

Lucyna BILIŃSKA^{1,2}, Julita BEMSKA¹, Kamil BILIŃSKI², Stanisław LEDAKOWICZ¹

e-mail: l.bilinska@farbiarniabilinski.pl

¹ Katedra Inżynierii Bioprocessowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź² Zakład Włókienniczy „Biliński” Sp. j., Konstantynów Łódzki

Zintegrowana chemiczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków włókienniczych

Wstęp

Włókiennictwo w Polsce stanowi jedną z bardziej znaczących gałęzi przemysłu. Zatrudnienie w nim znajduje obecnie około 350 tys. pracowników, a produkty włókiennicze stanowią 14% polskiego eksportu [Szosland i in., 2010].

Jednakże procesy chemicznej obróbki tekstyliów wymagają zastosowania szerokiego wachlarza środków chemicznych oraz ilości wody technologicznej szacowanej nawet na 2400–5200 m³/dobę. Substancjami wprowadzanymi do środowiska w ściekach, które szczególnie negatywnie mogą wpływać na biotop odbiorników wodnych są: barwniki, detergenty, chlorek sodu oraz inne organiczne i nieorganiczne środki pomocnicze [Bilińska i Ledakowicz, 2011]. Uzasadnionym rozwiązaniem zatem wydaje się być projektowanie i instalowanie systemów pozwalających oczyszczać ścieki w miejscu ich powstawania, ograniczających ładunek zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska. Szczególnie wskazane jest zamykanie obiegów wody, tzn. zwracanie i powtórne użycie oczyszczonej wody do procesów produkcji. Dzięki takiemu postępowaniu lokalnie można zmniejszyć zużycie i zanieczyszczenie wody.

Problem minimalizowania emisji zanieczyszczeń spotyka się z rosnącym zainteresowaniem przedsiębiorstw sektora włókienniczego. Jedną z firm inwestujących w rozwiązania proekologiczne, jest Zakład Włókienniczy „Biliński” w Konstantynowie Łódzkim. Przedsiębiorstwo jest uznanym dostawcą usług w zakresie barwienia i wykończenia tekstyliów, zarówno na rynku polskim jak i europejskim. W ramach współpracy z Wydziałem Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej realizowany jest projekt dotyczący kompleksowego

oczyszczania i zwracania do procesów technologicznych wybranych strumieni ścieków farbiarskich.

