

BIOLOGICKÉ ČISTENIE ODPADOVÝCH VÔD Z VÝROBY KOKSU

Bálintová J.¹, Drozd.J.¹, Kucková A.J.², Fröhlichová M.²

¹ *U. S. Steel Košice, s.r.o., Slovenská republika*

² *Katedra metalurgie železa a zliavárstva, Hutnícka fakulta, Technická univerzita Košice, Slovensko*

BIOLOGIC TREATMENT OF WASTE WATERS FROM COKE PRODUCTION

Bálintová J.¹, Drozd.J.¹, Kucková A.J.², Fröhlichová M.²

¹ *U. S. Steel Košice, s.r.o., Slovak Republic*

² *Department of Ferrous Metallurgy and Foundry, Faculty of Metallurgy, Technical University Košice, Slovakia*

Abstract

The coking plant in U. S. Steel Košice, s.r.o., is the only cokery in Slovakia. It produces 50 till 65 m³/h of waste waters, mainly of organic origin, which are toxic to the biomass, but they are biologically decomposable. Coke waste water contains appreciable concentrations of pollutants such as phenols, cyanides, thiocyanate, hydrogen sulfide and ammonia.

Raw waste water from cokery contains higher concentrations of toxic substances, than is the admissible value for the biological waste water treatment. This concentration of pollutants is reduced to required attributes by preliminary treatment which includes the elimination of ammonia, sulphate and hydrogen cyanide.

Trimming waste waters from coke production runs in a biological waste water purifier according to a project of Saarberg Hölter Wassertechnik GmbH Essen.

In the process of biological purifying phenols oxidate and decompose to carbonic acid and water. With the help of microorganism they produce certain amount of biological slime. Cyanides and sulphocyanides convert to ammonia, that biologically oxidates to nitrates and consequently reduces to gaseous nitrogen.

The contribution introduces the determination results, which state the optimal amount consumption of the chemical stock predetermined for pretreatment and biological purifying of waste water in a plant, as well as the comparison their projected and actual consumption, which brought the cost reduction at waste phenolammoniacal waters treatment to allowable pollution level.

Key words: waste waters from cokeries, biological waste water treatment, phenolammoniacal waters

Abstrakt

Koksovňa U.S. Steel Košice, s.r.o. produkuje za hodinu 50 až 65 m³ odpadových vôd so značným obsahom toxických látok, z ktorých väčšina je biologicky rozložiteľná. Preto bola na dočisťovanie odpadových vôd z výroby koksu uvedená do prevádzky Biologická čistiareň odpadových vôd. V nej pomocou mikroorganizmov prebehne proces, pri ktorom sa zníži obsah toxických látok vo vypúšťanej vode na hodnoty merateľných stôp.

V článku je uvedený postup odstraňovania toxických látok z odpadových vôd v závode a sú v ňom prezentované postupne upravované množstvá spotreby používaných chemických surovín, potrebných pre predúpravu fenolčpavkových vôd a pre biologické čistenie odpadových vôd. Úprava spotreby surovín bola sledovaná od spustenia prevádzky až do doby stanovenia optimálnych spotrieb surovín pri činnosti zariadenia v trvalej prevádzke. Pri riešení bol optimalizovaný technologický postup čistenia odpadových vôd a dosiahlo sa zníženie spotreby surovín.

1. Úvod

Odpadové vody koksovni obsahujú okrem mechanických nečistôt, ako sú čiastočky uhlia alebo koksu, dechty, oleje, fenoly, krezoly, aromatické uhl'ovodíky, alifatické zlúčeniny, hlavne masťné kyseliny, aldehydy, ketóny, naftalén, pyridín, amoniak, kyanidy, sirovodík, rhodanidy.... Z organických látok v nich prevládajú fenoly, preto sa tieto vody zaraďujú do samostatnej skupiny fenolových odpadových vôd. Označenie fenolčpavkové odpadové vody vzniklo od prevládajúceho množstva amónnych solí z prítomných anorganických látok. Je pochopiteľné, že pre vysoký obsah toxických látok nie je možné odpadové vody vypúšťať do riek bez vyčistenia.

Posledným stupňom detoxikácie fenolčpavkových vôd je biologické čistenie. Jeho podstatou je niekoľkonásobné urýchlenie samočistiacich pochodov, ktoré prebiehajú v prírodných podmienkach. Ide o rozklad organických látok v odpadových vodách činnosťou mikroorganizmov.

