

## **WYBRANE TECHNIKI WYKORZYSTANIA ZAMRAŻANIA W PRZEMYSŁOWYM ZATĘŻANIU I OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW**

Dariusz Góral, Marek Domin, Franciszek Kluza,  
Katarzyna Kozłowicz, Piotr Nakoneczny  
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

**Streszczenie.** Stosowanie tradycyjnych metod oczyszczania i zatężania ścieków przemysłowych nie zawsze jest skuteczne. Użycie w tym celu metod parowania i odwróconej osmozy może generować wysokie koszty. Alternatywą może być zastosowanie kriokoncentracji. W pracy przedstawiono podstawy fizyczne procesu oraz możliwość praktycznego zastosowania kriokoncentracji do przemysłowego oczyszczania i zatężania ścieków. Szczegółowo zaprezentowano metody Niro GEA oraz metody bezpośredniej krystalizacji wody w rurowym i bębnowym wymienniku ciepła. Stwierdzono, że technologię oczyszczania ścieków przy wykorzystaniu zamrażania cechuje wiele zalet zarówno ekonomicznych, jak i praktycznych oraz wskazano na fakt, że wykorzystanie naturalnych warunków zimą może być przełomem w szerszym zastosowaniu kriokoncentracji do oczyszczania ścieków w Polsce.

**Słowa kluczowe:** ścieki przemysłowe, oczyszczanie i zatężanie, kriokoncentracja

### **WSTĘP**

Większość ścieków przemysłu spożywczego jest oczyszczana w tradycyjnych oczyszczalniach. Technologie oczyszczania budowane są na zasadzie uporządkowanego wykorzystania odpowiednich procesów fizycznych, biologicznych i chemicznych w zależności od rodzaju i ilości zanieczyszczeń oraz celu oczyszczania. Jednym ze sposobów fizycznych powszechnie stosowanych do zatężania i oczyszczania ścieków jest parowanie. Główną wadą zastosowania technologii parowania w oczyszczaniu ścieków jest mogąca towarzyszyć temu emisja lotnych związków organicznych. Innym sposobem zatężania ścieków jest zastosowanie odwróconej osmozy. Zaletą tej metody jest jej niska energochłonność, ponieważ nie ma konieczności realizacji przemian fazowych. Jednakże w wyniku wysokiego gradientu ciśnienia osmotycznego na granicy

---

Adres do korespondencji – Corresponding author: Dariusz Góral, Katedra Chłodnictwa i Energetyki Przemysłu Spożywczego, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Doświadczalna 44, 20-280 Lublin, e-mail: [dariusz.goral@up.lublin.pl](mailto:dariusz.goral@up.lublin.pl)

blony membrana może ulegać zatykaniu. To podnosi istotnie koszty, gdyż membrana musi być często zmieniana [Jusoh i in. 2013].

