

Lucyna BILIŃSKA^{1,2}, Julita WRĘBIAK², Stanisław LEDAKOWICZ¹

e-mail: l.bilinska@farbiarniabilinski.pl

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

Ozonowanie jako etap technologii oczyszczania ścieków włókienniczych

Wstęp

Jedną z najbardziej uzasadnionych ekonomicznie metod oczyszczania ścieków jest zastosowanie procesów biologicznych. Istnieje wiele oniesień literaturowych o możliwości efektywnego wykorzystania tych metod również do oczyszczania ścieków przemysłu włókienniczego [Kołodziej, 1997; Perkowski J. i in., 1999; Michulka i in., 2003]. Utrudnieniem jest występowanie w tego rodzaju ściekach pozostałości detergentów, barwników, soli (głównie NaCl i Na₂SO₄) oraz alkaliów (NaOH, NaCO₃) przy dużej zmienności ich stężeń. Ścieki włókiennicze często charakteryzuje przy tym niekorzystny z punktu podatności na biodegradację stosunek BZT₅/ChZT.

Skutecznym sposobem wspomagania procesu biologicznego oczyszczania tego rodzaju ścieków może być zastosowanie metod AOP (*Advanced Oxidation Processes*) w tym ozonowania. Dzięki wysokiemu potencjałowi utleniającemu ozon i rodniki •OH generowane w tych metodach mogą rozłożyć wiele trudno-degradowalnych substancji organicznych, tj. farby, żywice, biocydy, chlorowcopochodne organiczne, oleje mineralne, barwniki, siarczki, fenole, etery, aminy i wiele innych [Zarzycki i in., 2005].

Wiele doniesień literaturowych potwierdza udane zastosowanie metod AOP oraz ozonowania do utleniania nie tylko pojedynczych barwników czy detergentów, ale też rzeczywistych ścieków włókienniczych. [Ciardelli i in., 2001; Baban i in., 2003; Al-Kdasi i in., 2004; Azbar i in. 2004; Eremektar i in., 2007; Constapel i in., 2009]. Natomiast Somensi i in. [2010] potwierdzają zwiększenie wskaźnika BZT₅/ChZT po ozonowaniu.

W tej pracy zbadano możliwość zastosowania ozonowania w celu odbarwienia i mineralizacji strumienia ścieków wysoko-obciążonego pochodzącego z ZW Biliński w Konstantynowie Łódzkim. Oceniono efekt poprawy podatności na biodegradację tych ścieków na podstawie wzrostu stosunku BZT₅/ChZT.

Badania doświadczalne

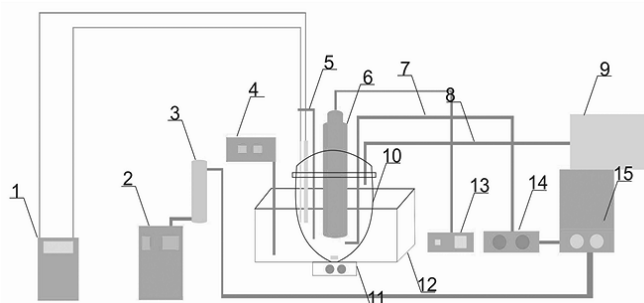
Aparatura

Proces ozonowania badanych ścieków prowadzono w szklanym reaktorze fotochemicznym o objętości 1 dm³, pracującym w sposób pół-okresowy (Rys.1). W reaktorze przewidziano możliwość montażu studni kwarcowej z lampą np. UVC (w celu prowadzenia procesów AOP). Aby zapewnić stałą temperaturę ścieków, reaktor znajdował się w klimatyzowanym pomieszczeniu i zanurzony był w zbiorniku z wodą chłodzącą. Temperaturę i pH mierzono miernikiem zewnętrznym *Elmetron CP-411*. Dodatkowo temperaturę roztworu reakcyjnego kontrolowano przy zastosowaniu czujnika temperatury *DT 34* marki *Termoprodukt* umieszczonego wewnątrz akwarium termostatującego. Homogeniczność mieszaniny reakcyjnej zapewniało mieszadło magnetyczne firmy *Wigo* typ *ES 21*.

Materiały i metody

Ozon wytwarzano z tlenu przy użyciu ozonatora firmy *Ozonek*. Tlen stosowany do wytwarzania ozonu dostarczany był z butli gazowej. Mieszaninę tlenowo-ozonową dostarczano do roztworu reakcyjnego przy pomocy dyfuzora umieszczonego centralnie na dnie reaktora. Na wlocie i wylocie z reaktora mierzono stężenie ozonu w mieszaninie gazowej za pomocą miernika ozonu firmy *BMT* typ *963 Vent*. Podczas prowadzenia procesu pobierano próbki ścieków celem wykonania oznaczeń.