Pri biologickom čistení sa fenoly biochemicky oxidujú a rozkladajú na oxid uhličitý a vodu, pričom vzniká určité množstvo biologického kalu. Kyanidy a rhodanidy sa rozkladajú na amoniak. Ako posledné sa oxidujú zlúčeniny dusíka, ktoré sa vyskytujú najprv v redukovanom stave ako dusík amoniakálny alebo molekulárny. Jeho vyššie stupne dusitany a dusičnany sa objavujú pomerne neskoro, až keď sa zoxidoval organicky viazaný uhlík a vodík. Pôvodne prítomný a druhotne vzniknutý amoniak je možné biologicky oxidovať – nitrifikovať na dusičnany a potom redukovať – denitrifikovať na plynný dusík. Nitrifikácia amoniaku závisí od účinnosti nitrifikačných baktérií, ktoré majú v porovnaní s ostatnými baktériami biologického kalu nízke rastové rýchlosti a sú oveľa citlivejšie na organické látky. Podmienkou nitrifikácie je odstránenie inhibujúcich látok. Z organických látok majú najsilnejšie inhibičné vplyvy tie, ktoré majú v molekule síru a dusík. Z anorganických látok sú to predovšetkým ťažké kovy, kyanidy, kyanatany a sulfidy. V aktivovanom kale sa zachytia tiež zvyšky dechtov a ťažkých kovov, čiastočne sa zachytia alebo rozložia karcinogénne látky.

Cieľom práce bolo optimalizovať spotrebu surovín pri biologickom čistení fenolčpavkových vôd v DZ Koksovňa U.S. Steel Košice, s.r.o. tak, aby vyčistená voda spĺňala limitné hodnoty prípustného znečistenia odpadových vôd [1-3]

pH	6-8,5 mg/l	nerozpustné látky	250 mg/l
fenoly jednomocné	0,4 mg/l	kyanidy	2,5mg/l
dusík -NH ₄	50 mg/l	dusík celkový	70 mg/l
sírany	250 mg/l	fosfor celkový	2,0 mg/l
BSK ₅	20 mg/l	CHSK _{Cr}	400 mg/l

2. Úprava odpadových vôd pred biologickým čistením

Voda dodávaná do biologickej čistiare odpadových vôd má limitovaný obsah škodlivých látok [4]

nerozpustné látky	200 mg/l	fenoly	900 mg/l
dusík organicky viazaný	350 mg/l	kyanid celkový	20 mg/l
sulfid	15 mg/l	CHSK	3900 mg/l
BSK5	2000mg/l	čpavok viazaný	150-250 mg/l
čpavok voľný	50 mg/l	teplota vody	25-30°C
pH	8,0-9,0		

Nakoľko odpadové vody koksovni obsahujú vyššie množstvo škodlivých látok, ako je prípustná hranica pre biologické čistenie, je nutné znížiť ich obsah na požadované hodnoty predúpravou. Voda sa postupne zbavuje mechanických nečistôt, popolčiekov a dechtovitých látok usadením a na pieskových filtroch. Voľne viazaný čpavok sa odstraňuje vyvarením, pevne viazaný čpavok sa uvoľňuje 20 až 22%-ným hydroxidom sodným v odháňáčoch čpavku.

Stanovenie optimálneho množstva hydroxidu sodného pre predúpravu vôd [5] sa uskutočnilo nasledovne: hydroxid sodný sa v odháňáčoch čpavku dávkoval do privádzanej vody v hodinových intervaloch po 50 l od 0 po 300 l pri prietoku vody 12 m³ za hodinu a súčasne sa sledovala účinnosť odohnania čpavku, zmeny obsahu kyanidov, fenolov a pH vody. Výsledky ukázali, že pridávanie hydroxidu sodného na odčpavkovanie nad 200 l je neefektívne. Následne sa pokusne hľadalo optimálne množstvo pridávaného hydroxidu v rozmedzí 150 až 200 l tak, že sa hodinovo zvyšovalo jeho množstvo o 10 l pri prietoku vody 12 m³ za hodinu, tab. 1.

