



INSTYTUT CHEMICZNEJ
PRZERÓBKI WĘGLA



XXVII

KONFERENCJA

Koksownictwo

2019

**Zaawansowane technologie
w obiegu oczyszczalni ścieków
koksowniczych - możliwości
zastosowania.**

**Podsumowanie wyników badań
projektu INNOWATREAT**

w IChPW



Sławomir Stelmach, Anna Kwiecińska-Mydlak, Jan Figa, Katarzyna
Rychlewska, Mateusz Kochel, Marcin Sajdak



**Idea projektu
2014**


**Przygotowanie
i złożenie wniosku
2015**

**Przyznanie finansowania,
realizacja projektu
2016-2019**

Konsorcjum projektu



Associated with document Ref: Ares(2016)203211 - 11/001



EUROPEAN COMMISSION
DIRECTORATE-GENERAL FOR RESEARCH & INNOVATION
Industrial Technologies
Coal and steel

GRANT AGREEMENT

NUMBER — 710078 — INNOWATREAT

This Agreement ('the Agreement') is **between** the following parties:
on the one part,

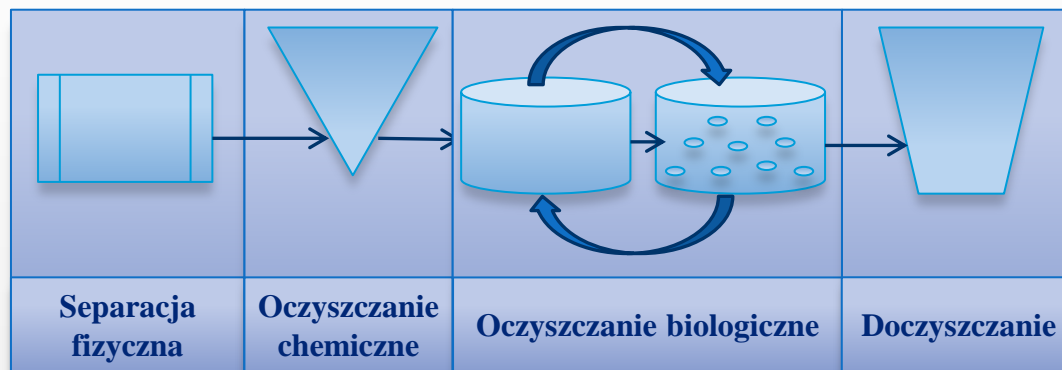
the **European Union (EU)** ('the Agency'), under the power delegated by the European Commission ('the Commission'),
represented for the purposes of signature of this Agreement by Head of Unit - Administration and Finance, **DIRECTORATE-GENERAL FOR RESEARCH & INNOVATION, Industrial Technologies, Administration and finance, Patrik KOLAR,**

and
on the other part,

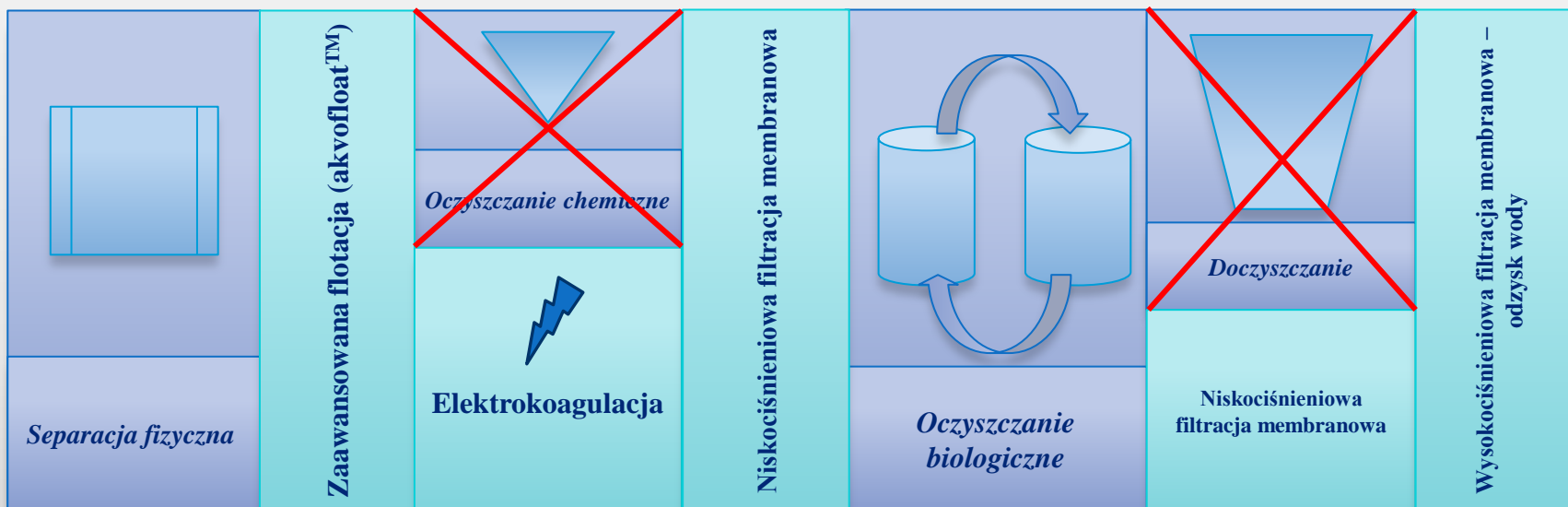
1. 'the coordinator':
INSTYTUT CHEMICZNEJ PRZEROBKI WĘGLA (ICHP) , 000025945, established in UL. ZAMKOWA 1, ZABRZE 41 803, Poland, PL6480008765 represented for the purposes of signing the Agreement by Michal JANASIK

and the following other beneficiaries, if they sign their 'Accession Form' (see Annex 3 and Article 56):

- POLITECHNIKA WROCLAWSKA (PWR)**, 000001614, established in WYBRZEZE WYSPIANSKIEGO 27, WROCLAW 50370, Poland, PL8960005851
- AKVOLUTION GMBH (Akvola) GMBH**, HRB153250B, established in STRASSE DES 17 JUNI 135, BERLIN 10623, Germany, DE291437109
- CESKE VYSOKE UCENI TECHNICKE V PRAZE (CVUT)**, 68407700, established in ZIKOVA 4, PRAHA 16636, Czech Republic, CZ68407700
- POLITECHNIKA KRAKOWSKA (PK)**, 854, established in WARSZAWSKA 24, KRAKOW 31 155, Poland, PL6750006257



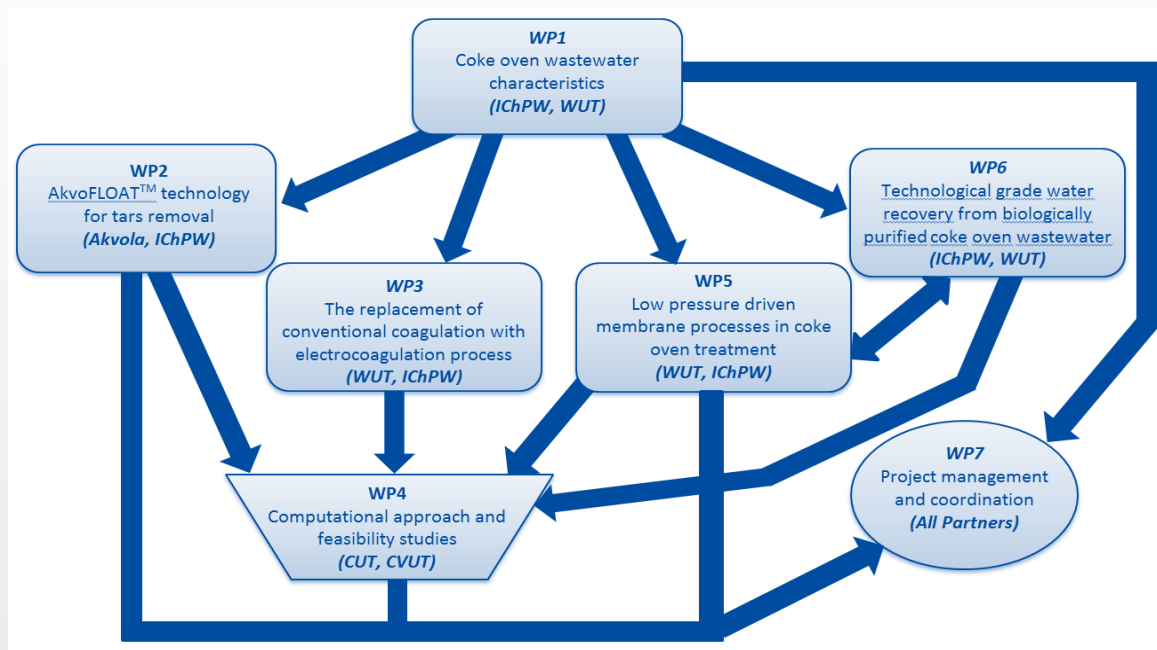
Klasyczny system oczyszczania ścieków koksowniczych



Technologia INNOWATREAT



1. Charakterystyka ścieków koksowniczych
2. Technologia akvoFLOAT™ w usuwaniu smół
3. Zastąpienie konwencjonalnej koagulacji elektrokoagulacją
4. Procedury obliczeniowe i studium wykonalności
5. Niskociśnieniowe procesy membranowe w oczyszczaniu ścieków koksowniczych
6. Odzysk wody technologicznej z biologicznie oczyszczonych ścieków koksowniczych
7. Koordynacja i zarządzanie projektem