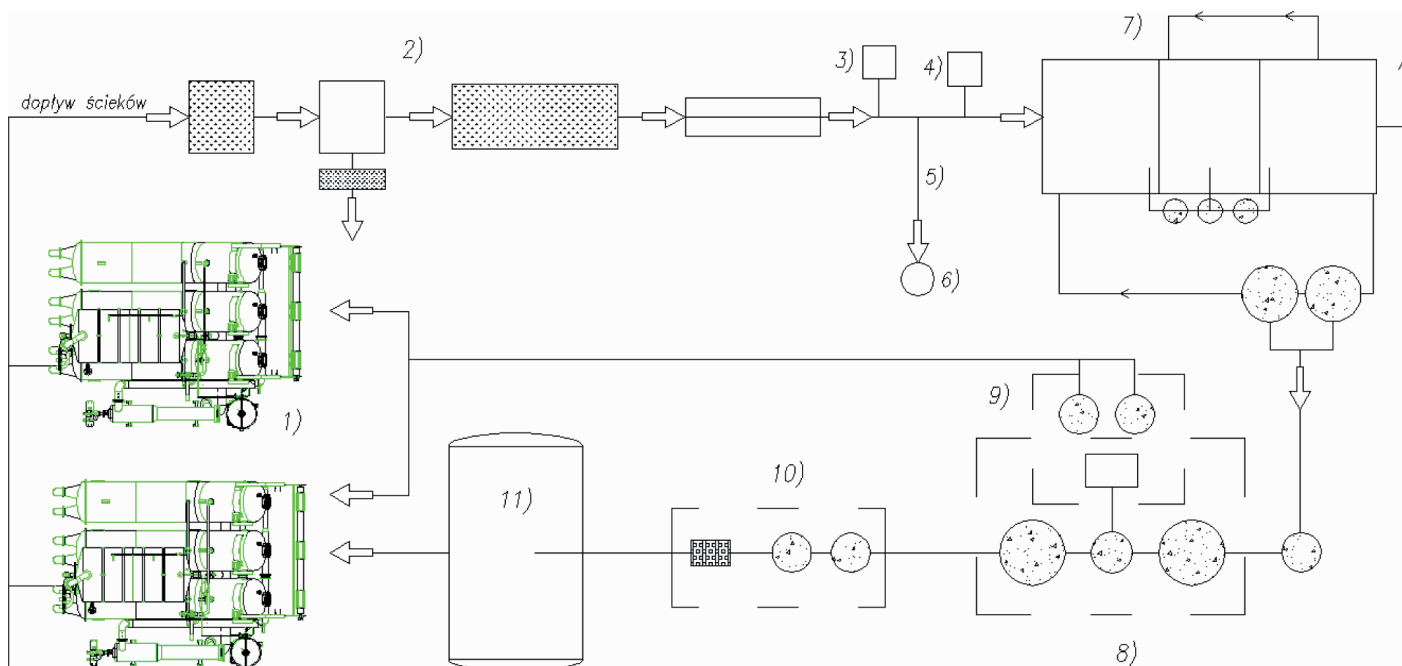
Wyniki badań

Projekt oczyszczania ścieków i zamykania obiegów wody w ZW „Biliński” realizowany jest w oparciu o wytyczne BAT (*Best Available Techniques*) – najlepszych dostępnych technik dla przemysłu włókienniczego [European Commission, 2003]. Przewiduje on scharakteryzowanie i podział ścieków na strumienie pod względem ich podatności na biodegradację, zaprojektowanie systemu oczyszczania odpowiednich strumieni ścieków, zbadanie możliwości wykorzystania oczyszczonej wody do procesów produkcyjnych. W omawianym zakładzie wyróżniono dwa główne strumienie ścieków: podatnych na oczyszczanie metodami biologicznymi oraz trudno ulegających biodegradacji, które zostały skierowane do oczyszczalni stosującej metody chemiczne. W niniejszej pracy zaprezentowano instalację chemiczno-biologicznego systemu oczyszczania strumienia ścieków podatnych na biodegradację, której ogólny schemat ideowy przedstawiono na rys. 1.

Charakterystyka ścieków

W pierwszej kolejności dokonano charakterystyki i podziału ścieków zakładowych na odpowiednie strumienie pod kątem ich podatności na biodegradację.

Pozostałości barwników, detergentów, środków pomocniczych sprawiają, że ścieki włókiennicze z farbiarni wyróżniają intensywne zabarwienie, wysoka wartość *pH* i zasolenie, przy czym często charakteryzuje je niekorzystny z punktu podatności na biodegradację stosunek BZT₅/ChZT. Dlatego też w ZW „Biliński” został wydzielony strumień ścieków kierowany do oczyszczania metodą biologiczną, w którego skład



Rys. 1. Ogólny schemat ideowy instalacji biologiczno-chemicznego systemu oczyszczania ścieków ZW „Biliński” – Linia odnowy wody I: 1 – aparaty barwiarskie firmy THIES, 2 – filtracja i wymiana ciepła, 3 – system dozowania kwasu z buforem 2 m³, 4 – system dozowania koagulantu z buforem 1 m³, 5 – awaryjny odpływ kanalizacyjny, 6 – studzienka zbiorcza, 7 – moduł biologicznego oczyszczania, 8 – generator ozonu wyposażony w 1 kolumnę reakcyjną i 2 zbiorniki buforowe po 30 m³, 9 – generator ozonu wyposażony w 2 kolumny reakcyjne połączone bezpośrednio do aparatów barwiarskich, 10 – filtry pospieszne z jonitem wysoko porowatym i systemem sterylizacji UV, 11 – jeden z dwóch zbiorników buforowych wody ciepłej 50 m³ [opracowanie własne]

wchodzą głównie wody popłuczne, natomiast wykluczone zostały ścieki z operacji prania i barwienia. Parametry charakteryzujące strumień ścieków kierowany do oczyszczalni biologiczno-chemicznej – *Linia odnowy wody I* przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Wyniki analizy ścieków ZW „Biliński” przyjęte do wyliczeń projektowych *Linii odnowy wody I*