Table 1 Water quality change

NaOH-20% (l/m ³)	NH ₃ (g/l)	Cyanide mg/l	Phenols mg/l	pH
0	4,92	35,98	1185	8,88
12,5	0,139	10,15	530	7,41
13,3	0,120	4,56	305	7,64
14,2	0,075	4,19	385	8,65
15,0	0,044	8,22	400	9,32
15,8	0,041	9,71	410	9,81
16,7	0,014	9,09	430	12,18

Podľa výsledkov zmien kvality odohnanej vody od množstva pridávaného hydroxidu sodného bolo stanovené optimálne množstvo na 14 l hydroxidu sodného na meter kubický vody. Pridávané množstvo zabezpečuje požadované obsahy čpavku, kyanidov, fenolov a pH vody pre biologickú čistiareň a vytvára určitú rezervu pre prípadné výkyvy v kvalite vody dostatočne na to, aby nedošlo k vyhubeniu baktérií.

Predčistená odpadová voda sa následne ochladí z 80°C na 25 až 30°C a je dopravená do biologickej čistiare.

3. Biologické čistenie odpadových vôd z koksovne U. S. Steel Košice, s.r.o.

Privádzaná odpadová voda sa homogenizuje v nádržiac, pričom sa odstránia zvyšky dechtov a olejov. Odtiaľ sa vedie do neutralizačnej nádrže, kde sa mieša s potrebnými chemikáliami. Množstvá každej chemikálie sa pridávajú na základe rozboru vstupujúcej vody.

Pridaním síranu železnatého dochádza ku zrážaniu sulfidov a tvoreniu kyanidových komplexov, čím sa prevedie detoxikácia vody pred samotným biologickým čistením. Stanovenie optimálneho množstva prísady sa realizovalo postupným znižovaním dávkovania 21 %-ného roztoku FeSO_4 pri súčasnom sledovaní obsahu kyanidov vo vypúšťanej vyčistenej vode. Po prechode na trvalú prevádzku je spotreba FeSO_4 stabilizovaná a nižšia ako predpokladal projekt, obr. 1. Prekročenie projektovanej spotreby pri spustení biologickej čistiare odpadových vôd do prevádzky bolo v dôsledku pridávania okrem nasýteného roztoku aj kryštalického síranu železnatého [6] podľa doporučenia dodávateľa technológie.

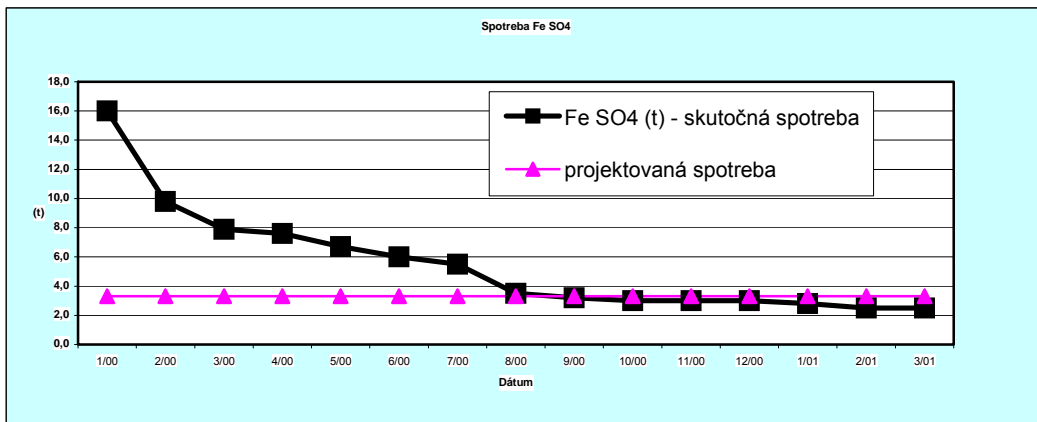


Fig.1 Consumption of ferrous sulphate

Fosfor potrebný pre výživu mikroorganizmov sa pridáva ako 83 %-ný roztok kyseliny fosforečnej. Narušenie technologického chodu sa prejaví v zvýšenej koncentrácii fenolov vo vyčistenej vode. Spotreba v sledovanom období sa riadila podľa požadovanej koncentrácie fosforu 0,4 – 2 mg/l na výstupe.