INNOWATREAT w liczbach

5 Partnerów

3 lata badań

6 pakietów badawczych

28 zadań badawczych

26 raportów badawczych

111 662 osobogodzin pracy



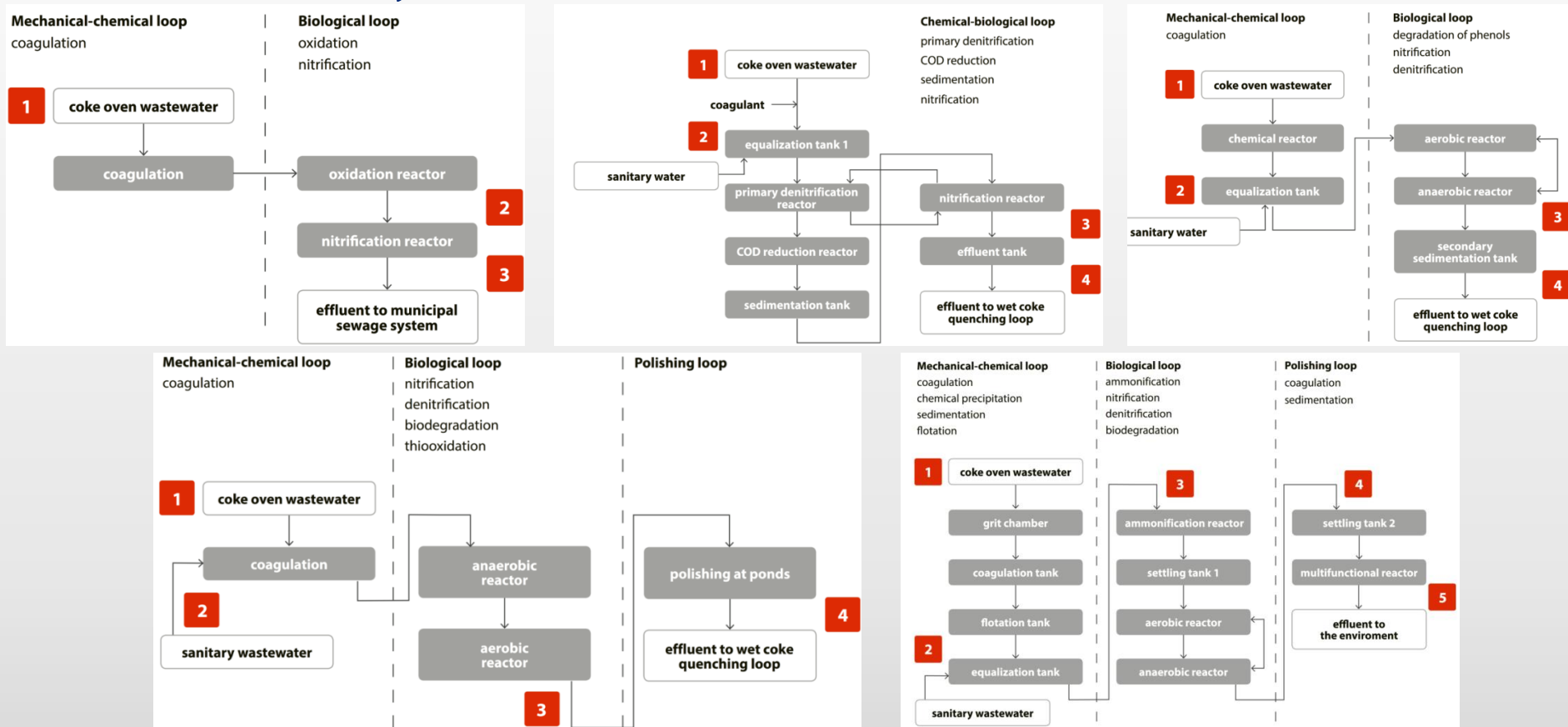
1. **Wybór procedur analitycznych**
2. **Wybór reprezentatywnych strumieni ściekowych**
3. **Utworzenie szczegółowej bazy danych dot. procedur analitycznych i charakterystyki ścieków koksowniczych**

Parametr, jednostka	ŚK1	ŚK2	ŚK3	ŚK4	ŚK5	ŚK6
Cyjanki wolne, mg/L	4,3	16,7	13	7,6	14	1,48
Siarczki, mg/L	17,4	6,6	1,4	0,5	<0,05	0,75
Fenole, mg/L	738	884	1 066	686	772	1 472
Azot amonowy, mg/L	92	106	975	85	5,8	172
ChZT, mg/L	4 620	5 149	6 917	3 650	5 370	6 880
Siarczany, mg/L	255	290	394	135	127	86
Tiosiarczany, mg/L	674	1 312	n/a	590	205	75
Rodanki, mg/L	714	363	n/a	171	293	240
Suma 16 WWA, µg/L	426	200	280	24	805	325

**Podobny skład jakościowy, ale różne stężenia poszczególnych typów zanieczyszczeń.
Metody i procedury analityczne powinny być walidowane dla każdego ścieku
(różne typy interferencji w zależności od stężenia danego związku).
Największą wszechstronność wykazują metody chromatograficzne.**



1. Wybór procedur analitycznych
2. Wybór reprezentatywnych strumieni ściekowych
3. Utworzenie szczegółowej bazy danych dot. procedur analitycznych i charakterystyki ścieków koksowniczych



Pomimo podobnego składu jakościowego, podatność ścieków na oczyszczanie jest skrajnie różna. System działający na jednym zakładzie niekoniecznie sprawdzi się na innym.



1. Wybór procedur analitycznych
2. Wybór reprezentatywnych strumieni ściekowych
3. Utworzenie szczegółowej bazy danych dot. procedur analitycznych i charakterystyki ścieków koksowniczych

INSTITUTE FOR CHEMICAL PROCESSING OF COAL
News About Institute Cooperation Contact

Innowatreat

Search for

Innowatreat – The innovative system for coke oven wastewater treatment and water recovery with the use of clean technologies

» Project materials

» database

The aim of the project:

The development of the novel system for coke oven wastewater treatment based on clean technologies, including enhanced flotation, membrane filtration and electrocoagulation, suitable to be applied at both, future and currently operated coke oven wastewater treatment plant.

Financial support

- » Research Fund for Coal and Steel
- » Ministry of Science and Higher Education
- » State Subsidy

Project coordinator

» Institute for Chemical Processing of Coal

Project beneficiaries

- » Akvola Technologies (Germany)
- » Wrocław University of Technology
- » Cracow University of Technology
- » Czech Technical University in Prague

EUROPEAN UNION

This database is part of a project that has received funding from the Research Fund for Coal and Steel under grant agreement No 710078
 This database is part of a project that has received funding from Ministry of Science and Higher Education from financial resources on science in 2016-2019

INSTITUTE FOR CHEMICAL PROCESSING OF COAL
News About Institute Cooperation Contact

Innowatreat – database

Search for

Select the scheme you are interested in to see the measurement results.

» all data

» methodology

Scheme 1

Mechanical-chemical loop
coagulation

Scheme 2

Mechanical-chemical loop
coagulation

Scheme 3

Chemical-biological loop
primary clarification
CO2 reduction
nitritation
nitrification

Scheme 4

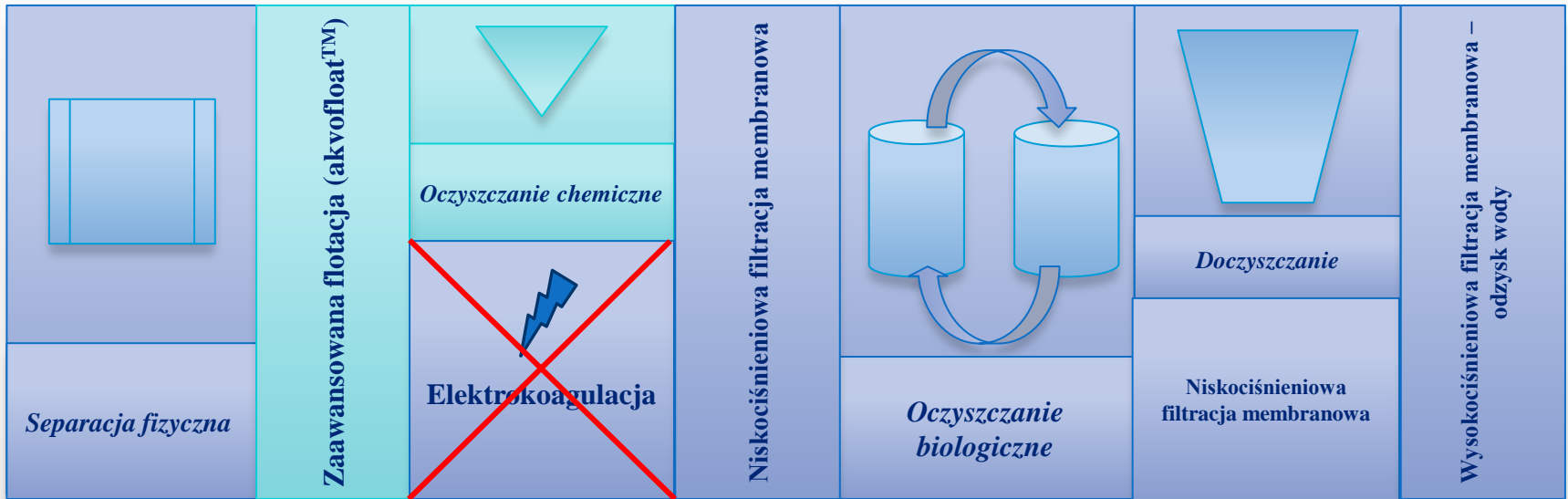
Mechanical-chemical loop
coagulation
chemical precipitation
sedimentation
flotation

