocą ZTO w temperaturze 15±3°C w strumieniu kierowanym na drugi stopień (SSD) na podstawie: ^{b)} 27, ^{c)} 32, ^{d)} 27 i ^{e)} 31 serii pomiarowych; oleje surowe ^{f)} i oraz ^{g)} *iv* w końcowej fazie ich produkcji były oczyszczane w wirówkach dekantacyjnych Alfa Laval NX 309 oraz FLOTTWEG model S4D-3/409 Sedicater, natomiast ^{h)} *ii* oraz *iii* filtracją ciśnieniową w ramowych prasach komorowych; ^{b)} mediana środkowa (rzędu 1/2)

i świeżych SSP z linii wodnego oczyszczania pojemników po tych olejach rejestrowano stężenia ZO < 5 g/m³. Takie stężenie ZO wynikało ze stosowania komorowych pras filtracyjnych do końcowej obróbki ciśnieniowej olejów po ich tłoczeniu techniką na zimno. SSP po wodnym oczyszczaniu pojemników z przetrzymywania tych olejów cechowały się dużą podatnością na rozdział na fazę górną olejową oraz wodno-emulsyjną, a także

stabilnością redokсовą w czasie ich przetrzymania (do ±2 mV/dobę).

Proces oczyszczania pojemników prowadzono w dwóch etapach. W pierwszym parą wodną o temp. 135±10°C, w drugim zaś stosowano mycie ciśnieniowe wodą o temp. 10–15 lub 40–50°C z opcjonalnym dodatkiem NaOH lub KOH, uzyskując SSP tłoczone do zbiornika pośredniego ZMU.

Table 2. Temperature of SSD wastewater after oil phase separation at the inlet to the test installation, °C

Tabela 2. Temperatura SSD po oddzieleniu fazy olejowej na wlocie do instalacji badawczej, °C

SSD z mycia	Wariant b1			Wariant b2			Wariant b3		
	<i>r</i> ^{a)}	zakres <i>T</i>	$m_{1/2(T)}$ ^{b)}	<i>r</i> ^{a)}	zakres <i>T</i>	$m_{1/2(T)}$	<i>r</i> ^{a)}	zakres <i>T</i>	$m_{1/2(T)}$
<i>i</i>	wariant b11			wariant b21			wariant b31		
	19	13,1–17,1	15,2	19	12,8–17,2	15,2	23	13,2–16,8	15,1
<i>ii</i>	wariant b12			wariant b22			wariant b32		
	14	37,7–42,4	40,1	17	38,0–42,3	40,3	21	36,9–42,9	39,8
<i>iii</i>	wariant b13			wariant b23			wariant b33		
	17	12,7–16,9	15,5	23	13,1–17,7	14,9	25	12,9–17,2	14,8
<i>iv</i>	wariant b13			wariant b23			wariant b33		
	15	37,9–42,1	40,3	17	38,1–43,0	40,3	18	37,7–42,2	39,9
<i>iv</i>	wariant b13			wariant b23			wariant b33		
	21	12,9–16,8	14,8	18	13,1–17,3	15,2	19	13,1–17,4	15,1
<i>iv</i>	wariant b13			wariant b23			wariant b33		
	16	38,3–42,4	39,8	15	38,4–41,9	40,1	19	38,3–42,3	40,1
<i>iv</i>	wariant b13			wariant b23			wariant b33		
	18	13,1–17,2	15,1	17	13,3–16,7	15,2	25	12,8–16,9	14,9
<i>iv</i>	wariant b13			wariant b23			wariant b33		
	13	37,9–42,0	39,8	14	37,7–41,9	39,9	21	37,8–42,7	40,2

^{a)} liczba serii pomiarowych w podanym zakresie temperatury (*T*) i ^{b)} jej mediany ($m_{1/2(T)}$) rzędu 1/2 (°C)

W pierwszym etapie prac stosowano tylko obróbkę fizyczną SSP bez wspomaganie chemicznego, co miało wyeliminować wtórne zanieczyszczenie odzyskanych olejów obciążeniami zewnętrznego pochodzenia.

W procesie separacji za pomocą ZTO, w temp. 15±3°C, sprawność usuwania olejów z SSP mierzona parametrem EE kształtowała się dla poszczególnych olejów na poziomie (%): *i*) 94,1–97,5, *ii*) 97,5–98,9, *iii*) 97,7–98,7 oraz *iv*) 94,4–97,2 (tabela 3), natomiast dla

Table 3. Efficiency of eliminating contaminants from SSP wastewaters after removing the oil phase using a belt oil skimmer, %

Tabela 3. Efektywność eliminacji zanieczyszczeń ze ścieków SSP po usunięciu fazy olejowej za pomocą taśmowego zbieraka olejów, %