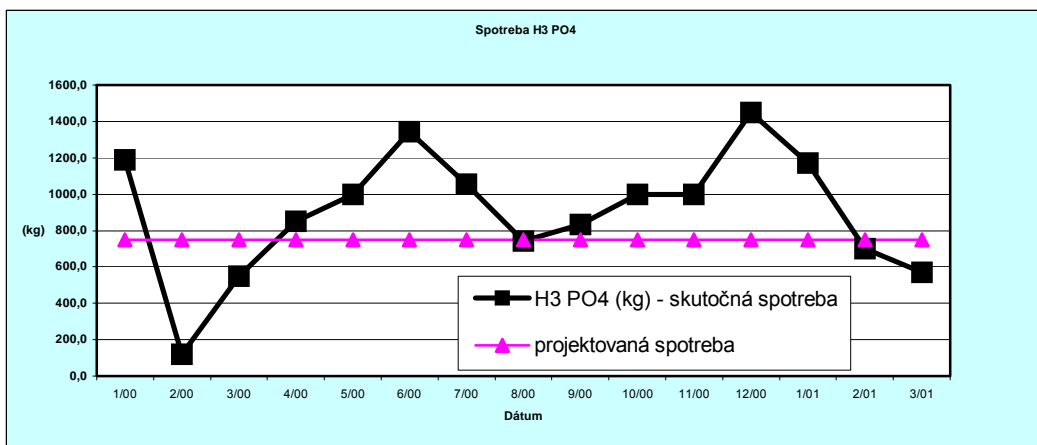


Fig.2 Consumption of phosphate acid

Zvýšenie spotreby kyseliny fosforečnej nad projektovanú úroveň bolo spôsobené narušením technologického chodu biologickej čistiarne odpadových vôd.

Optimálne podmienky pre rast mikroorganizmov sa zabezpečujú úpravou pH prostredia pomocou 20-22 %-ného hydroxidu sodného. Dávkovanie alkalizačného činidla je potrebné na neutralizáciu kyseliny sírovej, ktorá je vnášaná síranom železnatým a na neutralizáciu kyseliny dusičnej i organických kyselín, ktoré vznikajú v nitrifikačnom reaktore. Po prechode biologickej čistiarne odpadových vôd do trvalej prevádzky sa spotreba hydroxidu sodného upravila približne z 54 na 27 t za mesiac, obr. 3, čím sa dosiahlo zníženia spotreby oproti projektovanej asi o 27%.

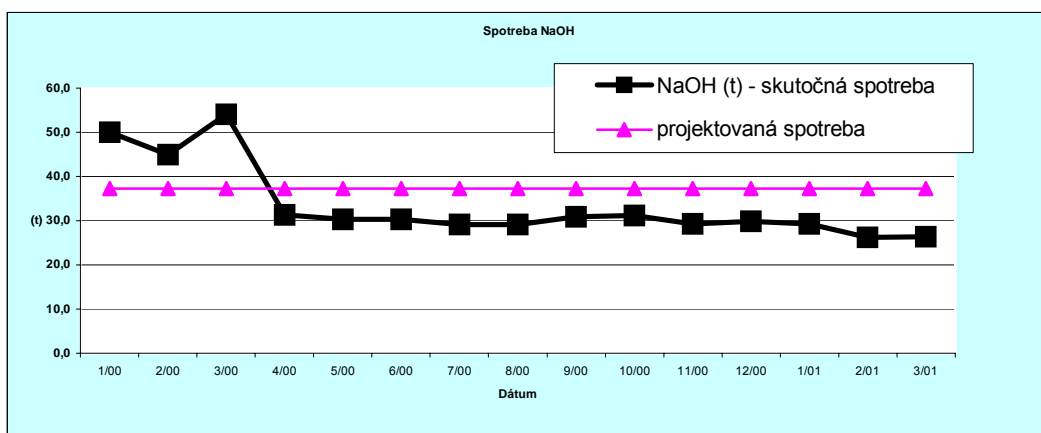


Fig.3 Consumption of sodium hydroxide

Z neutralizačnej nádrže voda voľne odteká do denitrifikačných nádrží. Tam prebieha za anaeróbných podmienok denitrifikačné štiepenie dusičnanov a dusitanov, ktoré sa za pomoci mikroorganizmov redukujú až na elementárny dusík. Pri tom denitrifikujúce mikroorganizmy použijú jednu časť znečistenia zo surovej odpadovej vody ako zdroj uhlíka a v recirkulujúcej vode obsiahnutý nitrát ako zdroj kyslíka.