Scheme 5

Mechanical-chemical loop
coagulation

EUROPEAN UNION

This database is part of a project that has received funding from the Research Fund for Coal and Steel under grant agreement No 710078
 This database is part of a project that has received funding from Ministry of Science and Higher Education from financial resources on science in 2016-2019



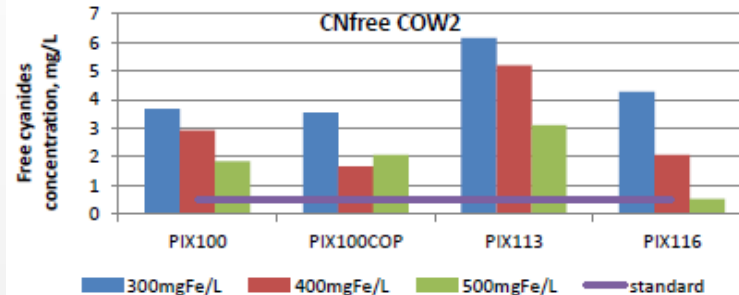
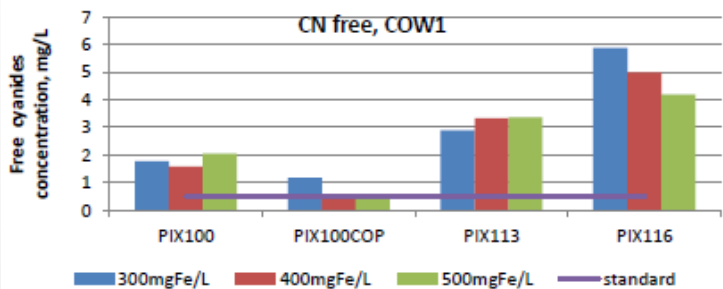
Zakres badań:

- ✓ Wpływ typu i dawki koagulantów chemicznych na efektywność oczyszczania
- ✓ Wpływ wstępnego napowietrzania (flotacja) na proces koagulacji chemicznej

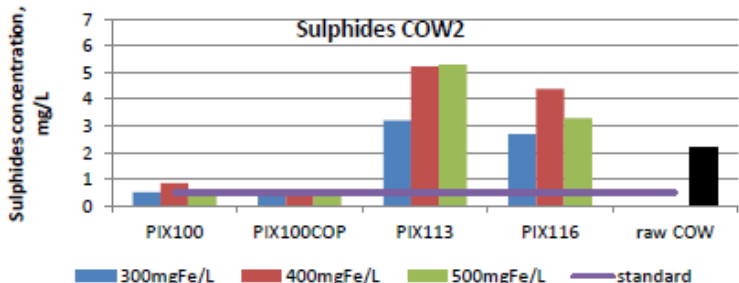
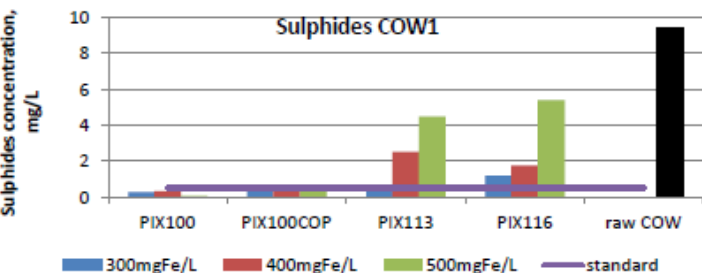


1. PIX100 (FeCl₂); 2. PIX100COP (FeSO₄); 3. PIX113 (Fe₂(SO₄)₃); 4. PIX116(FeCl₃)

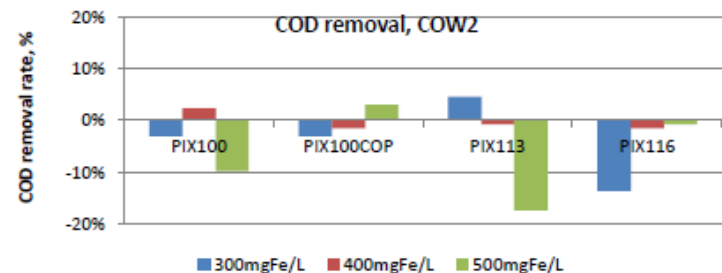
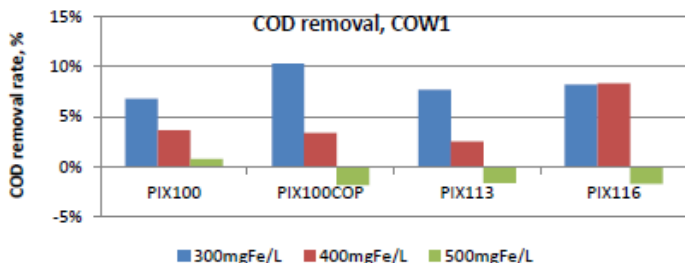
Cyjanki wolne



Siarczki



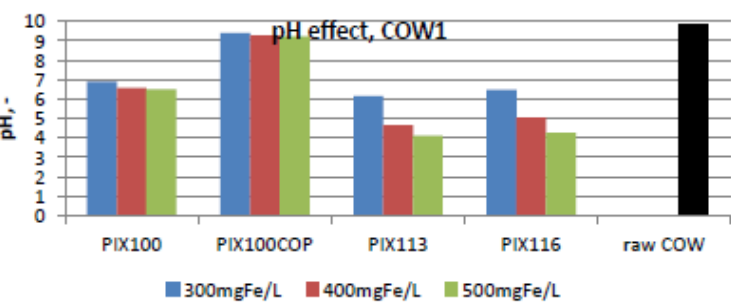
ChZT



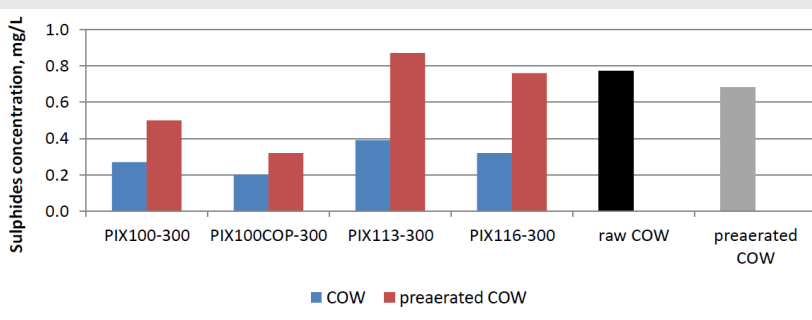
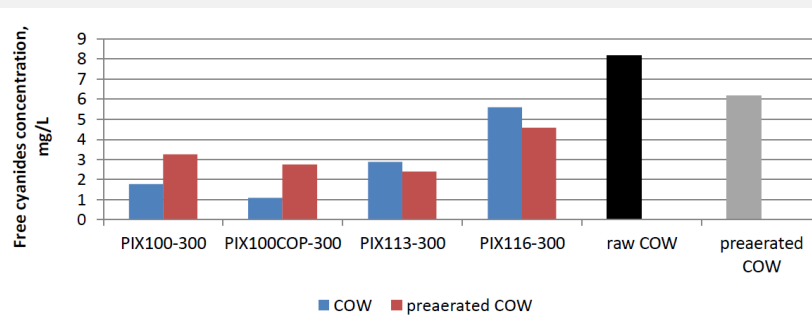
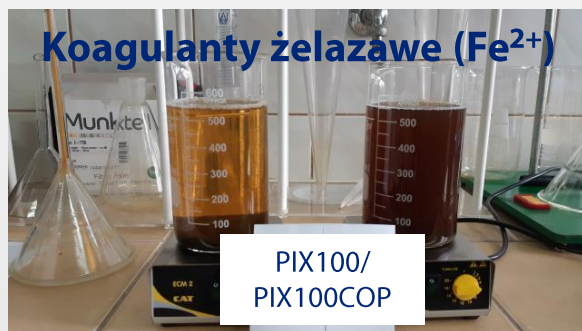
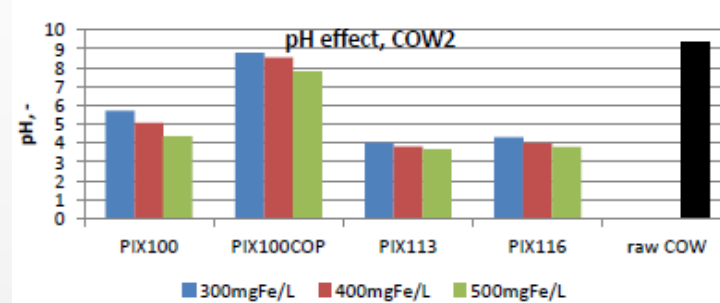
**Podatność ścieków na oczyszczanie zależy od typu ścieku i typu koagulantu.
Koagulacja nie zawsze skutkuje obniżeniem wartości parametru ChZT – nie tylko związki organiczne!**