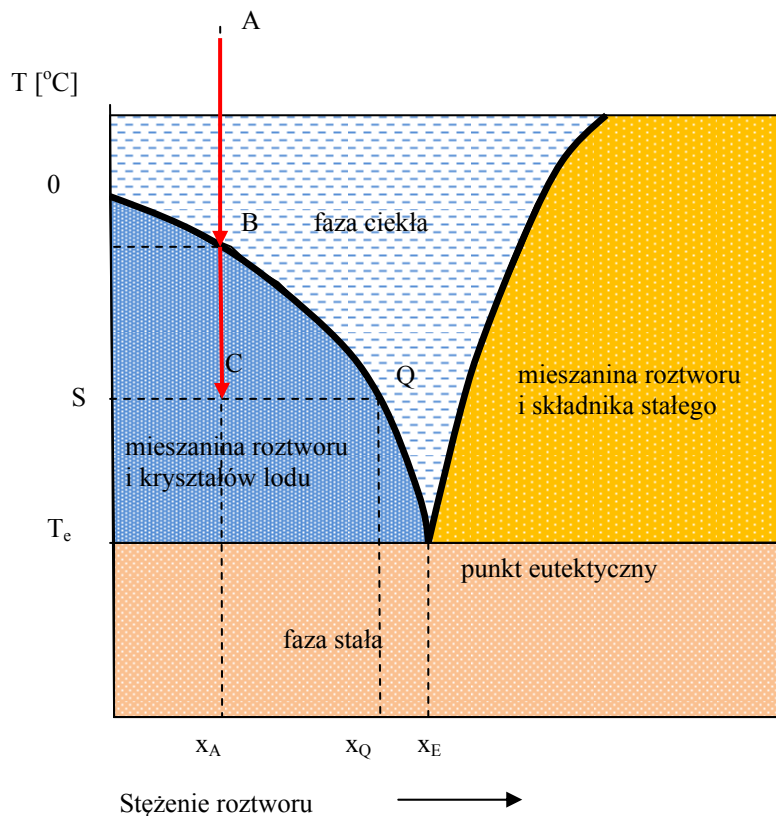
Alternatywą dla powyższych metod oczyszczania ścieków przemysłowych może być wykorzystanie zamrażania. Z uwagi na fakt, że entalpia topnienia lodu (6,01 kJ/mol) jest ponad sześciokrotnie mniejsza od entalpii parowania wody (40,65 kJ/mol), energia konieczna do wyprowadzenia z układu wody w postaci lodu jest znacznie mniejsza niż wymagana, aby wydzielić ją poprzez odparowanie, chociaż koszt energii na zamrażanie jest wyższy od kosztu energii do ogrzewania umożliwiającego odparowanie [Lewis i in. 2010]. Zasada kriokoncentracji opiera się na wykorzystaniu zjawiska fizycznego polegającego na tym, że składniki roztworu wykazują różne wartości temperatury krzepnięcia. Wobec tego w wyniku zamrażania dochodzi w mieszaninie do krystalizacji jednego konkretnego jej składnika. Następnym etapem jest wydzielenie kryształów lodu z pozostałego zagęszczonego roztworu i stajanie lodu poza układem. Warunkiem koniecznym jest to, aby ścieki zawierały tylko substancje rozpuszczone [Lorain i in. 2001, Marecik i in. 2012]. Jeśli ścieki zawierają zawiesiny, należy wcześniej zastosować ich oczyszczanie mechaniczne, np. za pomocą filtracji, sedymentacji czy też flotacji. W najprostszej postaci realizacja takiego procesu oczyszczania może odbywać się poprzez wykorzystanie naturalnego zamrażania zimą ścieków gromadzonych w basenach bądź poprzez wytworzenie śniegu. Gdy ścieki zamrzną, mechanicznie zdejmuje się warstwę lodu lub śniegu i po ich stajaniu odzyskaną wodę wykorzystuje się ponownie w procesie technologicznym lub poddaje się ją dalszemu oczyszczaniu. Ten sposób oczyszczania jest również skuteczny w przypadku obecności w ściekach substancji trudnych do usunięcia, takich jak związki nieulegające biodegradacji (np. środki ochrony roślin czy też substancje zawarte w lekach) [Hasan i in. 2015].

## PODSTAWY TEORETYCZNE PROCESU

Zasada separacji czystej wody z układów z zanieczyszczeniami jest oparta na wykresie fazowym dla dwuskładnikowych układów ciec–ciało stałe (rys. 1).

Odcinek AB na wykresie odpowiada ochłodzeniu roztworu o stężeniu  $X_A$  do temperatury początku zamrażania. Zamrażanie czystej wody zaczyna się w punkcie B i trwa do punktu C. Punkt C odpowiada temperaturze, w której układ znajduje się w równowadze. Jego położenie odpowiada proporcji i stężeniu faz  $[SC] / [SQ] = \text{ciecz} / [CQ] / [SQ] = \text{stała część}$ .

Faza stała składa się w 100% z wody, a stężenie roztworu wzrasta od  $X_A$  do  $X_Q$ . Poniżej temperatury eutektycznej  $T_e$  zamarza również woda zanieczyszczona, więc wydzielenie wody czystej jest niemożliwe. Teoretycznie, przy powolnym obniżaniu temperatury ścieków, czysta woda w postaci lodu będzie powstawała wzdłuż linii C-Q, a w pozostałej cieczy będzie wzrastać stężenie zanieczyszczeń [Lorain i in. 2001].