Parametr ^{a)}	Stopień eliminacji zanieczyszczeń ze ścieków SSP pochodzących z oczyszczania zbiorników po olejach			
	<i>i</i>	<i>ii</i>	<i>iii</i>	<i>iv</i>
w temp. 15±3°C ^{b)}				
pH	±0,1±0,1 (±0,1)	±0,1±0,1 (±0,1)	±0,1±0,1 (±0,1)	±0,1±0,1 (±0,1)
ZO	46,8–61,2 (55,1)	61,0→99 (81,4)	70,7→99 (85,1)	28,2–51,5 (40,2)
EE	94,1–97,5 (95,9)	97,5–98,9 (98,1)	97,7–98,7 (98,3)	94,4–97,2 (95,7)
ChZT	7,7–21,6 (14,4)	7,9–12,6 (9,4)	7,9–16,0 (8,5)	11,0–18,9 (15,0)
w temp. 40±3°C ^{c)}				
pH	±0,1±0,1 (±0,1)	±0,1±0,1 (±0,1)	±0,1±0,1 (±0,1)	±0,1±0,1 (±0,1)
ZO	4,6–13,6 (7,2)	12,0–23,1 (15,7)	10,4–21,2 (16,2)	5,9–15,7 (9,0)
EE	12,3–21,9 (17,8)	25,4–27,9 (26,1)	25,8–27,1 (26,4)	11,5–22,6 (16,4)
ChZT	3,7–11,4 (6,9)	4,0–7,7 (5,5)	3,2–6,8 (4,7)	4,1–10,9 (7,3)

^{a)} po zastosowaniu ZTO w czasie 90 min przetrzymania SSP w ZMU, ^{b-c)} temperatura SSP podczas eliminacji olejów (dla serii pomiarowych) *i* (27 i 27), *ii* (32 i 29), *iii* (27 i 25), *iv* (31 i 24)

tego samego czasu separacji, ale w temp. 40±3°C sprawność usuwania olejów z SSP wynosiła: *i*) 12,3–21,9, *ii*) 25,4–27,9, *iii*) 25,8–27,1 oraz *iv*) 11,5–22,6. Wartości pozostałych parametrów (ZO, ChZT, N_{Kjh} i P) podano w tabeli 3. W temp. 15±3°C, w SSP po olejach *i* oraz *iv* oczyszczonych za pomocą wirówek dekantacyjnych na etapie ich produkcji zaobserwowano prawidłowość polegającą na spadku poziomu eliminacji EE ze wzrostem stężenia ZO. Dolnym granicem poziomów eliminacji fazy olejowej odpowiadały górne poziomy stężenia ZO w surowych SSP przed etapem separacji zbierakiem taśmowym. Ewidentnie wynikało to z pogorszenia warunków wydzielania związanych z oblepianiem cząstkami stałymi taśmy zbieraka i wzrostem stężenia tych frakcji w separowanych mechanicznie olejach. Wartości liczb kwasowych (mg KOH/g) oznaczone w olejach wydzielonych metodą *a* w temp. 15±3°C ze ścieku SSP po wodnym oczyszczeniu zbiorników po olejach *i*, *ii*, *iii* oraz *iv* kształtowały się w zakresach odpowiednio ($m_{1/2}$): 5,95–6,57 (6,11), 2,22–2,41 (2,29), 0,48–0,64 (0,55) i 0,25–0,33 (0,28), a wartości liczb nadtlenkowych, w mEq O/kg, oznaczone w tych olejach odpowiednio na poziomie 37,9–41,5 (39,2), 27,0–34,1 (29,3), 18,9–22,1 (20,1) i 10,9–15,3 (12,7) porównywalne były z danymi literaturowymi⁴⁶⁾. W olejach wydzielonych metodą *a* w temp. 40±3°C wartości liczb kwasowych (mg KOH/g) oznaczone po *i*, *ii*, *iii* lub *iv* kształtowały się na poziomie odpowiednio 6,07–6,69 (6,22), 2,26–2,55 (2,35), 0,51–0,75 (0,66) i 0,27–0,44 (0,37). Wartości liczb nadtlenkowych, w mEq O/kg, oznaczone w olejach wydzielonych po *i*, *ii*, *iii* oraz *iv* w tej temperaturze były na poziomie odpowiednio 38,3–41,9 (40,6), 26,7–33,7 (30,1), 17,4–21,9 (21,2) i 10,4–14,9 (12,9).

Po pierwszym etapie stężenia tłuszczów mierzone wartością parametru EE w ściekach pozostawały na poziomach wymagających dalszego ich oczyszczenia przed zrzutem do kanalizacji komunalnej lub przed bez-

pośrednim skierowaniem na instalację biologicznego oczyszczania (tabela 1). Ładunek organiczny, mierzony parametrem ChZT, kształtował się na niskich poziomach, eliminując możliwość wykorzystania takich ścieków np. w procesach fermentacji metanowej jako kosubstratu do produkcji biogazu. Do eliminacji resztkowego ładunku tłuszczów ze ścieków po pierwszym stopniu ich obróbki (SSD) zastosowano metody flotacyjne, sprawdzając przydatność tych technik na potencjalnym drugim stopniu oczyszczania. Za pomocą konwencjonalnej metody FDP (wariant *bI*) w temp. 15±3°C uzyskano eliminację resztkowego ładunku zanieczyszczeń (określanego parametrem EE) z SSD pochodzących z mycia pojem-