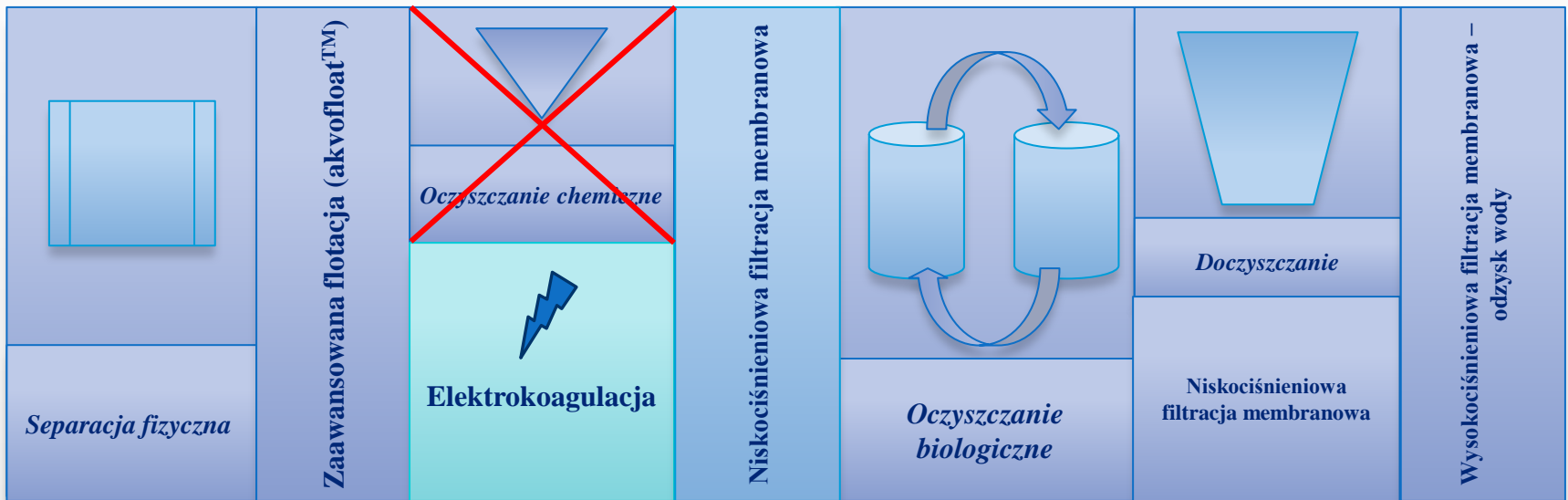
1. PIX100 (FeCl₂); 2. PIX100COP (FeSO₄); 3. PIX113 (Fe₂(SO₄)₃) 4. PIX116(FeCl₃)



Pomimo takiego samego pH surowego ścieku, to buforowość określa podatność na zmianę pH



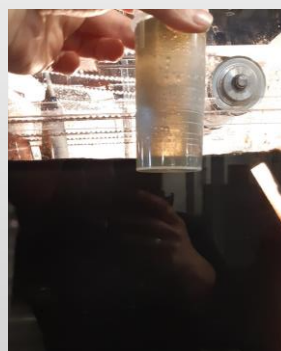
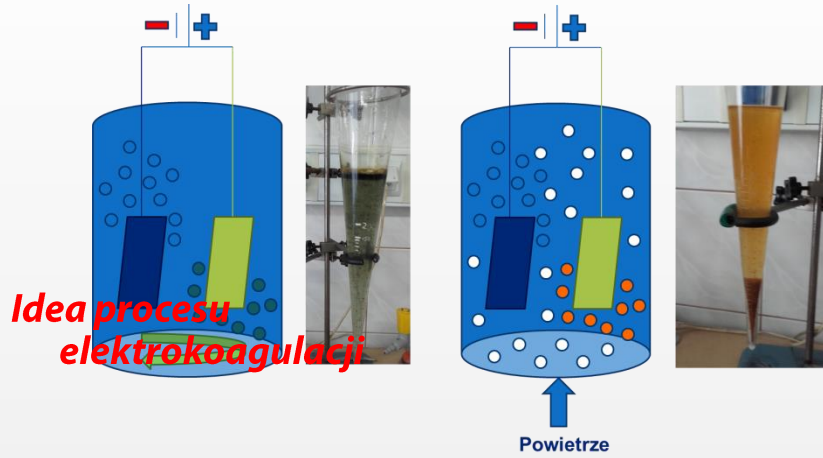
Wstępne napowietrzanie skutkuje częściowym odpędzeniem toksycznych HCN i H₂S i zaburza kompleksowanie cyjanków i strącanie siarczków



Zakres badań:

- ✓ Badania laboratoryjne – określenie dawki, ogólny przebieg procesu
- ✓ Badania pilotowe – warunki hydrodynamiczne, potwierdzenie skuteczności

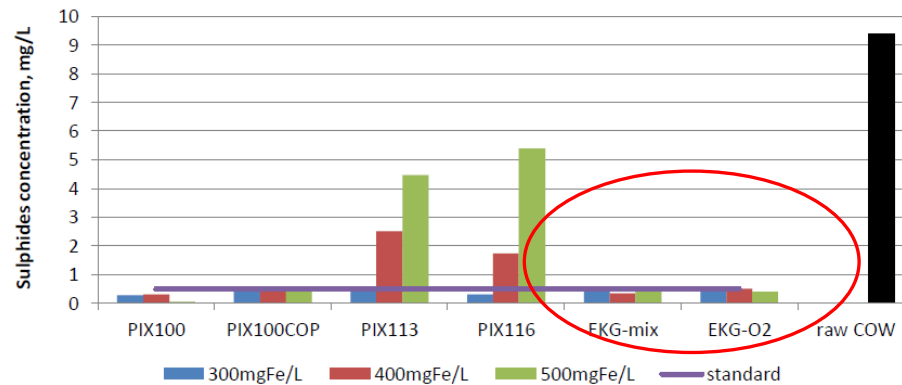
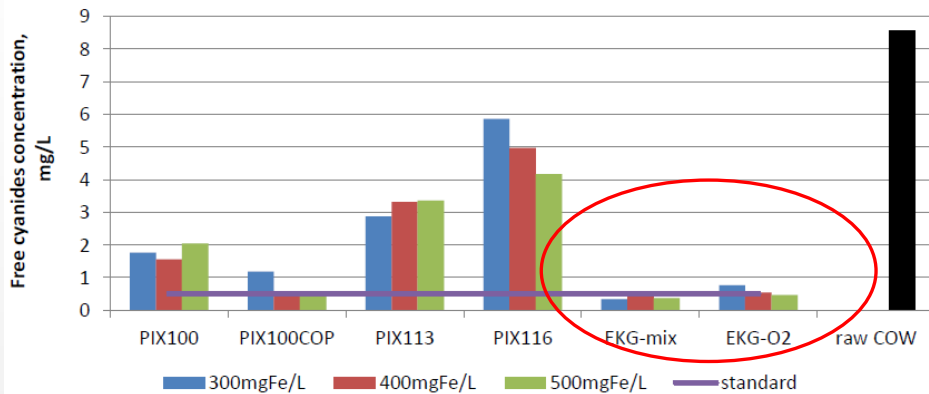
WP3. Zastąpienie konwencjonalnej koagulacji elektrokoagulacją



Instalacja pilotowa i przebieg badań

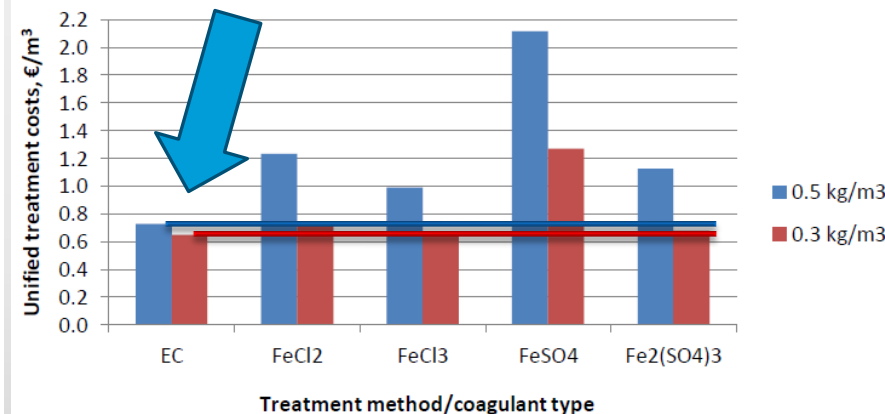
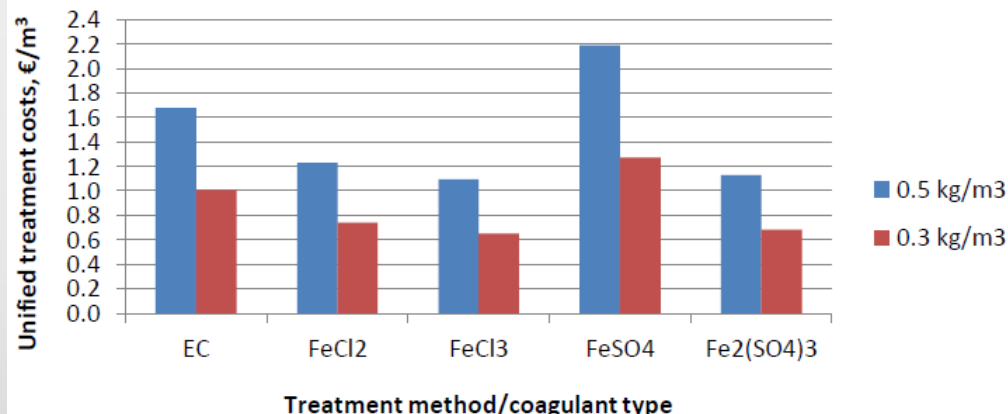
Badania laboratoryjne