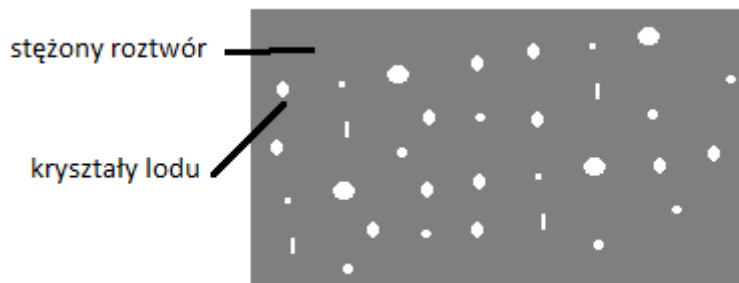


Rys. 1. Schemat przebiegu procesu kriokoncentracji na wykresie fazowym układu dwuskładnikowego.

Fig. 1. Scheme of freeze concentration on phase binary diagram

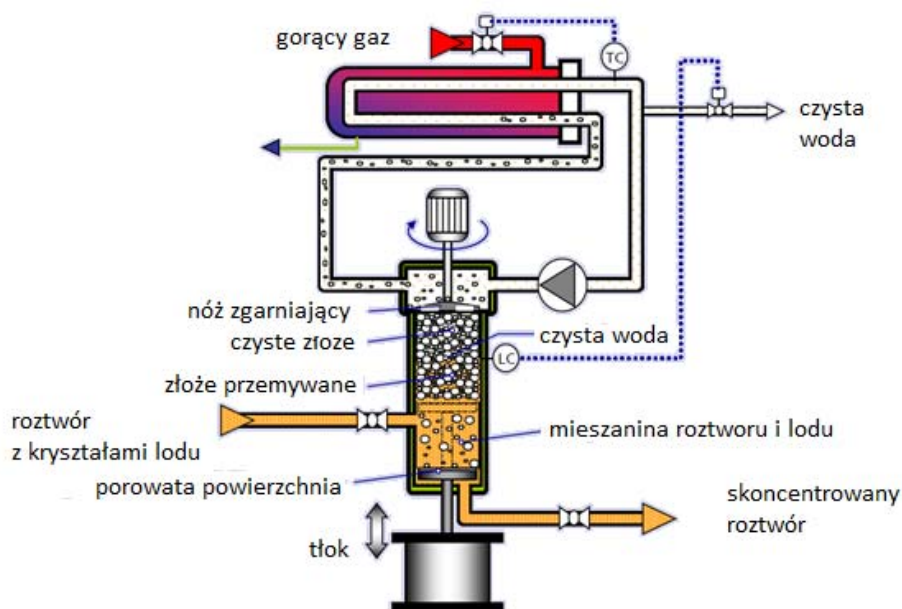
## TECHNICZNE ROZWIĄZANIA KRIOKONCENTRACJI

W kriokoncentracji wykorzystywane są dwie metody. Pierwsza, nazywana metodą konwencjonalną, polega na oddzieleniu swobodnych kryształów lodu z zateżonego roztworu. Początkowo drobne kryształy lodu rekrystalizują w trakcie procesu do dużych rozmiarów zgodnie z mechanizmem „dojrzewania Ostwalda”. Metoda konwencjonalna jest stosowana w przemyśle spożywczym do produkcji ekstraktów kawy czy zagęszczania soków, ale też trwają próby nad wykorzystaniem jej do zateżania ścieków [Miyawaki i in. 2005].



Rys. 2. Schemat krystalizacji wody w zaturzonym roztworze  
Fig. 2. Scheme of water crystallization in solution during its concentration