ników po olejach *i*, *ii*, *iii* oraz *iv*, na poziomie odpowiednio (w %): 84,0–94,2, 90,3–96,0, 88,2–96,4 i 83,6–95,2 (tabela 4–7), natomiast w temp. 40±3°C poziomy eliminacji kształtowały się w zakresach odpowiednio: 14,9–23,8, 23,0–26,9, 24,8–26,8 i 15,5–22,2%. Za pomocą wariantu *b2* bez flokulacji, ale ze wspomaganie $O_{2(g)}$ wyzwalanym z H_2O_2 dozowanego do RR_b oraz powietrzem rozprężanym po jego ciśnieniowym rozpuszczaniu w modułach nasycających uzyskiwano w temp. 15±3°C stopień eliminacji ładunku zanieczyszczeń, określony parametrem EE, z SSD po olejach *i*, *ii*, *iii* i *iv*, wynoszący odpowiednio 97,1–98,4, 97,0–99,1, 98,0–98,8 i 97,1–98,4, a przy tym samym czasie przetrzymania ścieków w temp. 40±3°C poziomy eliminacji kształtowały się w zakresach odpowiednio: 65,8–69,0, 68,9–73,6, 68,5–72,9 i 66,8–68,1% (tabela 4–7).

Na podstawie wstępnych prób saponifikacji wytypowano 10-proc. roztwory NaOH lub KOH z końcową flokulacją wytrąconych zawiesin mydeł sodowych lub potasowych za pomocą silnie kationowego flokulanta Praestol 859 BC. Z testowanych w instalacji reagentów 10-proc. KOH okazał się korzystniejszy do realizacji założonych celów, mierzonych poziomami eliminacji resztkowych ładunków zanieczyszczeń ze strumieni SSD, określanych parametrem EE, zwłaszcza w aspekcie bezkolizyjnej eksploatacji instalacji drugiego stopnia. Wytrącanie poldispersyjnych, twardych mydeł sodowych po zastosowaniu NaOH prowadziło do szybkiego i niekontrolowanego obrastania złożami elementów armatury instalacji, zwłaszcza blokowania dyfuzorów napowietrzających w RR , co wymuszało konieczność jego okresowego mycia gorącą wodą, opcjonalnie z dodatkiem kwasu azotowego(V) i prowadziło do sumarycznego wzrostu objętości ścieków. Dodatkową komplikacją eksploatacyjną po zastosowaniu roztworu NaOH było pienienie mieszaniny ściekowej w komorze rozprężnej utrudniające usuwanie flotatu oraz powodujące wzrost mętności odpływu, pogarszając parametry jakościowe, zwłaszcza EE i ZO. Zjawiska tego

Table 4. Efficiency of removing contaminants from SSD after cleaning black cumin oil containers *i*, %

Tabela 4. Efektywność eliminacji zanieczyszczeń z SSD po myciu pojemników po oleju z czarnuszki *i*, %

Parametr	Zmiana pH lub % eliminacji ($m_{1/2}$) po zastosowaniu wariantów metody <i>b</i>		
	<i>b1</i> <i>b11</i>) ^{a)} <i>b12</i>) 10% NaOH <i>b13</i>) 10% KOH	<i>b2</i>) ^{b)} 25 g/m ³ i ^{c)} 50 kPa <i>b22</i>) 25 g/m ³ i 100 kPa <i>b23</i>) 50 g/m ³ i 100 kPa	<i>b3</i> <i>b31</i>) 10% NaOH ^{d)} <i>b32</i>) 10% KOH ^{d)} <i>b33</i>) 10% KOH ^{d1)}
w temp. 15±3°C ^{d)}			
pH	±0,1 (±0,1) +2,1±0,2 (+2,2)	±0,1 (±0,1) ±0,1 (±0,1)	+2,2±0,3 (+2,3) +2,3±0,3 (+2,3)
EE	+2,2±0,3 (+2,2) 84,0–94,2 (88,8)	±0,1 (±0,1) 97,1–98,4 (97,6)	+2,2±0,3 (+2,2) 98,9→ 99 (> 99)
ChZT	81,8–94,3 (89,2) 85,5–95,7 (90,2) 4,6–10,1 (6,4) 4,4–10,8 (7,0) 6,0–11,7 (7,9)	97,4–99,7 (98,9) > 99 (> 99) 7,0–9,8 (8,0) ^{e)} 6,9–11,0 (8,6) ^{e)} 7,7–11,8 (9,1) ^{e)}	> 99 (> 99) > 99 (> 99) 8,4–11,9 (10,9) ^{e)} 7,9–11,9 (10,2) ^{e)} 8,7–12,0 (11,1) ^{e)}
w temp. 40±3°C ^{e)}			
pH	±0,1 (±0,1) +2,1±0,3 (+2,2)	±0,1 (±0,1) ±0,2 (±0,1)	+2,3±0,3 (+2,3) +2,3±0,3 (+2,3)
EE	+2,2±0,3 (+2,2) 14,9–23,8 (20,1)	±0,1 (±0,1) 65,8–69,0 (67,4)	+2,2±0,3 (+2,2) 65,2–69,4 (68,0)
ChZT	16,0–57,7 (42,5) 17,2–57,4 (42,9) 1,3–5,1 (3,4) 1,3–5,8 (3,0) 1,1–6,7 (3,5)	64,2–72,8 (68,1) 65,5–71,7 (67,7) 3,5–6,8 (5,0) ^{e)} 3,9–6,8 (5,1) ^{e)} 3,9–7,0 (5,3) ^{e)}	67,7–71,5 (69,4) 70,9–74,0 (71,8) 5,1–8,6 (6,6) ^{e)} 5,6–8,2 (6,2) ^{e)} 5,9–8,7 (6,8) ^{e)}