WP3. Zastąpienie konwencjonalnej koagulacji elektrokoagulacją

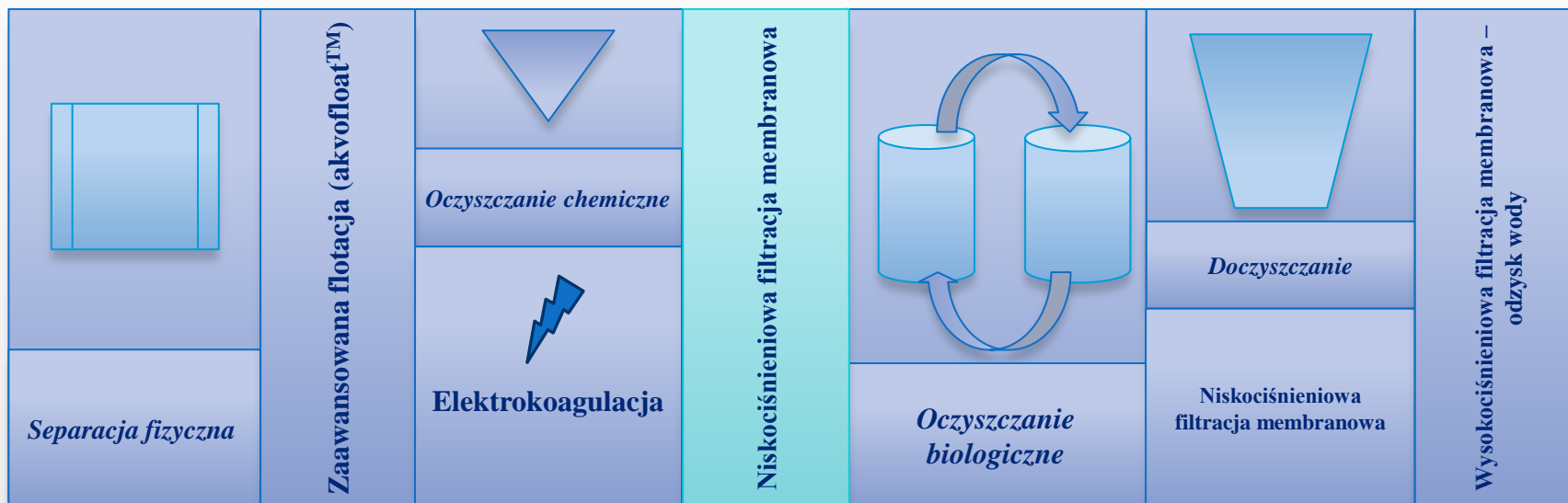


Elektrokoagulacja vs. koagulacja klasyczna - efektywność: (L) wolne cyjanki, (P) siarczki

WP4. Procedury obliczeniowe i studium wykonalności



Elektrokoagulacja vs. koagulacja klasyczna - koszty: (L) prąd z sieci, (P) prąd własny



Technologia:

Niskociśnieniowa filtracja membranowa

Ultrafiltracja na membranach PES 5 (MT) lub 10 (ST) kDa

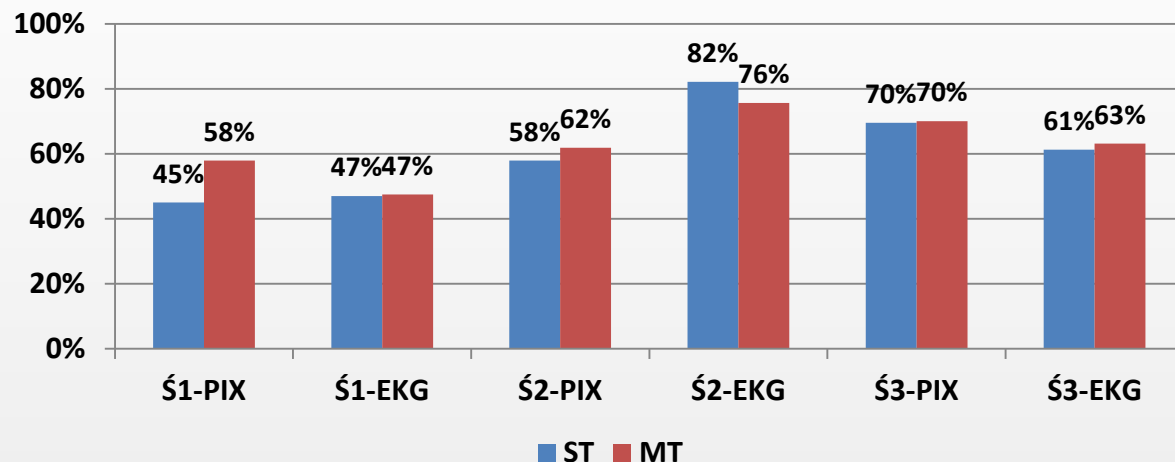


Cel:

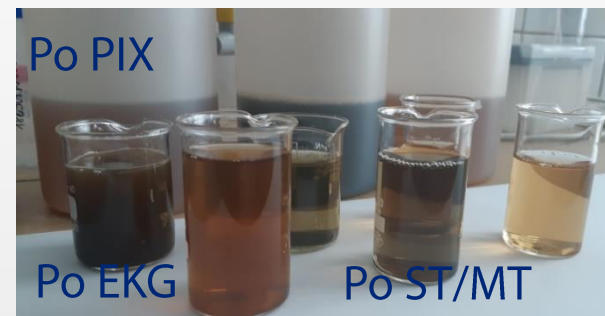
Ścieki kierowane do oczyszczania biologicznego
Usunięcie inhibitorów procesów biologicznych



Usunięcie cyjanków całkowitych

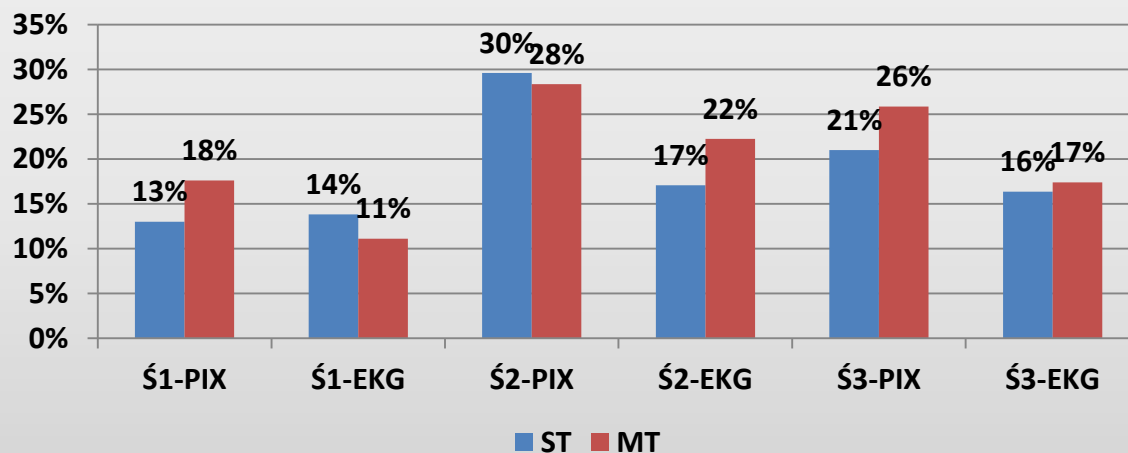


Pomimo znacznego rozmiaru porów membran cyjanki całkowite zostały zatrzymane w granicach 45 do 82%



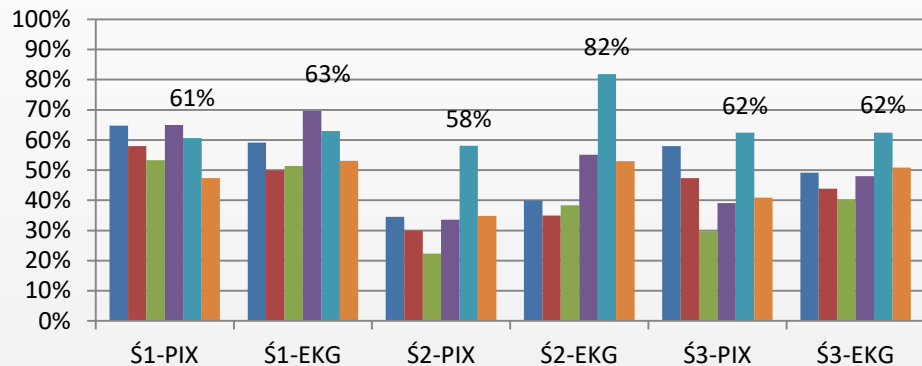
Usunięcie ChZT było średnie i wahało się w granicy 11% do 30%, co jest korzystne z uwagi na substancje oznaczane jako ChZT (szczególnie fenolany i rodanki) w procesach biologicznych