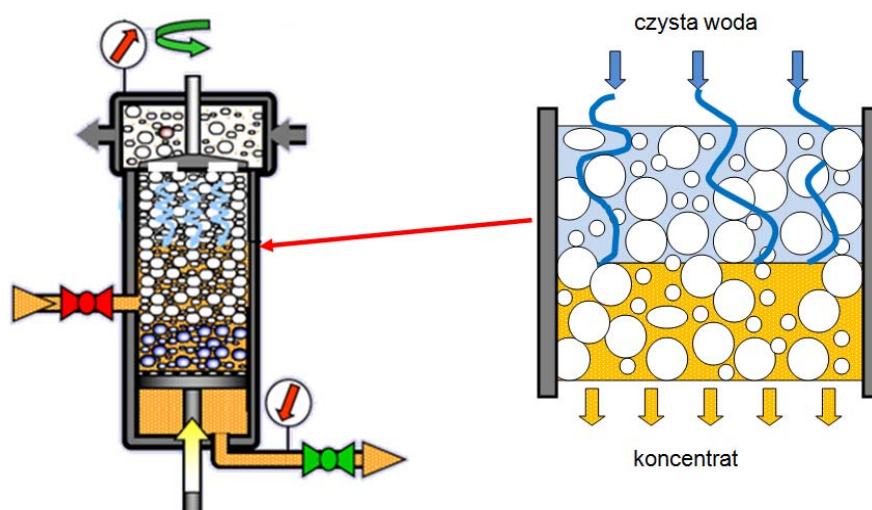
Jej cechą charakterystyczną jest powstawanie zawiesiny drobnych kryształów lodu (rys. 2). Powoduje to konieczność używania skomplikowanej aparatury do oddzielenia lodu od roztworu. W warunkach przemysłowych układ do realizacji tego procesu składa się z wymiennika ciepła do wytwarzania lodu, naczyń do rekrystalizacji i przemywania oraz wieży do oddzielania kryształów lodu. Taki skomplikowany system sprawia, że proces kriokoncentracji jest drogi. Dlatego też w praktyce metoda konwencjonalna w takim rozwiązaniu jest stosowana jedynie w przemyśle spożywczym i chemicznym [Miyawaki i in. 2005].



Rys. 3. Schemat systemu kriokoncentracji ścieków Niro GEA [Anonim 2008]  
Fig. 3. Scheme of Niro GEA wastewater concentration system [Anonim 2008]

Jednym z nielicznych przemysłowych rozwiązań oczyszczania ścieków tą metodą jest system produkowany przez firmę GEA (rys. 3) [Anonim 2008]. W takim systemie do wymiennika ciepła przepompowywane są surowe ścieki i odprowadzanie od nich ciepła powoduje powstawanie kryształów lodu. Następnie tak uzyskaną zawiesinę lodową wprowadza się do rekrytalizatora, gdzie miesza się ją z większymi kryształami lodu. W wyniku odpowiedniego gradientu temperatur i znanych praw fizyki roztworów mniejsze kryształy topią się, rekrytalizując na powierzchni większych kryształów.

W wyniku tego powstają duże czyste kryształy (z wody) o średnim wymiarze od około 0,3 do 0,6 mm. Stężenie kryształów wynosi około 30%. Następnie w kolumnie do przemywania koncentrat oddziela się od kryształów. Podczas ruchu tłoka w dół kolumna jest wypełniana przez zawiesinę lodu w koncentracji z rekrytalizatora. Dalej zawiesina jest sprężana przez tłok przesuwający się do góry. W wyniku tego kryształy lodu tworzą luźne złożę, a koncentrat przemieszcza się przez porowaty tłok w dół kolumny. Złożę lodu jest popychane w kierunku noża zgarniającego. Następnie część kryształów jest poddawana topnieniu. Powstała czysta woda jest odprowadzana z urządzenia oraz służy do przemywania kryształów z koncentratu (rys. 4).