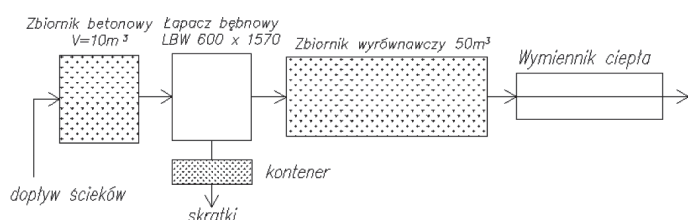
Wskaźnik	Ładunek		Stężenie	
Odczyn	-	-	pH	6,5–8,0
ChZT	kgO ₂ /dobę	290	gO ₂ /m ³	405
BZT ₅	kgO ₂ /dobę	144,4	gO ₂ /m ³	202
Zawiesina ogólna	kg/dobę	60	g/m ³	560
Azot ogólny	kgN/dobę	15,3	g/m ³	21,4
Fosfor ogólny	kgP/dobę	2,9	g/m ³	4,1
Stosunek jakościowy	Wartość zalecana		Wartość doświadczalna	
BZT ₅ /ChZT	>0,2		0,5	
BZT ₅ /N _{og}	>4		9,4	
BZT ₅ /P _{og}	>20		49,3	

Na podstawie danych z tabeli można wnioskować, że wydzielony do oczyszczania biologicznego strumień ścieków powinien umożliwiać właściwą pracę mikroorganizmów. Parametry te zostały przyjęte jako założenia projektowe oczyszczalni biologiczno-chemicznej.

Filtracja

Instalacja chemiczno-biologicznej oczyszczalni ścieków ZW „Biliński” zaprojektowana została jako system następujących po sobie etapów oczyszczania: filtracja, wymiana cieplna, adjustacja pH, koagulacja, procesy biologiczne z ultrafiltracją, ozonowanie. Oczyszczalnia wyposażona została także w system tlenowej stabilizacji osadu nadmiernego.

Ścieki farbiarskie pomimo zastosowania indywidualnych filtrów w aparatach barwiarskich zawierają dużą ilość włókien, które często powodują zapychanie się układów kanalizacyjnych i utrudniają pracę pomp. Dodatkowym problemem jest wysoka temperatura tych ścieków dochodząca do 60°C. Pierwszym etapem procesu oczyszczania w prezentowanej instalacji jest zatem filtracja mechaniczna i odzysk energii cieplnej ścieków. Schemat przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat modułu filtracji i wymiany cieplnej [opracowanie własne]

W pierwszym etapie ścieki trafiają do zbiornika wyrównawczego o pojemności 10 m³, gdzie nieregularne zrzuty są zatrzymywane i uśredniane. Następnie pompą ścieki dostarczane są do samoczyszczącego filtra siatkowego, tzw. łapacza bębnowego firmy *PF Technology Sp. z o.o.* Urządzenie to gwarantuje oddzielenie cząstek stałych o wielkości do 0,2 mm, dzięki temu uzyskuje się ok. 75% redukcję zanieczyszczeń stałych, ok. 10% redukcję zanieczyszczenia organicznego w postaci zawiesiny oraz ok. 10% redukcję zanieczyszczenia w postaci BZT₅, usunięcie tłuszczu ewentualnie piasku oraz co szczególnie ważne w przypadku farbiarni – włókien. Ilość skratek zatrzymanych na sicie w opisanym procesie filtracji wynosi ok. 20 dm³/dobę, tj. ok. 5 kg_{s.m}/dobę. Kolejną część modułu stanowi poziomy zbiornik o pojemności 60 m³, który ma za zadanie uśredniać parametry jakościowe ścieków (w module biologicznym nie został zastosowany typowy osadnik wstępny) i wyrównać temperaturę przed skierowaniem ich na wymiennik ciepła. Zbiornik pracuje w cyklu okresowego napełniania i opróżniania w celu uzyskania jak najlepszego wymieszania ścieków. Celem kolejnego urządzenia – przeciwproudowego wymiennika rurowego firmy *Thies GmbH* jest schłodzenie ścieków zebranych w zbiorniku buforowym do

temperatury poniżej 35°C i jednocześnie ogrzanie wody technologicznej używanej do obróbki tekstyliów do temperatury 40°C. Operacja ta umożliwia dostosowania temperatury ścieków do poziomu optymalnego dla procesów biologicznego oczyszczania i pozwala zaoszczędzić energię potrzebną do podgrzania wody używanej w zakładzie.

Korekta pH i koagulacja

Cechą charakterystyczną ścieków włókienniczych jest duże wahanie wartości pH od 3 do nawet 12. Neutralizacja ścieków odbywa się bezpośrednio przed koagulacją i biologicznym oczyszczaniem. Właściwa wartość pH (od 6,8 do 8,6) osiągnięta jest przez progresywne dozowanie kwasu mrówkowego pompą *Dosatron TMS-PH Viton 30,0 dm³/h* (3 bar) za pomocą elektrody *Dosatron PHGK 2*.