Usunięcie ChZT

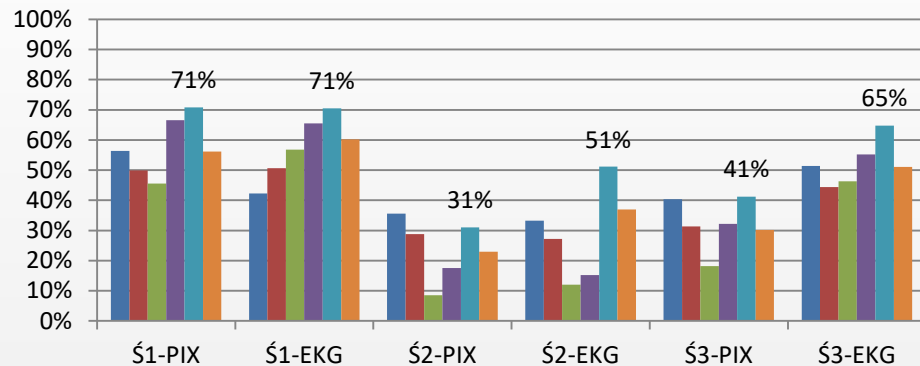




Membrana ST



Membrana MT



■ Test 1 ■ Test 2 ■ Test 3 ■ woda po procesie ■ woda po NaOH ■ woda po HCl ■ Test 1 ■ Test 2 ■ Test 3 ■ woda po procesie ■ woda po NaOH ■ woda po HCl

Wydajność membran w trakcie procesu (1-3), po myciu wodą (4), po myciu chemicznym: NaOH (%) (5) i HCl (6)

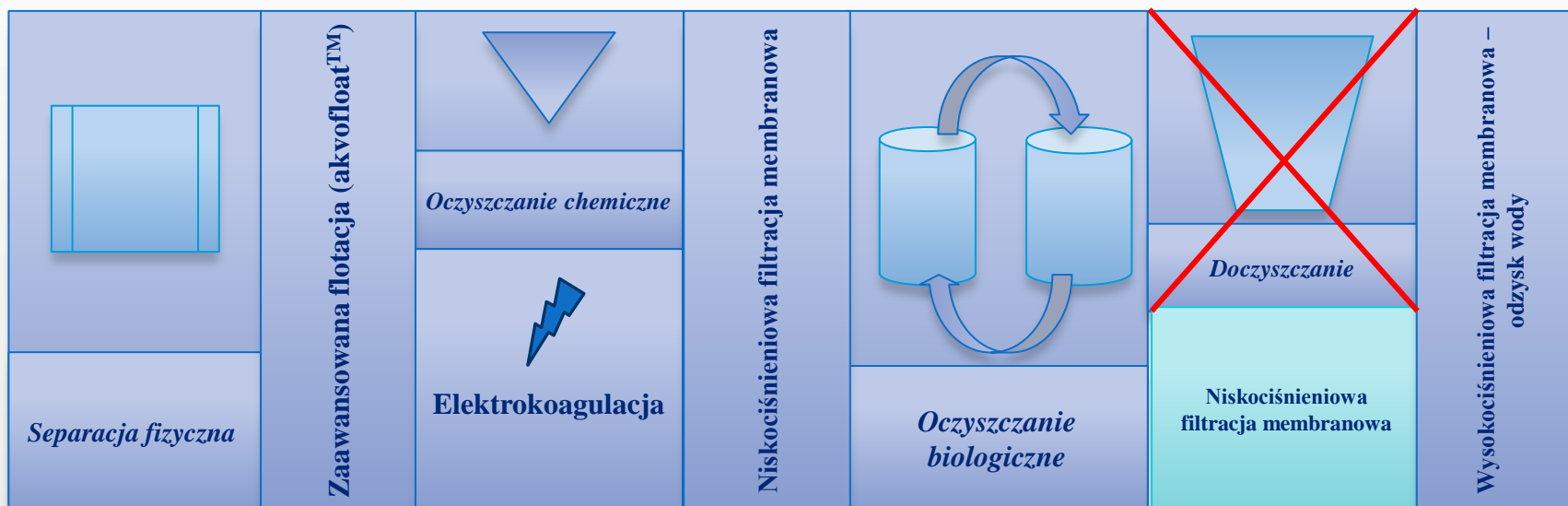


Membrany po procesie

Membrany po płukaniu wodą



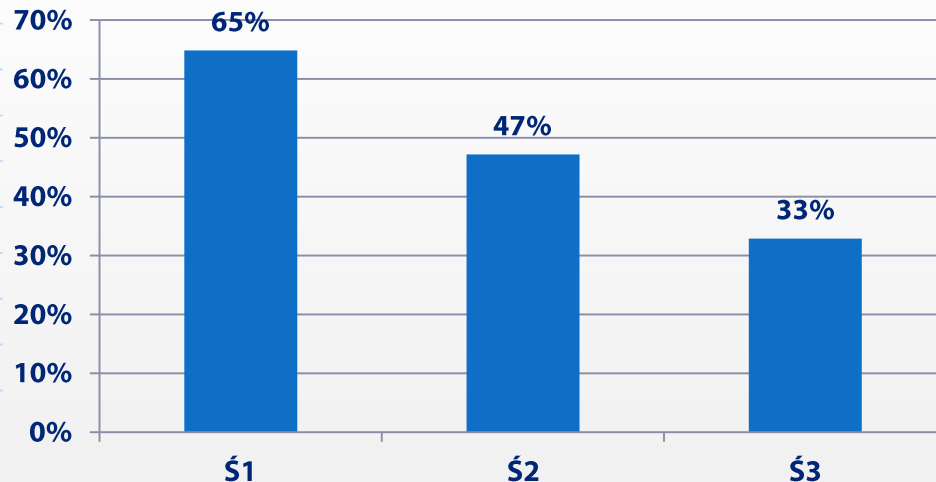
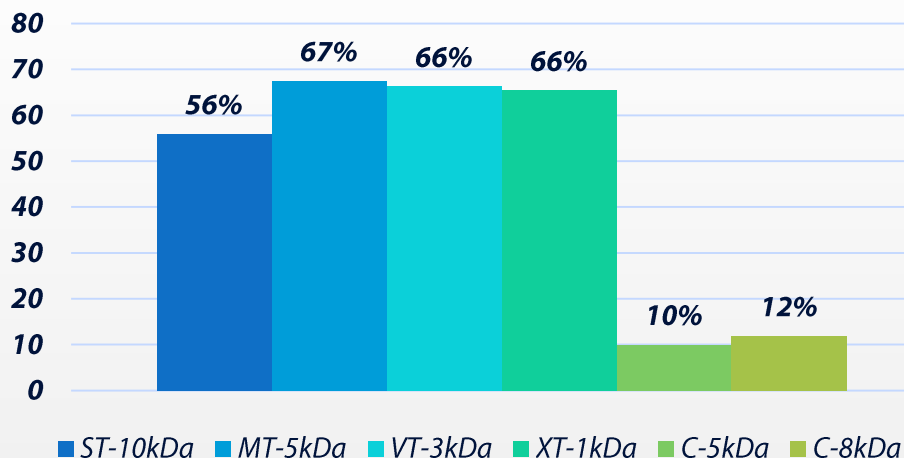
Membrany po myciu chemicznym



Technologia:
Niskociśnieniowa filtracja membranowa
Ultrafiltracja na membranach PES lub ceramicznych o cut off 1-10 kDa



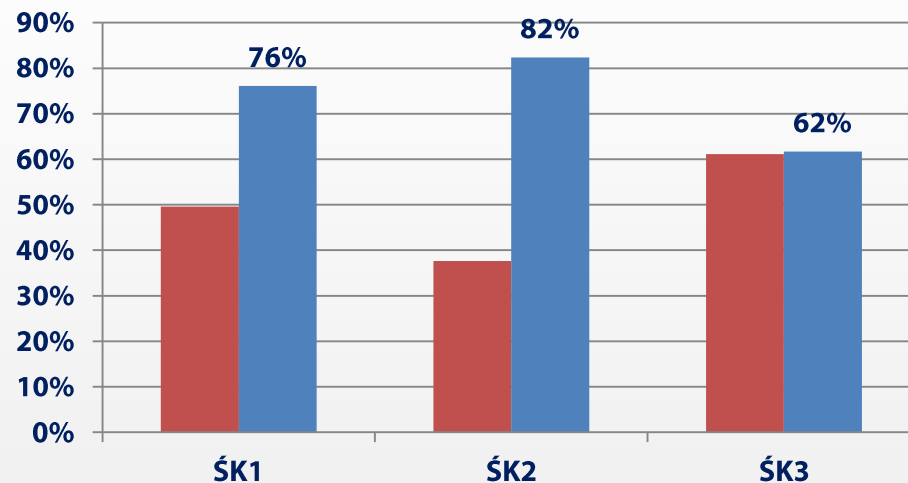
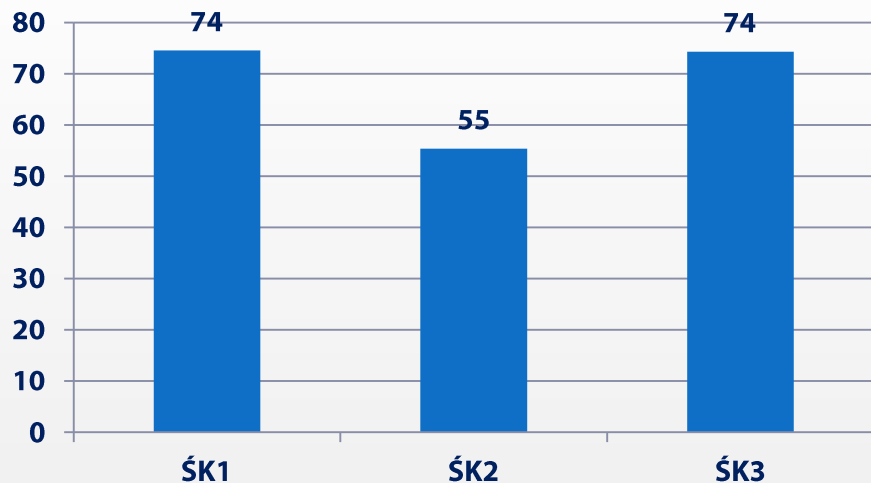
Cel:
Odrowadzenie ścieku do węzła gaszenia/kanalizacji/środowiska
Usunięcie zawiesin i substancji rozpuszczonych, obniżenie ChZT