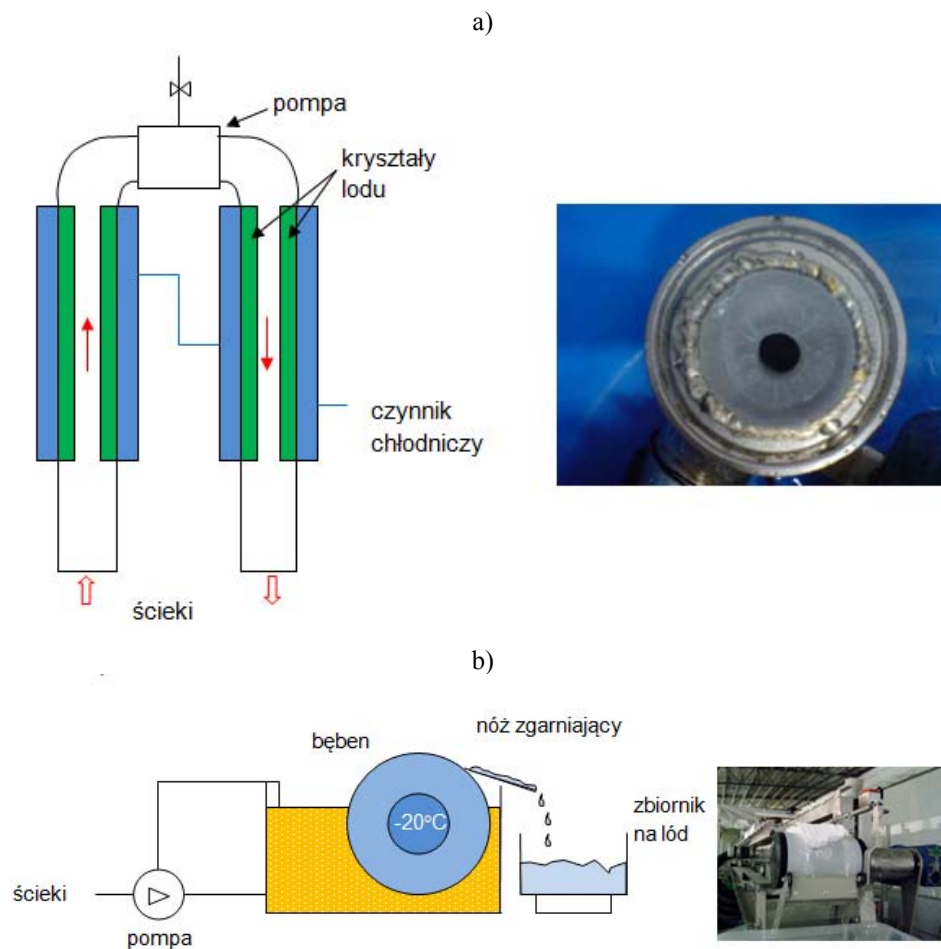
Rys. 4. Proces separacji i przemywania kryształów w kolumnie Niro GEA [Anonim 2008]

Fig. 4. Ice crystal separation and washing in Niro GEA wash column [Anonim 2008]

Niestopione kryształy pozostają w rekrytalizatorze, zapewniając ciągłość procesu. Ciśnienie panujące w kolumnie wynosi od 0,3 do 0,8 MPa [Lemmer i in 2001].

Druga metoda opiera się na tworzeniu w zbiorniku do krystalizacji dużego pojedynczego kryształu lodu i jego wzniesie na powierzchni chłodzącej. Oddzielenie kryształów lodu z roztworu macierzystego jest wtedy bardzo łatwe. To sprawia, że układ jest prosty i w związku z tym oczekuje się, że koszty procesu będą mniejsze [Miyawaki i in.

2005]. Powierzchnia chłodząca może być ukształtowana w postaci wymiennika rurowego lub bębna chłodzonego od wewnątrz. W pierwszym przypadku lód narasta wewnątrz wymiennika. Natomiast w drugim rozwiązaniu na powierzchni bębna tworzy się warstwa lodu i jej usunięcie jest możliwe np. poprzez zeszkobanie (rys. 5).



Rys. 5. Schemat systemu do zateżnienia ścieków poprzez krystalizację warstwową: a) wymiennik rurowy, b) chłodzony bęben [Miyawaki 2011, Lorain 1999].

Fig. 5. Scheme of wastewater concentration by layer crystallization a) tubular exchanger, b) cooled drum [Miyawaki 2011, Lorain 1999]

Na sprawność metody bezpośredniej krystalizacji w wymienniku ciepła może mieć wpływ wiele czynników, w tym: temperatura chłodzenia, cyrkulacja i szybkość przepływu roztworu, początkowe jego stężenie i czas cyrkulacji.

## PODSUMOWANIE

Ścieki przemysłowe są trudnym do recyklingu produktem ubocznym. Znaczna objętość ścieków przy jednoczesnej niskiej zawartości suchej masy oraz zawartość wysoko toksycznych składników w dużym stężeniu powodują problemy we właściwym ich oczyszczaniu i późniejszym zagospodarowaniu. Tradycyjne metody polegające na podczyszczeniu mechanicznym i oczyszczeniu przy użyciu złoża biologicznego w wielu przypadkach nie zdają egzaminu. Stosowanie zaś metod chemicznych niejednokrotnie może zagrażać środowisku. Dlatego też kriokoncentracja wydaje się być jedną z bardziej obiecujących technologii wykorzystywanych do utylizacji ścieków przemysłowych.