S využitím voľného prietoku prechádza voda z denitrifikačných do aktivačných nádrží, kde prebieha mikrobiálny rozklad vo vode zachytených zlúčenín uhlíka, ako aj oxidácia amoniaku na dusičnany a dusitany (nitrifikácia). Kyslík potrebný pre rast a existenciu mikroorganizmov je do aktivačných nádrží privádzaný stlačeným vzduchom. Použitím odpeňovačov sa zabráni vytváraniu peny pri prevzdušnení.

Spotreba odpeňovačov mala v hodnotenom období klesajúci charakter, obr. 4. V skúšobnej prevádzke sa na návrh dodávateľa technológie na odpeňovanie využíval Ferrolin 8611. Ten bol postupne nahradený odpeňovačom Contraspum 1105, ktorý je omnoho účinnejší. Spotreba Contraspumu je o 82 % nižšia ako bola spotreba Ferrolinu.

Po dostatočne dlhom styku odpadovej vody s aktivovaným kalom v aktivačných nádržiach sa zmes vedie do sedimentačných nádrží, kde sa separuje, zahusťuje a opäť vracia ako vratný kal do aktivačných nádrží. Pretože vratný kal je živou mikrobiálnou kultúrou, v nádrži sa ním čistiaci proces aktivuje.

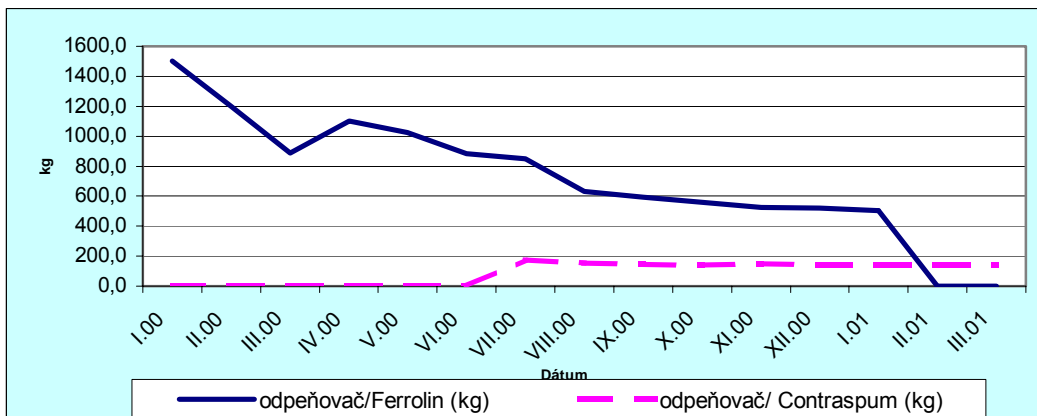


Fig.4 Consumption of defoamer

Do sedimentačných nádrží sa pridáva flokulačný prostriedok na zhlukovanie vrstiev oživeného kalu a na zahustenie kalu. Časť kalu sa odvádza zo systému ako prebytočný kal na osobitné zneškodňovanie. Na začiatku skúšobnej prevádzky sa v biologickej čističke odpadových vôd používal flokulant Syntoflok. Nakoľko však dochádzalo k nadmernému zrážaniu kalu, pristúpilo sa k výmene za flokulant Sokoflok. Pretože sa Sokoflok použil v prevádzke po prvýkrát, postupným znižovaním množstva sa overovala jeho účinnosť. Zníženie spotreby na 150 kg, obr. 5, spôsobovalo nedostačujúce zahustenie kalu. Stanovené účinné množstvo je pri spotrebe flokulantu pod 250 kg za mesiac.