^{a)} tylko flotacja bez saponifikacji i flokulacji, ^{b)} stężenie H₂O₂ i ^{c)} poziom ciśnieniowego nasycenia powietrzem w modułach dyspersyjnych, ^{d, d1)} stężenie H₂O₂ 25 oraz 50 g/m³, a ciśnienie nasycania w modułach napowietrzających 100 kPa przy recyrkulacji 20%, ^{e)} jako ChZT,

Table 5. Efficiency of removing contaminants from SSD after cleaning milk thistle oil containers *ii*, %

Tabela 5. Efektywność eliminacji zanieczyszczeń z SSD po myciu pojemników po oleju z ostropestu plamistego *ii*, %

Parametr	Zmiana pH lub % eliminacji ($m_{1/2}$) po zastosowaniu wariantów metody <i>b</i>		
	<i>b1</i> <i>b11</i>) ^{a)} <i>b12</i>) 10% NaOH <i>b13</i>) 10% KOH	<i>b2</i>) ^{b)} 25 g/m ³ i ^{c)} 50 kPa <i>b22</i>) 25 g/m ³ i 75 kPa <i>b23</i>) 50 g/m ³ i 100 kPa	<i>b3</i> <i>b31</i>) 10% NaOH ^{d)} <i>b32</i>) 10% KOH ^{d)} <i>b33</i>) 10% KOH ^{d1)}
w temp. 15±3°C ^{d)}			
pH	±0,1 (±0,1) +2,2±0,3 (+2,2)	±0,1 (±0,1) ±0,1 (±0,1)	+2,3±0,3 (+2,3) +2,3±0,3 (+2,3)
EE	+2,3±0,3 (+2,2) 90,3–96,0 (92,4)	±0,2 (±0,1) 97,0–99,1 (98,3)	+2,2±0,3 (+2,2) > 99 (> 99)
ChZT	91,8–96,4 (93,8) 92,0–96,3 (93,6) 21,3–31,9 (23,8) 21,7–33,6 (24,8) 21,9–34,5 (25,1)	97,7→ 99 (98,9) > 99 (> 99) 24,5–26,8 (26,0) ^{e)} 23,9–26,9 (24,6) ^{e)} 24,7–27,2 (25,9) ^{e)}	> 99 (> 99) > 99 (> 99) > 99 (> 99) 27,1–30,4 (29,0) ^{e)} 26,8–31,4 (30,2) ^{e)} 27,0–32,2 (30,8) ^{e)}
w temp. 40±3°C ^{e)}			
pH	±0,1 (±0,1) +2,3±0,3 (+2,3)	±0,1 (±0,1) ±0,1 (±0,1)	+2,3±0,3 (+2,3) +2,4±0,3 (+2,4)
EE	+2,4±0,3 (+2,4) 23,0–26,9 (24,8)	±0,1 (±0,1) 68,9–73,6 (71,2)	+2,3±0,3 (+2,3) 65,9–75,6 (73,2)
ChZT	22,4–27,3 (24,6) 22,9–28,1 (24,8) < 1,0–4,0 (2,2) < 1,0–2,8 (2,1) < 1,0–4,1 (2,2)	66,7–75,2 (72,2) 69,4–74,8 (71,9) 2,1–3,7 (2,9) ^{e)} 2,1–3,7 (2,7) ^{e)} 2,4–4,2 (3,1) ^{e)}	75,1–78,2 (77,0) 76,0–80,9 (78,1) 2,8–4,5 (4,1) ^{e)} 2,6–4,3 (3,9) ^{e)} 2,4–4,3 (3,9) ^{e)}

^{a)} tylko flotacja bez saponifikacji i flokulacji, ^{b)} stężenie H₂O₂ i ^{c)} poziom ciśnieniowego nasycenia powietrzem w modułach dyspersyjnych, ^{d, d1)} stężenie H₂O₂ 25 oraz 50 g/m³, a ciśnienie nasycania w modułach napowietrzających 75 oraz 100 kPa przy recyrkulacji 15%, ^{e)} jako ChZT,

