



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **353074**

(51) Int.Cl.
C02F 9/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **28.03.2002**

(54) **Sposób oczyszczania odpadowych wód koksowniczych
z inhibitorów biodegradacyjnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
06.10.2003 BUP 20/03

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.10.2008 WUP 10/08

(73) Uprawniony z patentu:

**Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica, Kraków, PL
Zakłady Koksownicze
ZDZIESZOWICE Sp. z o.o., Zdzeszowice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Aleksander Karcz, Kraków, PL
Piotr Burmistrz, Kraków, PL
Andrzej Piotrowski, Kraków, PL
Andrzej Rozwadowski, Kraków, PL
Jan Bury, Krapkowice, PL
Czesław Olczak, Opole, PL
Czesław Sikorski, Zdzeszowice, PL
Władysław Śmigiel, Zdzeszowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

Barbara Kopta, Akademia Górniczo-Hutnicza

(57) Sposób oczyszczania odpadowych wód koksowniczych z inhibitorów biodegradacyjnych polega na tym, że z koksowniczej wody pogazowej po dekantacji z nad smoły węglowej separuje się związki aromatyczne poprzez ekstrakcję benzolem, następnie w trakcie dwustopniowej destylacji z parą wodną usuwa się w pierwszym stopniu amoniak, a w drugim stopniu po uprzedniej alkalizacji do pH 10 usuwa się sole amonowe, po czym wodę pogazową ewentualnie zmieszaną z innymi odpadowymi wodami koksowniczymi poddaje się dwufazowej obróbce fizykochemicznej w temperaturze 50-15°C, przy czym w pierwszej fazie, w środowisku alkalicznym i beztlenowym przy pomocy jonów żelaza (II) i żelaza (III) wiąże się siarczki i cyjanki, a w drugiej fazie usuwa się siarczki, żelazocyjanki, substancje olejowo-smołowe oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne poprzez sorpcję przy pomocy pyłu koksowego o granulacji do 2 mm, dodawanego w ilości 0,1 - 1,5 kg/m³ bezpośrednio do komory reakcji, a następnie osady poreakcyjne z zaokludowanymi związkami olejowo-smołowymi usuwa się znanymi metodami

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania wód koksowniczych z inhibitorów biodegradacyjnych, które spowalniają lub zatrzymują przemiany metaboliczne mikroorganizmów wykorzystywanych do biologicznego oczyszczania ścieków.

Dotychczas wodę pogazową, będącą głównym składnikiem odpadowych wód koksowniczych poddawanych biologicznemu oczyszczaniu, wstępnie odfenolowuje się metodą ekstrakcyjną, usuwając razem z fenolem i krezolami znaczną część inhibitorów biodegradacyjnych takich jak fenole wielowodorowe, wielkocząsteczkowe związki smołowe, cyjanki i siarczki. Produkt w postaci fenolanów sodu lub fenoli surowych, powstający w procesie odfenolowania ekstrakcyjnego wody pogazowej, jest mało przydatny i stanowi odpad trudny do utylizacji. Sam proces wstępnej ekstrakcji jest bardzo kosztowny i uciążliwy dla środowiska.

Z polskiego opisu patentowego nr 145 282 znany jest sposób oczyszczania ścieków koksowniczych, który polega na tym, że do części ścieków koksowniczych po ich wstępnym mechanicznym oczyszczeniu, dodaje się odpadowy kwas siarkowy z rafinacji benzolu, mieszaninę tego kwasu i ścieków poddaje się w temperaturze 330 ± 10 K flotacji sprężonym powietrzem, oddziela powstające polimery, a oczyszczony rozcieńczony kwas o pH $3 \pm 0,5$ doprowadza się do pozostałej ilości ścieków koksowniczych i powstałą mieszaninę poddaje się flotacji sprężonym powietrzem, oddziela koncentrat olejowo-smołowy, którym neutralizuje się polimery z pierwszego flotownika, a oczyszczone z olei i smół i zneutralizowane ścieki odprowadza się do biologicznego oczyszczania.