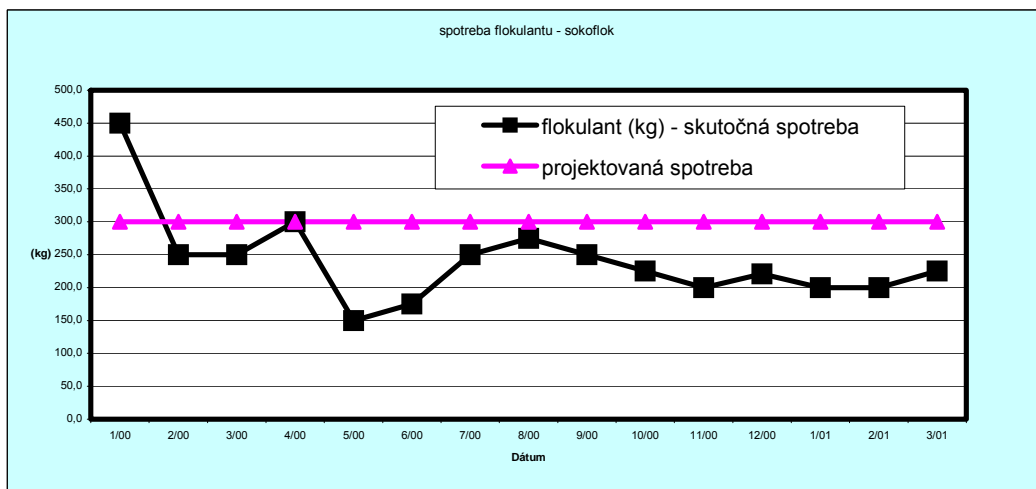


Fig.5 Consumption of flocculant Sokoflok

Vyčistená voda sa dostáva do odtokovej nádrže, odtiaľ oteká do koncovej čistiare odpadových vôd a nakoniec je vypúšťaná do recipientu v súlade s požiadavkou vodohospodárskeho rozhodnutia.

Záver

Počas skúšobnej prevádzky biologickej čistiarne odpadových vôd spotreba jednotlivých chemikálií kolísala, pretože prevádzkovateľ overoval vplyv použitého množstva surovín na kvalitu čistenia vody a niekedy dochádzalo k narušeniu chodu prevádzky. Po prechode na trvalú prevádzku sa spotreba chemikálií postupne zrovnomerňovala okrem spotreby kyseliny fosforečnej, pretože jej množstvom sa eliminoval pri pokusoch vplyv na aktiváciu a nárast biomasy.

Porovnanie spotreby chemikálií počas skúšobnej a trvalej prevádzky k projektovaným množstvám spotreby je v prehľade tab. 2.

Table 2 Average monthly consumption of dry-saltries in tons

Chemikálie	Projektovaná	Počas skúš. prevádzky	Počas trvalej prevádzky	Optimálna
NaOH	37,2	36,7	33,5	26 - 27
FeSO ₄	3,3	7,35	5,5	2,5 - 3,0
H ₃ PO ₄	0,75	0,85	0,90	0,60 - 0,70
Flokulant Sokoflok	0,3	0,26	0,24	0,20 - 0,25
Odpeňovač Ferrolin	-	0,96	0,83	-
Odpeňovač Contraspum	-	0,16	0,15	0,14 - 0,147

Na základe rozborov postupnej úpravy spotreby jednotlivých chemikálií a ich vplyvu na účinnosť biologickej čistiarne odpadových vôd [7,8] boli pre bezpečný chod prevádzky stanovené optimálne množstvá spotreby chemikálií, tabuľka 2.

Postupnou úpravou spotreby chemikálií sa prevádzkovateľovi biologickej čistiarne odpadových vôd podarilo stabilizovať jej chod a súčasne znížiť náklady na jej prevádzku.

Literatúra

- [1] Drozd, J.: Pracovno-bezpečnostný technologický predpis pre obsluhu Biologickej čistiarne odpadových vôd koksovne (počas skúšobnej prevádzky) č. PBTP-ZK13-14/98, VSŽ Oceľ s.r.o. Košice, 1998
- [2] Stavba č. 2447 / ZK Čistiareň odpadových vôd Koksovne, č. ŽP – ŠVS 208 / 2000 – BOR, Košice, 2000
- [3] Baran, P.: Detailný technologický predpis pre Biologickú čistiareň odpadových vôd DZ Koksovňa č. DTP-ZK13-8/00, U.S. Steel Košice, s.r.o., 2000
- [4] Drozd, J.: Detailný technologický predpis pre Čpavkáreň, VSŽ Košice, 1999
- [5] Seliga, R.: Optimalizácia prevádzkovania odháňáčov čpavku po rekonštrukcii a modernizácii, Diplomová práca, Košice, 2000
- [6] Dočkal, P.: Vyhodnocení zkušebního provozu Biologické čistírny odpadních vod koksovny pro U.S. Steel Košice, s.r.o., Hutní projekt Frýdek-Místek, 2000
- [7] Rozbory výsledkov hospodárskej činnosti prevádzky Chémia, U.S. Steel Košice, s.r.o., 2000, 2001
- [8] Bálintová, J.: Zníženie spotreby chemických surovín pri biologickom čistení fenolčpavkových vôd, Diplomová práca, Košice, 2001