nie rejestrowano lub obserwowano znacząco mniejszą intensywność pienienia po zastosowaniu do wstępnej saponifikacji roztworu KOH. Stosując na drugim stopniu flotacyjną metodę *b* w jej wariantach *b3*, po zastosowaniu 10-proc. roztworu KOH uzyskiwano w temp. 15±3°C największą eliminację ładunku zanieczyszczeń EE > 99% ze ścieków SSD pochodzących z mycia pojemników po olejach *i-iv*, dozując H₂O₂ w ilości > 25 g/m³ do SW recykulowanych na poziomie > 15% w RR_b i przy zadanym ciśnieniu nasycania 75 lub 100 kPa w modułach napowietrzających (tabele 4–7). Dla tego samego czasu przetrzymania ścieków w temp. 40±3°C stopień eliminacji ładunku zanieczyszczeń EE z SSD po olejach *i-iv* kształtował się na poziomie odpowiednio 67,7–71,5, 75,1–78,2, 74,8–79,0 i 66,9–70,7% i był zdecydowanie wyższy niż uzyskiwany za pomocą metody *a*, w której mieszanie grubopęcherzykowym powietrzem przy flotacji techniką FDP prowadziło do niskich poziomów eliminacji zanieczyszczeń. Poziomy liczb kwasowych oznaczane we flotatach wydzielonych z SSD na drugim stopniu oczyszczania np. wariantem *b13* w temp. 15±3°C, kształtowały się odpowiednio ($m_{1/2}$) dla: *i*) 4,11–4,36 (4,24), *ii*) 1,29–1,64 (1,51), *iii*) 0,26–0,56 (0,41) oraz *iv*) 0,15–0,34 (0,24) mg KOH/g. Poziomy te były niższe od wartości oznaczanych w olejach wydzielanych na pierwszym stopniu za pomocą ZTO, co było wynikiem stosowania KOH do saponifikacji. Oznaczone w tych samych flotatach poziomy liczb nadtlenkowych rejestrowano w granicach stężeń ($m_{1/2}$) 39,1–43,0 (41,4), 30,6–35,8 (33,3), 20,1–24,1 (23,1) i 14,7–17,4 (15,2) mEq O/kg. Były one wyższe od wartości oznaczanych w olejach wydzielanych na pierwszym stopniu za pomocą ZTO. W próbkach olejów oraz flotatów wydzielonych wariantami *b2* oraz *b3* były wyższe niż w olejach wydzielanych na pierwszym stopniu za pomocą ZTO, i wskazywały na wpływ dozowanego H₂O₂ do pętli RR_b w tych wariantach. Oznaczone wartości tych dwóch parametrów w tłuszczach z flotatów wydzielanych wariantami *b2* i *b3* wskazywały na możliwość ich

Table 6. Efficiency of removing contaminants from SSD after cleaning pumpkin seed oil containers *iii*, %
Tabela 6. Efektywność eliminacji zanieczyszczeń z SSD po oczyszczeniu pojemników po oleju z pestek dyni, *iii*, %

Parametr	Zmiana pH lub % eliminacji ($m_{1/2}$) po zastosowaniu wariantów metody <i>b</i>		
	<i>b1</i> <i>b11</i>) ^{a)} <i>b12</i>) 10% NaOH <i>b13</i>) 10% KOH	<i>b2</i>) ^{b)} <i>b21</i>) ^{b) 25 g/m³ i c) 50 kPa} <i>b22</i>) 25 g/m ³ i 75 kPa <i>b23</i>) 50 g/m ³ i 100 kPa	<i>b3</i> <i>b31</i>) 10% NaOH ^{d)} <i>b32</i>) 10% KOH ^{d)} <i>b33</i>) 10% KOH ^{d1)}
w temp. 15±3°C ^{d)}			
pH	±0,1 (±0,1) +2,1±0,3 (+2,2) +2,2±0,3 (+2,2)	±0,1 (±0,1) ±0,1 (±0,1) ±0,1 (±0,1)	+2,3±0,3 (+2,1) +2,3±0,3 (+2,1) +2,2±0,3 (+2,2)
EE	88,2–96,4 (91,7) 87,4–97,1 (90,9) 90,0–96,7 (92,7)	98,0–98,8 (98,5) > 99 (> 99) > 99 (> 99)	> 99 (> 99) > 99 (> 99) > 99 (> 99)
ChZT	17,9–30,1 (22,9) 19,8–31,4 (22,9) 21,0–32,4 (24,5)	22,9–25,1 (23,7) ^{e)} 23,0–25,8 (24,2) ^{e)} 23,9–27,1 (25,1) ^{e)}	25,5–30,1 (28,1) ^{e)} 26,1–30,8 (29,0) ^{e)} 26,6–31,4 (30,1) ^{e)}
w temp. 40±3°C ^{e)}			
pH	±0,1 (±0,1) +2,1±0,3 (+2,2) +2,2±0,3 (+2,2)	±0,1 (±0,1) ±0,1 (±0,1) ±0,1 (±0,1)	+2,3±0,3 (+2,3) +2,3±0,3 (+2,3) +2,2±0,3 (+2,2)
EE	24,8–26,8 (25,3) 22,4–27,3 (24,6) 22,9–28,1 (24,8)	68,5–72,9 (70,4) 66,7–74,0 (71,2) 67,4–74,8 (71,9)	71,5–76,0 (73,8) 74,8–79,0 (75,7) 74,9–79,7 (76,2)
ChZT	< 1,0–3,1 (1,9) < 1,0–4,6 (2,9) 2,0–4,4 (2,3)	2,8–4,4 (3,1) ^{e)} 2,9–4,7 (3,6) ^{e)} 3,0–5,0 (3,6) ^{e)}	3,1–4,8 (4,2) ^{e)} 2,8–5,0 (4,1) ^{e)} 3,0–5,4 (4,7) ^{e)}