Z innego polskiego opisu patentowego nr 156600 znany jest sposób likwidacji zanieczyszczeń przemysłowych wód ściekowych, zwłaszcza w przemyśle karbo- i petrochemicznym, polegający na tym, że po procesie biologicznego oczyszczania do wód ściekowych wprowadza się suchy pył kokso- wy w ilości $15-50$ g/dm³, uzyskiwany w procesie suchego gaszenia koksu, przy czym stosuje się pył koksowy o granulacji 1 mm w ilości min. 85%. Z polskiego opisu patentowego nr 168020 znany jest sposób przeróbki roztworów wodnych zawierających siarkowodór, cyjanowodór i amoniak polegający na tym, że roztwory wodne bezpośrednio po ich powstaniu nastawia się na wartość pH około 3 albo mniej i w pierwszej kolumnie odpędowej usuwa się siarkowodór i cyjanowodór, następnie wartość pH podwyższa się do około 10 albo więcej i w drugiej kolumnie odpędowej oddziela się amoniak.

Sposób oczyszczania odpadowych wód koksowniczych z inhibitorów biodegradacyjnych według wynalazku polega na tym, że z koksowniczej wody pogazowej po dekantacji z nad smoły węglowej separuje się związki aromatyczne poprzez ekstrakcję benzolem, następnie w trakcie dwustopniowej destylacji z parą wodną usuwa się w pierwszym stopniu amoniak, a w drugim stopniu po uprzedniej alkalizacji wody pogazowej do pH 10 ± 1 usuwa się sole amonowe, po czym wodę pogazową ewentualnie zmieszaną z innymi odpadowymi wodami koksowniczymi poddaje się dwufazowej obróbce fizykochemicznej w temperaturze $50 \pm 15^\circ\text{C}$, przy czym w pierwszej fazie, w środowisku alkalicznym i beztlenowym przy pomocy jonów żelaza (II) i żelaza (III) wiąże się siarczki i cyjanki, a w drugiej fazie usuwa się siarczki, żelazocyjanki, substancje olejowo-smołowe oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, poprzez sorpcję przy pomocy pyłu koksowego o granulacji do 2 mm, dodawanego w ilości $0,1-1,5$ kg/m³, bezpośrednio do komory reakcji, a następnie osady poreakcyjne z zaokludowanymi związkami olejowo-smołowymi usuwa się znanymi metodami.

Sposób według wynalazku pozwala na skuteczne usuwanie ze ścieków inhibitorów biodegradacyjnych i wskutek tego na efektywne prowadzenie procesu biologicznego oczyszczania ścieków pozabawionych zanieczyszczeń niekorzystnie działających na mikroorganizmy osadu czynnego.

P r z y k ł a d:

Oczyszczaniu poddano ścieki o następującym składzie:

chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT	3 145 mg/dm ³
cyjanki	16,1 mg/dm ³
siarczki	0,35 mg/dm ³
substancje olejowo - smołowe	115 mg/dm ³
wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA	205,6 μg/dm ³

Wodę pogazową rozdziela się od smoły, reguluje się jej temperaturę w wymiennikach ciepła na poziomie 55°C , a następnie prowadzi się ekstrakcję benzolem wysokomolekularnych związków aromatycznych, przy czym stosunek benzolu do wody wynosi 1 : 3. Wodę pogazową kieruje się następnie na dwustopniową kolumnę odpędową amoniaku. W pierwszym stopniu w procesie destylacji