Zalety oczyszczania ścieków przy wykorzystaniu technologii zamrażania to przede wszystkim zmniejszenie zapotrzebowania na energię, łatwość oczyszczania ścieków, które są trudne do oczyszczania biologicznego (np. zawierające związki toksyczne lub metale ciężkie) oraz mniejsze wymagania w odniesieniu do oczyszczalni w porównaniu z tymi do biologicznego oczyszczania ścieków. Szczególnie intensywne prace skierowane są na możliwość wykorzystania naturalnych warunków panujących zimą w celu wymrażania ścieków lub wykorzystania śniegu w technologii oczyszczania. Wydaje się, że w warunkach zimowych panujących w Polsce tego typu rozwiązania możliwe są do praktycznego zastosowania.

## PIŚMIENNICTWO

- Anonim (2008). Niro Process Technology B.V. Melt Crystallization & wash column separation. International Event "Innovation for Sustainable Production – i-SUP2008" Bruges 22–25 April 2008.
- Hasan, M., von Bock und Polach, R.U.F., Valkeapää, A., Sorvari, J., Kukkonen, S., Louhi-Kultanen, M., Mikkola, A., Kujala, P. (2015). Wastewater Treatment by Natural Freeze Crystallization and Ice Separation (WINICE). Academy of Finland project. <https://research.lut.fi/converis-lut/publicweb/project/17511>
- Jusoh, M., Johari, A., Ngadi, N., Zakaria, Z.Y. (2013). Process optimization of effective partition constant in progressive freeze concentration of wastewater. *Adv. Chem. Eng. Sci.*, 3, 286–293.
- Lemma, S., Klomp, R., Ruemekorf, R., Scholz, R. (2001). Preconcentration of wastewater through the Niro freeze concentration process. *Chem. Eng. Technol.*, 24, 485–488.
- Lewis, A.E., Nathoo, J., Thomsen, K., Kramer, H.J., Witkamp, G.J., Reddy, S.T., Randall, D.G. (2010). Design of a eutectic freeze crystallization process for multicomponent wastewater stream. *Chemical Eng. Res. Design*, 88, 1290–1296.
- Lorain, O., Biscans, B., Aurelle, Y. (1999). Wastewater treatment by layer crystallization in a drum flaker. In: 14th International Symposium on Industrial Crystallization. Cambridge 12–16 September 1999.
- Lorain, O., Thiebaud, P., Badorc, E., Aurelle, Y. (2001). Potential of freezing in wastewater treatment: soluble pollutant applications, *Water Res.*, 35 (2), 541–547.
- Marecik, R., Cyplik, P., Chrzanowski, Ł. (2012). Kriokoncentracja w oczyszczaniu ścieków. *Ecomanager*, 1, 22–23.
- Miyawaki, O. (2011). Progressive freeze-concentration: Improvement and applications. 11th Int. Congress on Engineering and Food, Athens, Greece, May 2011.

Miyawaki, O., Liu, L., Shirai, Y., Sakashita, S., Kagitani, K. (2005). Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration, *J. Food Eng.*, 69(1), 107–113.

## **USE OF CHOSEN FREEZING TECHNICS FOR INDUSTRIAL CONCENTRATION AND PURIFICATION OF WASTE WATER**

**Abstract.** The use of conventional methods for industrial purification and concentration of waste water are not always effective. The evaporation and reverse osmosis which are applying in this purpose may generate high costs. An alternative may be the use of cryoconcentration. In the paper the physical background of the process and the possibility of practical application of freezing to industrial purification and concentrating of waste water were presented. The Niro GEA methods and the methods of direct water crystallization in tubular and drum heat exchangers were detailed discussed. It has been found that the purification of waste water when use of freezing technology is characterized by many economical as well as practical advantages. It was also indicated that the use of natural weather conditions in the winter could be a breakthrough into wider application of freeze concentrating for the purification of sewage in Poland.

**Key words:** waste water, purification and concentration, cryoconcentration