^{a)} tylko flotacja bez saponifikacji i flokulacji, ^{b)} stężenie H₂O₂ i ^{c)} poziom ciśnieniowego nasycania powietrzem w modułach dyspersyjnych, ^{d, d1)} stężenie H₂O₂ 25 oraz 50 g/m³, a ciśnienie nasycania w modułach napowietrzających 75 oraz 100 kPa przy recyrkulacji 15%, ^{e)} jako ChZT,

Table 7. Efficiency of removing contaminants from SSD after cleaning sea buckthorn seed oil containers *iv*, %

Tabela 7. Efektywność eliminacji zanieczyszczeń z SSD po oczyszczeniu pojemników po oleju z pestek rokitnika *iv*, %

Parametr	Zmiana pH lub % eliminacji ($m_{1/2}$) po zastosowaniu wariantów metody <i>b</i>		
	<i>b1</i> <i>b11</i>) ^{a)} <i>b12</i>) 10% NaOH <i>b13</i>) 10% KOH	<i>b2</i>) ^{b)} <i>b21</i>) ^{b) 25 g/m³ i c) 50 kPa} <i>b22</i>) 25 g/m ³ i 100 kPa <i>b23</i>) 50 g/m ³ i 100 kPa	<i>b3</i> <i>b31</i>) 10% NaOH ^{d)} <i>b32</i>) 10% KOH ^{d)} <i>b33</i>) 10% KOH ^{d1)}
w temp. 15±3°C ^{d)}			
pH	±0,1 (±0,1) +2,1±0,3 (+2,2) +2,2±0,3 (+2,2)	±0,1 (±0,1) ±0,1 (±0,1) ±0,1 (±0,1)	+2,3±0,3 (+2,3) +2,3±0,3 (+2,3) +2,2±0,3 (+2,2)
EE	83,6–95,2 (88,7) 82,4–95,5 (90,1) 84,0–95,5 (90,7)	97,1–98,4 (97,4) 96,8–99,3 (98,4) 98,3–> 99 (> 99)	98,4–> 99 (> 99) > 99 (> 99) > 99 (> 99)
ChZT	4,4–13,0 (6,3) 4,3–13,7 (8,8) 5,1–14,0 (9,9)	8,4–10,9 (9,1) ^{e)} 8,8–9,9 (9,3) ^{e)} 9,1–10,9 (10,2) ^{e)}	8,9–10,9 (10,1) ^{e)} 8,0–10,7 (9,4) ^{e)} 9,0–12,1 (10,8) ^{e)}
w temp. 40±3°C ^{e)}			
pH	±0,1 (±0,1) +2,1±0,3 (+2,2) +2,2±0,3 (+2,2)	±0,1 (±0,1) ±0,2 (±0,1) ±0,1 (±0,1)	+2,3±0,3 (+2,3) +2,3±0,3 (+2,1) +2,2±0,3 (+2,2)
EE	15,5–22,2 (19,5) 16,0–27,7 (22,5) 17,2–27,4 (22,9)	66,8–68,1 (67,2) 65,1–69,5 (67,4) 67,2–70,4 (68,8)	66,4–69,2 (67,1) 66,9–70,7 (68,4) 66,9–71,6 (69,1)
ChZT	2,3–7,1 (3,4) 1,7–6,8 (3,0) 2,9–6,9 (4,4)	4,0–7,5 (5,6) ^{e)} 3,8–8,2 (5,3) ^{e)} 5,1–8,0 (5,8) ^{e)}	5,1–8,9 (7,6) ^{e)} 5,5–10,2 (6,5) ^{e)} 5,4–10,9 (6,9) ^{e)}

^{a)} tylko flotacja bez saponifikacji i flokulacji, ^{b)} stężenie H₂O₂ i ^{c)} poziom ciśnieniowego nasycania powietrzem w modułach dyspersyjnych, ^{d, d1)} stężenie H₂O₂ 25 oraz 50 g/m³, a ciśnienie nasycania w modułach napowietrzających 100 kPa przy recyrkulacji 20%, ^{e)} jako ChZT,

energetycznego wykorzystania, np. jako kosubstratu w fermentacji metanowej do produkcji biogazu lub jako substratów do produkcji biostrów metylowych czy etylowych lub w syntezie organicznej do produkcji wolnych kwasów tłuszczowych i mydeł^[47–51].