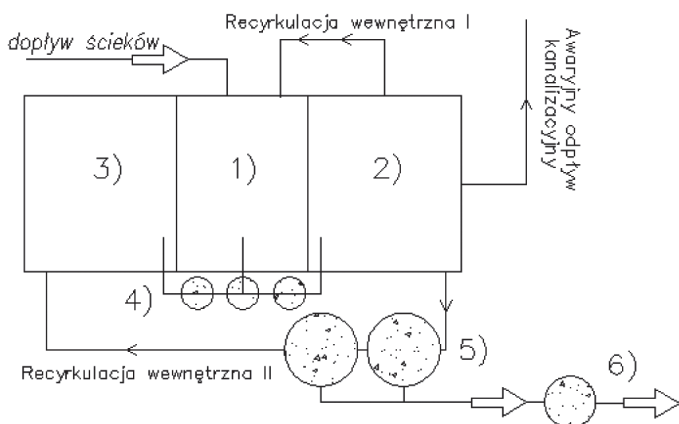
W prezentowanym systemie oczyszczania ścieków zastosowano nowatorską metodę biokoagulacji, przez wybór biodegradowalnego koagulantu. Dzięki takiemu rozwiązaniu proces koagulacji można prowadzić równocześnie z oczyszczaniem biologicznym bez konieczności wcześniejszego usuwania wytrąconego osadu, jak ma to miejsce w przypadku tradycyjnych metod koagulacji związkami mineralnymi. W oczyszczalni jako koagulantu użyto produktu handlowego *Tanfloc SG* firmy *TANAC S.A. (EKOFLOK SG)*. *Tanfloc SG* uzyskuje się z kory akacji mearnsii – drzewa występującego popularnie w Brazylii. Proces technologiczny produkcji *Tanfloc SG* jest chroniony patentem 6.478.986 B1, a sam produkt handlowy zawiera do 33% taniny, która jest związkiem zaliczanym do garbników [Beltrán-Heredia i in., 2010]. Tanina zbudowana jest z wielu cząsteczek kwasu galusowego i cząsteczek D-glukozy, łączy się z większością soli metali ciężkich i z roztworów wytrąca wiele alkaloidów [Sanchez-Martín i in., 2010]. Ze względu na przytoczone właściwości ma zdolność koagulowania ścieków włókienniczych. Zaobserwowano 90% redukcję zabarwienia badanych prób ścieków. Ponadto tanina może stanowić dodatkowe źródło węgla w procesach biologicznych. Stwierdzono także pozytywne oddziaływanie prowadzenia koagulacji taniną w komorach reaktora biologicznego na wzrost wielkości kłaczków osadu czynnego.

Moduł biologiczny

Idea działania biologicznej oczyszczalni ścieków oparta została na typowym oczyszczaniu za pomocą osadu czynnego w układzie nityfikacja – denityfikacja. Poszukując jednak rozwiązania gwarantującego lepsze efekty usuwania związków biogenych przy jednocześnie niskim stopniu recyrkulacji ścieków, zaproponowano reaktor w systemie trójstopniowym, złożony z komór: anoksydacyjnej (denityfikacji), tlenowej I (nityfikacji), i tlenowej II (nityfikacji wtórnej). Nie zastosowano natomiast komory beztlenowej z uwagi na niską zawartość związków fosforu w wyselekcjonowanych do oczyszczania biologicznego strumieniach ścieków z zakładu. Poglądowy schemat modułu biologicznego przedstawiono na rys. 3.

Procesy oczyszczania biologicznego realizowane są kolejno w komorze tlenowej I, gdzie poziom natlenienia wyznaczono eksperymentalnie na 4 mg O₂/dm³, następnie w komorze tlenowej II (1 mg O₂/dm³), skąd ścieki recyrkulowane zostają do komory anoksydacyjnej (0,2–0,3 mg O₂/dm³), gdzie zachodzą procesy denityfikacji. W celu większego usunięcia azotu oraz skrócenia czasu denityfikacji zastosowano recyrkulację wewnętrzną z komory nityfikacji wtórnej do komory denityfikacji, która ma zapewnić denityfikację azotanów (V) dopływających z podstawowej komory napowietrzania. Zadaniem ogólnym komory wtórnej nityfikacji i denityfikacji jest dodatkowa redukcja biogenów w przepływających ściekach przez co ograniczyć można stopień recyrkulacji wewnętrznej, który przewidziano na poziomie 100–150% (utrzymywany w zależności od stężenia osadu czynnego w poszczególnych komorach). Łączna objętość reaktorów wynosi $V_{cal} = 994 \text{ m}^3$, a objętość robocza $V_r = 924 \text{ m}^3$. Do komór dozowane jest 1513 Nm³ powietrza/h przez dwie dmuchawy: pierwsza *BORA typu 883D* o wydajności 1800 m³/h i druga, zabezpieczająca układ napowietrzania – *BORA typu 673E* o wydajności 1300 m³/h. Są one sterowane za pomocą przetwornicy częstotliwości *DANFOSS VLT 5032* podłączonej bezpośrednio z pływakową sondą tlenową tego samego producenta. Powietrze wprowadzane jest do komór tlenowych za pomocą rusztów napowietrzających zaprojektowanych i wykonanych przez firmę *ENVIMAC Polska Sp. z o.o.* Ponadto