Efektywność procesu: (L) wydajność membran 1-10 kDa; (P) obniżenie ładunku ChZT – membrana 5 kDa



- **Niezależnie od typu membrany i rodzaju ścieku osiągnięto 100% usunięcie zawiesiny**
- **Membrany ceramiczne cechowały się znacznie niższą wydajnością niż membrany PES (fouling!)**
- **Usunięcie ChZT w granicach 33-65% dla membrany PES 5 kDa w zależności od typu ścieku**
- **Końcowe stężenie związków oznaczanych jako ChZT zawsze poniżej 220 mg/L (konkluzje BAT)**
- **Zastosowanie filtracji membranowej zapewnia wymagane parametry strumienia na odpływie z oczyszczalni**



Wydajność procesu na membranie MT w zależności od typu ścieku: (L) wydajność podczas procesu (P) odzysk wydajności po płukaniu wodą (czerwony) i myciu chemicznym (niebieski)



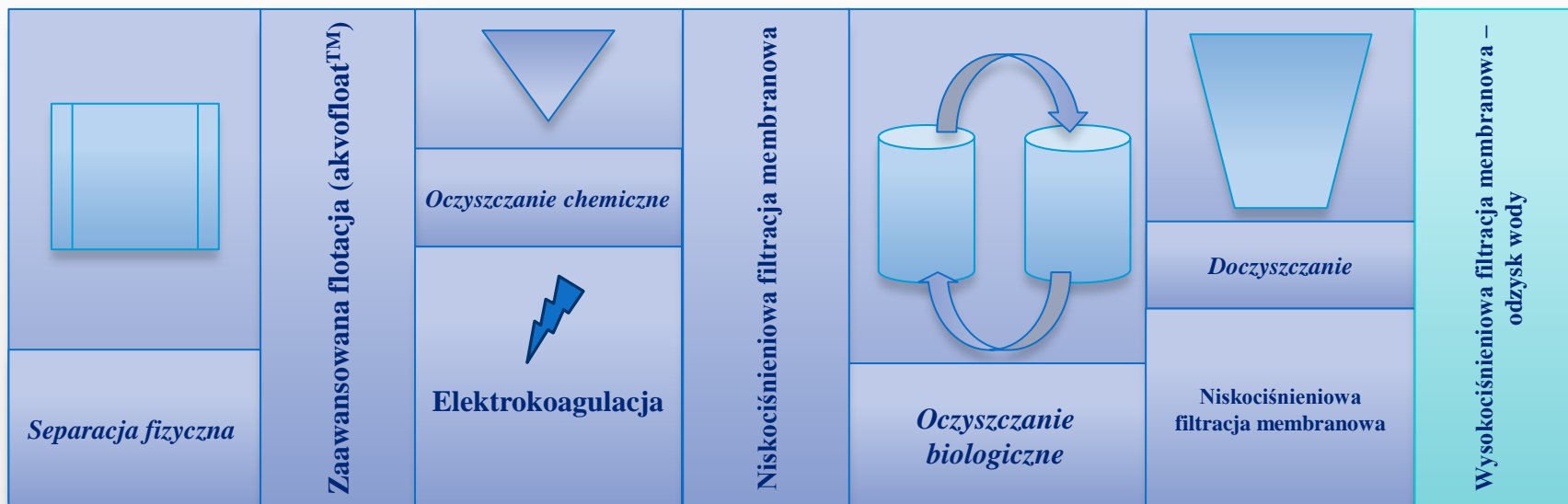
Membrana po procesie



Membrana po płukaniu wodą



Membrana po myciu chemicznym



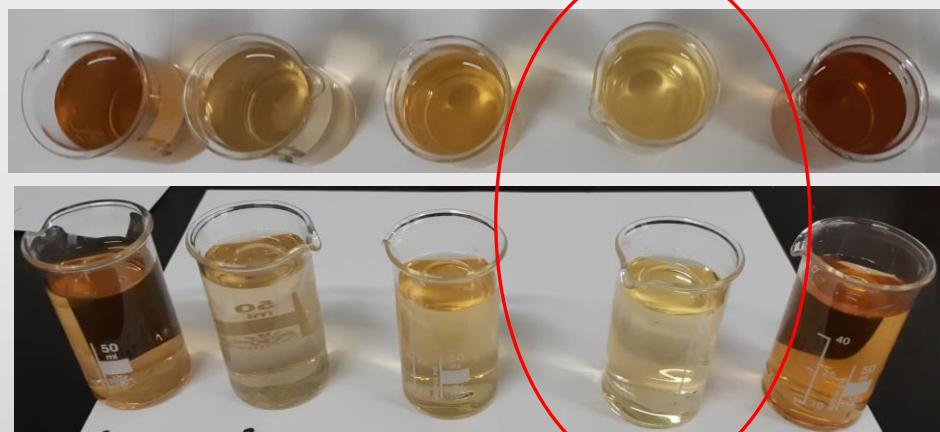
Technologia:
Wysokociśnieniowa filtracja membranowa
Nanofiltracja (NF) lub odwrócona osmoza (RO)



Cel:
Oczyszczony ściek surowcem do produkcji wody technologicznej
Usunięcie ChZT i rozpuszczonych substancji organicznych i mineralnych

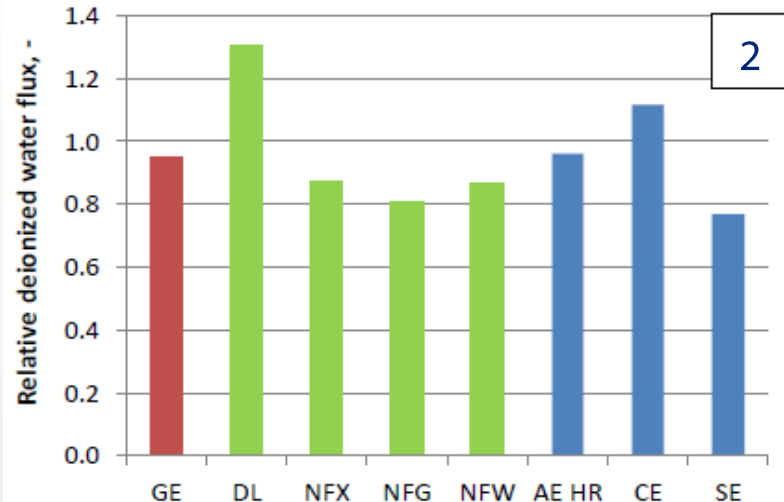
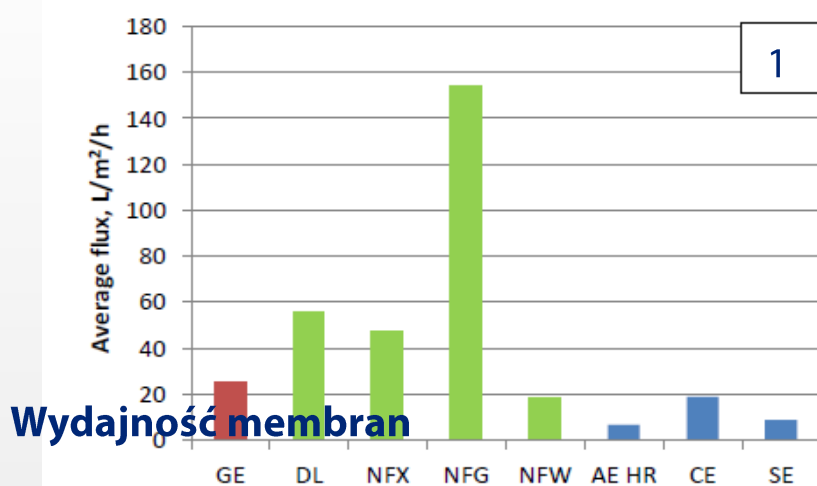


Metoda przygotowania nadawy	ChZT		Całkowite substancje rozpuszczone, TDS
	mg/L		
Ściek oczyszczony biologicznie	296		7 610
Ultrafiltracja (UF)	94-101		4 696-5 442
Adsorpcja na GAC (GAC)	139-156		7 570-7 610
Adsorpcja na PAC, 30 min	2g/L	143	7 441-7 516
	4g/L	129	
	6g/L	84	
	8g/L	72	
	10g/L	62	
Adsorpcja na PAC, 60 min	3 g/L	100	7 482
Doczyszczanie chemiczne (Co-Fl)	204		7 720