Podsumowanie i wnioski

Zastosowanie dwustopniowego układu porcjowo-przepływowego opartego na separacji zbierakiem taśmowym, a następnie flotacji eliminowało łącznie ponad 99% zanieczyszczeń, określanych parametrem EE, ze ścieków powstających w procesach mycia parą wodną, a następnie wodą beczek i pojemników IBC po olejach roślinnych z nasion czarnuszki, dyni, ostropestu plamistego i rokitnika. Proces separacji fazy olejowej za pomocą zbieraka taśmowego ze ścieków o temp. 40±3°C i przy czasie ich przetrzymania < 1,5 h przebiegał z niższą sprawnością < 30% niż ze ścieków o temp. 15±3°C, w której sprawność wynosiła > 94%. Stwierdzono, że skuteczność usuwania fazy olejowej była skorelowana z zawartością zawiesin; im większe było ich stężenie, tym niższy poziom eliminacji olejów rejestrowano za pomocą zbieraka taśmowego. Zastosowanie na drugim stopniu wstępnego oczyszczania flotacji wspomaganą nadtlaniem wodoru wpływało na eliminację niewydziałonych na pierwszym stopniu olejów reszkowych i podwyższeniem sumarycznego poziomu ich eliminacji dwustopniowej > 99% w temp. ścieków 15±3°C. Jednak wydzielane flotaty tłuszczowe charakteryzowały się wyższymi wartościami rejestrowanej liczby nadtlenkowej w relacji do oznaczanych w olejach odzyskiwanych fizycznie na pierwszym stopniu.

Zastosowanie rurek ciepła okazało się skutecznym sposobem odprowadzania energii termicznej ze ścieków, która może być zagospodarowana np. do podgrzewania wody na potrzeby mycia pojemników lub do wytwarzania ciepłej wody użytkowej.

Przedstawioną metodę separacji tłuszczów i wstępnego oczyszczania ścieków można rozważać do wykorzystania

w przypadku ścieków powstających podczas mycia przemysłowych zbiorników pośrednich lub cystern kolejowego oraz samochodowego taboru transportowego po olejach roślinnych.

Autor dziękuje przedsiębiorstwu Ekoserwis sp. z o.o. (<https://odbieramyodpady.com>) za udzieloną pomoc techniczną podczas wykonywania badań.