komory reaktora biologicznego zaopatrzone zostały w mieszadła wysokoobrotowe o mocy 1,5 kW każde. W skład modułu biologicznego nie wchodzi osadnik wtórny. Oddzielenie osadu odbywa się za pomocą modułu filtracji membranowej, co zostało pokazane na rys. 3. Wydajność całego kompleksu oczyszczalni zależy od wydajności modułu ultrafiltracyjnego. Moduł biologiczny został zaopatrzony w instalację tlenowej stabilizacji osadu nadmiernego, co również przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Schemat modułu biologicznego oczyszczania. 1 – komora tlenowa I (nityfikacji), 2 – komora tlenowa II (nityfikacji wtórnej), 3 – komora anoksydacyjna (denityfikacji), 4 – system stabilizacji tlenowej osadu nadmiernego, 5 – 2 zbiorniki po 28 m³ z modułami ultrafiltracyjnymi o wydajności od 15 do 45 m³/h [opracowanie własne]

Moduły membranowe serii *BIO-CEL*[®] *BC100F* i *BC400* niemieckiej firmy *MicroDyn Nadir* zbudowane są z membran płytowych *UP150* o wielkości por 0,05 μm (150 kDa) wykonanych z hydrofilowego sulfonu polietylenowego i zamkniętych w kasetach z PCV [*Schwander Polska S.C.*, 2011]. Kasety z membranami pracują zanurzone bezpośrednio w ściekach zawierających osad czynny. Głównym zadaniem filtracji membranowej jest oddzielenie osadu czynnego oraz poprawa parametrów oczyszczanej wody, która zostaje odseparowana od biomasy przy pomocy niewielkiej próżni (podciśnienia). Filtracja wymuszona jest z zewnątrz do wewnątrz modułu membranowego. Permeat (ścieki oczyszczone) przepływają do odbiornika. Moduł *BIO-CEL*[®] pracuje w cyklu pracy bezobsługowej, czyszczenie odbywa się poprzez okresowe uderzanie strumieniem powietrza. Po oddzieleniu osadu czynnego daje się zauważyć 84,5% redukcji ChZT, 50% redukcji azotu, i 89% redukcji OWO.

Ozonowanie

Ostatnim etapem oczyszczania jest ozonowanie. Podczyszczenie końcowe ścieków realizowane jest za pomocą przemysłowej instalacji do ozonowania niemieckiej firmy *Thies*. Łączna objętość kolumn reakcyjnych instalacji ozonowej wynosi 25 m³. Instalacja wyposażona została w generator ozonu o mocy 2,5 kg O₃/h. Ponadto urządzenie posiada system ciągłego monitorowania parametrów procesu ozonowania oraz rozkładu ozonu resztkowego. W tab. 2 przedstawiono parametry ścieków surowych z procesu barwienia poddanych działaniu ozonu o stężeniu 144 g O₃/Nm³ uwzględniając zróżnicowany czas kontaktu.

Tab. 2. Parametry ozonowanych ścieków przy różnym czasie kontaktu z O₃.

Wskaźnik	Jednostka	Czas kontaktu z O ₃ , min					
		0	5	10	15	20	25
Odczyn	pH	8,42	8,42	8,32	8,29	8,16	8,15
ChZT	mgO ₂ /dm ³	286	281	271	268	263	261
BZT ₅	mgO ₂ /dm ³	98	96	92	89	86	84
N ogólny	mgN/dm ³	17,6	17,0	16,8	16,4	16,2	16,2
P ogólny	mgP/dm ³	4,2	4,2	4,1	4,1	4,0	4,0
Barwa	Reduk. %	0	74	89	94	99	100

Stwierdzono, że wydłużanie czasu ozonowania powyżej 10 minut nie wpływa znacząco na poprawę parametrów oczyszczanych ścieków.