z parą wodną usuwa się amoniak i odkwasza, a w drugim stopniu po uprzednim zalkalizowaniu wody do $\text{pH} = 10,5$ ma miejsce usunięcie związanych soli amonowych i rozłożenie trwałych soli amonowych za pomocą wodorotlenku sodu. Tak oczyszczoną wodę pogazową miesza się z wodami separatorowymi benzolowni, stanowiącymi odpadowe wody koksownicze i poddaje dalszej dwufazowej obróbce fizykochemicznej. W pierwszej fazie przy $\text{pH} = 10,5$, dodaje się roztwór siarczanu (VI) żelaza (II) i siarczanu (VI) żelaza (III) o stosunku molowym żelaza (II) do żelaza (III) jak 1 : 1, w ilości 2 mole Fe^{+2} na 1 mol S^{-2} oraz 1 mol Fe^{+3} na 6 moli CN^- , stosując mieszanie bez wprowadzania tlenu. W drugiej fazie do reaktora dodaje się pył koksowy z odpylania baterii koksowniczej w ilości $0,5 \text{ g/dm}^3$ o granulacji do 2 mm i po 15 minutowej sorpcji, mieszaninę reakcyjną wód koksowniczych i osadów kieruje się do sedymentacyjnych łapaczy olei i smół, gdzie następuje oddzielenie oczyszczonych z inhibitorów biodegradacyjnych wód koksowniczych od osadów poreakcyjnych. Tak oczyszczone wody, pozbawione inhibitorów biodegradacyjnych, poddawane są oczyszczaniu biologicznemu w układzie biodegradacja-nitryfikacja-denitryfikacja.

Zastosowanie sposobu oczyszczania według wynalazku zwiększa skuteczność oczyszczania chemiczno-mechanicznego oraz oczyszczania biologicznego dzięki usunięciu inhibitorów biodegradacyjnych ze ścieków trafiających do biologicznej oczyszczalni,

W tabeli dla porównania przedstawiono wyniki ukazujące skuteczność pracy poszczególnych węzłów oczyszczania koksowniczych wód odpadowych bez stosowania sposobu wg wynalazku i po zastosowaniu proponowanego sposobu.

Parametr	Skuteczność oczyszczania chemiczno-mechanicznego [%]		Skuteczność oczyszczania biologicznego [%]		Sumaryczna skuteczność oczyszczania [%]	
	Bez pyłu koksowego	Z pyłem koksowym	Bez pyłu koksowego	Z pyłem koksowym	Bez pyłu koksowego	Z pyłem koksowym
ChZT	0,5	11,6	93,5	93,6	93,5	94,3
cyjanki	39,8	39,5	53,6	78,9	72,0	87,3
siarczki	14,3	47,6	36,7	50,0	45,7	73,8
Subst. olejowo-smołowe	37,4	62,7	20,8	37,1	50,4	80,0
WWA	63,4	98,4	59,4	76,6	85,3	99,6

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania odpadowych wód koksowniczych z inhibitorów biodegradacyjnych, wykonywany metodą benzolową, destylacyjne usunięcie amoniaku oraz mechaniczne usunięcie związków olejowo-smołowych, **znamienny tym**, że z koksowniczej wody pogazowej po dekantacji z nad smoły węglowej separuje się związki aromatyczne poprzez ekstrakcję benzolem, następnie w trakcie dwustopniowej destylacji z parą wodną usuwa się w pierwszym stopniu amoniak, a w drugim stopniu po uprzedniej alkalizacji do $\text{pH} 10 \pm 1$ usuwa się sole amonowe, po czym wodę pogazową ewentualnie zmieszaną z innymi odpadowymi wodami koksowniczymi poddaje się dwufazowej obróbce fizykochemicznej w temperaturze $50 \pm 15^\circ\text{C}$, przy czym w pierwszej fazie, w środowisku alkalicznym i beztlenowym przy pomocy jonów żelaza (II) i żelaza (III) wiąże się siarczki i cyjanki, a w drugiej fazie usuwa się siarczki, żelazocyjanki, substancje olejowo-smołowe oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, poprzez sorpcję przy pomocy pyłu koksowego o granulacji do 2 mm, dodawanego w ilości $0,1 - 1,5 \text{ kg/m}^3$ bezpośrednio do komory reakcji, a następnie osady poreakcyjne z zaokludowanymi związkami olejowo-smołowymi usuwa się znanymi metodami.