Otrzymano: 21-05-2024

Zrecenzowano: 22-07-2024

Zaakceptowano: 15-08-2024

Opublikowano 21-10-2024

LITERATURA

- [1] https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-11/documents/industrial-container-drum-cleaning_preliminary-data-summary_2002.pdf, dostęp 22.02.2024 r.
- [2] https://kontenery-ibc.pl/kanistry/?gclid=EAIaIQobChMI2LqN3crk-wIVgr13Ch2j1wu-EAAYASAAEgJ4KvD_BwE, dostęp 22.02.2024 r.
- [3] https://kanister-unipak.pl/?gclid=EAIaIQobChMI9CEp8fk-wIVFsl-3Ch1aewngEAAAYASAAEgJvD_BwE, dostęp 22.02.2024 r.
- [4] http://www.ast-kanister.eu/pojemniki_kontenery_ibc.php, dostęp 22.02.2024 r.
- [5] <https://www.b2b-partner.pl/beczki-kanistry-zbiorniki/>, dostęp 22.02.2024 r.
- [6] <https://sanilog.pl/pl/c/Kontener-IBC/14>, dostęp 22.02.2024 r.
- [7] <https://www.schuetz-packaging.net/schuetz-poland/pl/beczki/#!?t=barrel>, dostęp 22.02.2024 r.
- [8] <http://www.dd-pack.com/pl/ibc/>, dostęp 22.02.2024 r.
- [9] <https://odbieramyodpady.com/>, dostęp 22.02.2024 r.
- [10] <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:15867:ed-1:v1:en>, dostęp 22.02.2024 r.
- [11] <https://www.ibctanks.com/specifications>, dostęp 22.02.2024 r.
- [12] <https://supplypointe.com/ibc-tote-reuse-recycling/>, dostęp 22.02.2024 r.
- [13] <https://kontenery-ibc.pl/akcesoria-ibc/>, dostęp 22.02.2024 r.
- [14] https://paletteo.pl/k192_akcesoria-do-ibc.html, dostęp 22.02.2024 r.
- [15] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 lipca 2010 r. w sprawie minimalnych wymagań, dotyczących bezpieczeństwa i higieny pracy, związanych z możliwością wystąpienia w miejscu pracy atmosfery wybuchowej, *Dz.U.* 2010, nr 138 poz. 931.
- [16] <https://www.atex137.pl/lista/baza-wiedzy/dyrektywa-atex/>, dostęp 28.12.2023 r.
- [17] <http://www.dietherm.pl/zbiorniki-olejowe/>, dostęp 22.02.2024 r.
- [18] <https://www.kenotek.eu/pl-PL/produkty/cargo-4100-forte>, dostęp 22.02.2024 r.
- [19] <https://www.actionsealtite.com/products/>, dostęp 22.02.2024 r.
- [20] <https://www.cidlines.com/pl-PL/produkty/dm-clean-ultra>, dostęp 22.02.2024 r.
- [21] <https://higienateam.pl/pl/produkty>, dostęp 22.02.2024 r.
- [22] <https://www.jurexim.com.pl/mycie-wstepne/38-lotuscare-premax.html>, dostęp 22.02.2024 r.
- [23] <https://www.brenntag.com/pl-pl/branze/woda-i-ścieki/>, dostęp 22.02.2024 r.
- [24] https://chempur.pl/pliki/karty_charakterystyk/potasu_wodorotlenek_10.pdf, dostęp 22.02.2024 r.
- [25] <http://www.projprzemeko.pl/oczyszczanie-ściekow-przemyslowych-zbierak-oleju-otf.html>, dostęp 22.02.2024 r.
- [26] <https://bioires.pl/dyfuzory-napowietrzajace/jager-dyfuzor-talerzowy-jetflex-hd-340>, dostęp 22.02.2024 r.
- [27] <https://www.mt.com/pl/pl/home/products/Process-Analytics/pH-probe/in-line-pH-probe/inpro3250sg-120-pt1000.html>, dostęp 22.02.2024 r.
- [28] <http://www.projprzemeko.pl/technologie-fototermiczne/technologie-wytwarzania-rurek-ciepla.html>, dostęp 22.02.2024 r.
- [29] S. Żak, *Przem. Chem.* 2021, **100**, nr 12, 1163, DOI: 10.15199/62.2021.12.3.
- [30] *Pat pol.* 211742 B1 (2012).
- [31] <http://www.projprzemeko.pl/oczyszczenie-ściekow-przem/paleta-doswiadczalna-do-badan-w-rzeczywistej-skali-przemyslowej.html>, dostęp 22.02.2024 r.
- [32] PN-EN ISO 10523:2012, *Jakość wody. Oznaczanie pH*.
- [33] PN-C-04573/01:1986, *Badania zawartości substancji ekstrahujących się rozpuszczalnikami organicznymi. Oznaczanie całkowitej zawartości substancji organicznych ekstrahujących się eterem naftowym metodą wagową*.
- [34] PN-EN 872:2007+ Ap1:2007, *Jakość wody. Oznaczanie zawiesin. Metoda z zastosowaniem filtracji przez sączki z włókna szklanego*.
- [35] PN-ISO 15705:2005, *Jakość wody. Oznaczanie indeksu chemicznego zapotrzebowania tlenu (SP-ChZT). Metoda zminiaturyzowana z zastosowaniem szczelnych próbek*.
- [36] PN-EN 25663:2001, *Jakość wody. Oznaczanie azotu Kjeldahla. Metoda po mineralizacji z selenem*.
- [37] PN-EN ISO 6878:2006 + Ap1, Ap 2:2010, *Jakość wody. Oznaczanie fosforu. Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu*.
- [38] C. Gurd, B. Jefferson, R. Villa, C. De Castro Rodriguez, *Water Environ. J.* 2018, **34**, nr 5, 1. DOI: 10.1111/wej.12431.
- [39] AOAC 920.160: 41.1.18, *Saponification Number (Koettstorfer Number) of Oils and Fats.*, <https://www.scribd.com/document/461490932/920-160>, dostęp 22.02.2024 r.
- [40] PN-EN ISO 660:2021-03, *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości*.
- [41] PN-ISO 3960:2017-03, *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej. Jodometryczne (wizualne) oznaczanie punktu końcowego*.
- [42] M. Krajewska, D. Andrejko, B. Ślaska-Grzywna, *Przem. Chem.* 2015, **94**, nr 10, 1714, DOI: 10.15199/62.2015.10.12.
- [43] I. Talini, G.K. Anderson, *Water Res.* 1992, **26**, nr 1, 107, DOI: 10.1016/0043-1354(92)90118-N.
- [44] E. Lee, H. Lee, Y.K. Kim, K. Sohn, K. Lee, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2011, **8**, nr 2, 381, DOI: 10.1007/BF03326225.
- [45] <https://www.usptechnologies.com/odor-and-corrosion-control-industrial/>, dostęp 22.02.2024 r.
- [46] A. Biątek, M. Biątek, M. Jelińska, A. Tokarz, *CyTA – J. Food* 2017, **15**, nr 1, 1, DOI: 10.1080/19476337.2016.1190406.
- [47] A. Achylov, B. Kaygin, *JONAS* 2022, **5**, nr 2, 95, DOI: 10.55930/jonas.1160433.
- [48] P. Dziendziół, S. Waśkiewicz, K. Jaszcz, J. Czogała, E. Pankalla, *Przem. Chem.* 2022, **101**, nr 10, 795, DOI: 10.15199/62.2022.10.10.
- [49] S. Bielski, K. Jankowski, W. Budzyński, *Przem. Chem.* 2014, **93**, nr 12, 2270, DOI: dx.medra.org/10.12916/przemchem.2014.2270.
- [50] A. Jakubowska, E. Leśniewska, M.I. Szynkowska, T. Paryjczak, *Przem. Chem.* 2013, **92**, nr 8, 1385.
- [51] D. Kaya, Y.T. Hung, [w:] *Evolutionary progress in science, technology, engineering, arts, and mathematics (STEAM)*, (red. L.K. Wang, H. Tsao), Lenox Institute Press, Newtonville, NY 2020.