Oczyszczanie końcowe ścieków następuje zatem poprzez wprowadzenie ozonu o stężeniu 144gO₃/Nm³ w czasie 10 min.

Stabilizacja osadu

Stabilizacja osadu nadmiernego prowadzona jest z wykorzystaniem organizmów termofilowych o dużej zdolności szybkiego rozmnażania się i odporności na zmiany warunków. Autotroficzna termofilowa stabilizacja osadu (ATSO) prowadzona jest w trzech zbiornikach o pojemności 22 m³ każdy, wyposażonych w dyfuzory talerzykowe dostarczające powietrze. Przez odwodnienie osadu do 3–4,5% suchej masy, silne napowietrzanie i mieszanie następuje rozkład związków organicznych do niskoenergetycznych związków końcowych. Reakcje są silnie egzotermiczne i temperatura w reaktorach samorzutnie osiąga wartość 55–80°C [*Heidrich i Witkowski*, 2005]. W wyniku prowadzenia procesu ATSO następuje ustabilizowanie osadu nadmiernego, a stężenie patogenów osiąga wartości niewykrywalne.

Podsumowanie

Zastosowany w ZW „Biliński” kilkietapowy system oczyszczania chemiczno-biologicznego pozwala na stopniową redukcję zanieczyszczeń. W tab. 3 przedstawiono parametry charakteryzujące ścieki po każdym z cząstkowych etapów oczyszczania.

Tab. 3. Parametry ścieków surowych i po kolejnych etapach oczyszczania

Parametr	Jednostka	Ścieki surowe	Filtracja, koagulacja	Moduł biologiczny	Filtracja membranowa	Ozonowanie
pH (25°C)	-	9,56	8,15	8,20	8,42	8,33
Przewod.(25°C)	mS/cm	3,03	3,00	2,75	2,64	2,58
ChZT	mgO ₂ /dm ³	895	1095	250	139	129
Azot ogólny	mgN/dm ³	9,12	18,57	8,56	4,53	4,3
Fosfor ogólny	mgP/dm ³	6,09	5,89	7,58	7,13	7,03
Węgiel ogólny	mgC/dm ³	348,3	387,3	213,4	179,5	173,6
OWO	mg/dm ³	256,3	324,3	50,61	27,86	24,21

Można stwierdzić, że ogólnie uzyskano 86% redukcję ChZT, 52% redukcję azotu, 50% redukcję węgla ogólnego i 90% redukcję ogólnego węgla organicznego. Nie odnotowano natomiast redukcji fosforu.

Stopień oczyszczenia był wystarczający aby zawrócić oczyszczoną wodę do procesów technologicznych. Uzyskano pełną powtarzalność kolorystyczną wsadów farbiarskich barwionych na zawróconej wodzie. Obecnie można utrzymywać do 15% wody w obiegu zamkniętym.

Przedstawiona w niniejszej pracy chemiczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków włókienniczych pozwala więc skutecznie redukować zanieczyszczenia w miejscu ich powstawania.

LITERATURA

- Beltrán-Heredia J., Sánchez-Martín J., Gómez-Muñoz M.C., 2010. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies *Chem. Eng. J.*, **162**, 1019–1025. DOI:10.1016/j.cej.2010.07.011
- Bilińska L., Ledakowicz S., 2011. Możliwości wykorzystania technik pogłębionego utleniania – AOP do oczyszczania ścieków włókienniczych (farbiarskich) w warunkach przemysłowych. *Informator chemika kolorysty*, nr 17, 21–35
- European Commission, 2003. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) *Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry – BREF code: TXT*
- Heidrich Z., Witkowski A. 2005. *Urządzenia do oczyszczania ścieków – projektowanie, przykłady obliczeń*, Wyd. Seidel-Przywiecki, Warszawa
- Sánchez-Martín J., Beltrán-Heredia J., Solera-Hernández C., 2010. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. *J. Env. Manag.* **91**, 2051–2058. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.05.013
- Szosland J. (red.), Auerbach W. et al., 2010. *Apogeeum włókiennictwa w Polsce*, Stowarzyszenie Włókienników Polskich, Łódź
- Materiały firmy Schwander Polska S.C, 2011 – oferta handlowa dla firmy Zakład Włókienniczy „Biliński” Sp. j.