GAC PAC, 3g/L Co-Fl UF Ścieki surowe

- ✓ **Ultrafiltracja umożliwia obniżenie ładunku ChZT oraz częściowo substancji rozpuszczonych**
- ✓ Adsorpcja na węglu aktywnym wymaga albo wysokich dawek węgla (5g/L, 30 min) albo długiego czasu kontaktu (3 g/L, 60 min)
- ✓ Doczyszczanie chemiczne nieznacznie obniża ładunek ChZT, ale zwiększa ilość substancji rozpuszczonych



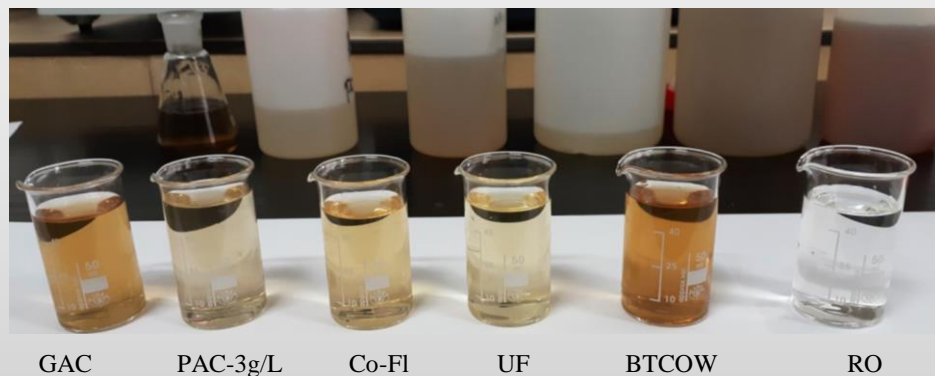
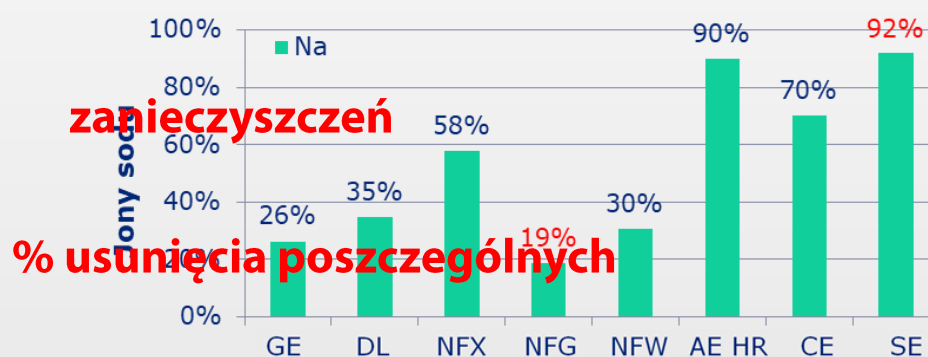
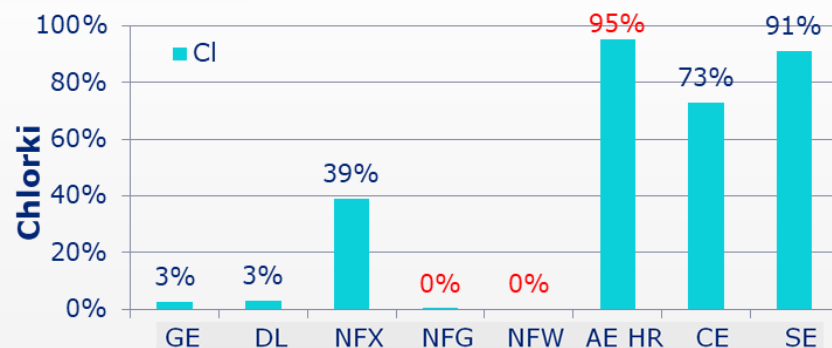
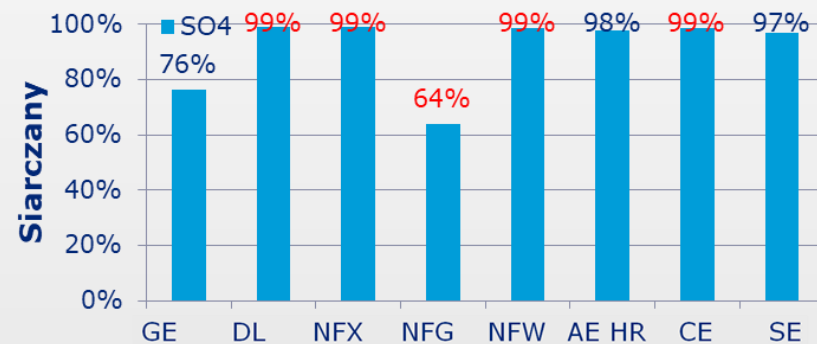
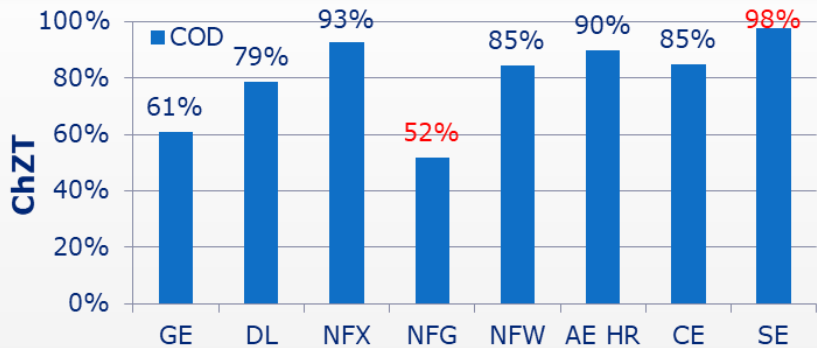
Odzysk
po procesie

1 membrana UF/NF (czerwony), 4 membrany NF (zielony) i 3 membrany RO (niebieski)
Parametry procesów: ciśnienie 2 MPa, stopień odzysku filtratu 80%

Rys. Parametry wydajnościowe procesów
Tab. Jakość filtratów

Parametr	Jednostka	Filtrat							
		GE**	DL**	NFW	NFG	NFX	AE HR	CE**	SE**
ChZT	mgO ₂ /L	24,1	13,1	9,46	29,75	5,06	6,18	9,27	1,43
Chlorki	mgCl/L	2 077	2 066	2 231	2 128	1 305	221	663	190
Siarczany	mgSO ₄ /L	398	17	21	610	18	40	20	51
Jony sodu	mgNa/L	1 631	1 444	1 538	1 801	930	221	664	180

WP6. Odzysk wody technologicznej z biologicznie oczyszczonych ścieków koksowniczych



GAC PAC-3g/L Co-Fl UF BTCOW RO

- ✓ Wysokociśnieniowe procesy membranowe pozwalają na **produkcję dobrej jakości wody technologicznej** (NF i RO), w tym wody niskozmineralizowanej (RO);
- ✓ Efektywność procesu i jakość filtratu zależne są od stopnia odzysku;
- ✓ Najwyższy możliwy odzysk wynosi 80% objętości ścieku kierowanego do oczyszczania.

Realizacji projektu INNOWATREAT pokazała, że:

- Ścieki koksownicze, pomimo podobnego składu jakościowego, znacznie różnią się składem ilościowym poszczególnych zanieczyszczeń (jakość węgla, technologia odzysku węglpochodnych, itp.);
- Podatność ścieków na klasyczne metody oczyszczania, pomimo podobnego składu jakościowego, może być różna;
- W związku z ciągłym zaostrzaniem się standardów środowiskowych oraz wprowadzaniem w życie założeń gospodarki o obiegu zamkniętym (ściek jako surowiec) zakłady koksownicze powinny przygotować się do modernizacji obecnie funkcjonujących oczyszczalni ścieków;
- Procesy membranowe są już powszechnie stosowane w produkcji wody do picia oraz w oczyszczaniu niektórych rodzajów ścieków w skali przemysłowej, stąd ich wprowadzenie do funkcjonujących obiegów oczyszczania ścieków koksowniczych jest bardzo obiecującym rozwiązaniem;
- Elektrokoagulacja jest bardzo ciekawą alternatywą dla konwencjonalnej koagulacji, w szczególności w połączeniu z możliwością produkcji i odzysku wodoru.

Projekt współfinansowany przez Fundusz Badawczy Węgla i Stali w ramach umowy GA-INNOWATREAT-710078, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków na naukę w latach 2016-2019 oraz ze środków własnych poszczególnych jednostek (w tym z krajowych dotacji statutowych).

INSTYTUT CHEMICZNEJ PRZERÓBKİ WĘGLA

ul. Zamkowa 1 • 41-803 Zabrze

Telefon: **32 271 00 41**
Fax: **32 271 08 09**

E-mail: **office@ichpw.pl**
Internet: **www.ichpw.pl**

NIP: **648-000-87-65**
Regon: **000025945**



CENTRUM BADAŃ TECHNOLOGICZNYCH
Tel. sekretariat 32 271 00 41 w. 300
Tel. Dyrektor Centrum 32 271 00 41
e-mail: cit@ichpw.pl



CENTRUM BADAŃ LABORATORYJNYCH
Tel. sekretariat 32 271 00 41 w. 200
Tel. Dyrektor Centrum 32 271 00 41
e-mail: cba@ichpw.pl

Dziękuję



za uwagę