Ozonowanie badanych próbek ścieków prowadzono przez 1 h. Stężenie ozonu w gazie podawanym do reaktora wynosiło C^G_{O₃} = 42,3 gO₃ m⁻³, a objętościowe natężenie przepływu Q = 1,1 · 10⁻⁵ m³s⁻¹. Podana dawka ozonu wyniosła 1,7 kg m⁻³ objętości czynnej reaktora.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego do prowadzenia ozonowania i degradacji w układzie O₃/UV (1- miernik pH i temperatury, 2- źródło tlenu, 3- osuszacz tlenu, 4- termostat, 5- miejsce pobierania prób, 6- lampa UV wraz ze studnią kwarcową, 7- przewód doprowadzający mieszaninę tlenowo-ozonową do reaktora, 8- przewód odprowadzający nadmiar ozonu z reaktora, 9- destruktor ozonu, 10- reaktor, 11- mieszadło magnetyczne, 12- akwarium termostatujące, 13- zasilacz lampy UVC, 14- miernik ozonu, 15- generator ozonu).

Oznaczenia

Analiza spektrofotometryczna – efekt usunięcia zabarwienia analizowano spektrofotometrycznie przy zastosowaniu spektrofotometru *UV-Vis Helios* firmy *Thermo*, w kuwetach kwarcowych o drodze optycznej równej 1 cm. Celem tej analizy spektrofotometrycznej było zbadanie widm absorpcji promieniowania ścieków przed i w trakcie odbarwienia.

Widmowy współczynnik absorpcji a (DFZ) – pomiar DFZ jest sposobem określenia barwy poprzez spektrofotometryczny pomiar zgodny z normą PN-EN ISO 7887:2002. Pomiary wykonuje się standardowo przy długościach fali: 436 nm, 525 nm, 620 nm oraz przy długości odpowiadającej maksimum absorbancji.

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) – oznaczenia ChZT wykonywano przy zastosowaniu standardowej metody dwuchromianowej (test LCK 514) na aparacie HACH-LANGE DR 3500 zgodnie z procedurą podaną przez producenta.

Pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT₅) – oznaczenia BZT₅ wykonywano przy zastosowaniu metody rozcieńczeń według metodyki podanej przez Hermanowicza [Hermanowicz i in., 1999].

Charakterystyka ścieków

Badania przeprowadzone zostały na rzeczywistych ściekach przemysłowych pochodzących z ZW Biliński w Konstantynowie Łódzkim. System oczyszczania ścieków w tej firmie opiera się na założeniu kierowania wydzielonych strumieni ścieków do najbardziej odpowiednich systemów oczyszczania. (zgodnie z *Dyrektywą IPPC* odnośnie stosowania BAT). Po uprzednim przeprowadzeniu badań ścieków powstających w procesach produkcyjnych wyodrębniono ich dwa główne strumienie:

- nisko-obciążone, ulegające procesom biodegradacji, kierowane do oczyszczalni chemiczno-biologicznej, a następnie zwracane do procesów produkcji,
- wysoko-obciążone, barwne, zasolone, o wysokim pH, posiadające niski i niekorzystny stosunek BZT₅/ChZT, które stanowią przedmiot niniejszych badań.

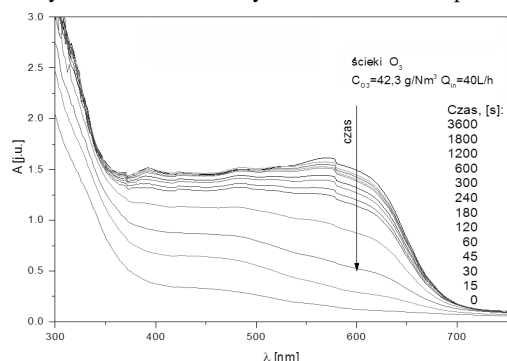
W okresach kilkudziesięciogodzinnych i dłuższych ścieki włókiennicze cechuje duża zmienność składu. W celu badania najbardziej reprezentatywnej próbki, ścieki dobowo uśredniano, a procedurę pobierania i analizę prób powtarzano trzykrotnie w odstępach tygodniowych. Charakterystyczną dużą zmiennością wskaźników zanieczyszczeń pobranych prób przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Wskaźniki charakteryzujące badane ścieki

Nr próby	pH	ChZT, [mgO ₂ ·dm ⁻³]	BZT ₅ , [mgO ₂ ·dm ⁻³]
1	10,15	1277	373
2	9,31	960	248
3	9,46	1250	243

Wyniki i dyskusja

Na rys. 2 przedstawiono widma UV/VIS zarejestrowane w czasie procesu ozonowania badanych ścieków wysokoobciążonych. Badaną próbkę ścieków charakteryzowała intensywna ciemnobrunatna początkowa barwa. Widmo charakteryzowały wysokie wartości absorbancji w całym zakresie widzialnym – bardzo szeroki pik.

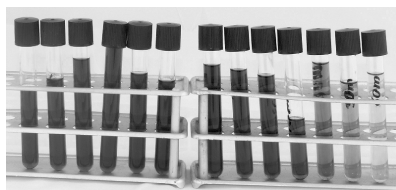


Rys. 2. Zmiana widma w czasie procesu ozonowania badanych ścieków rzeczywistych (strumień wysoko-obciążony), $Q = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $C_{O_3}^G = 42,3 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$

Obserwowano stopniowy spadek wartości absorbancji w kolejnych krokach czasowych procesu ozonowania. W początkowej fazie ozonowania odnotowano natomiast nieznaczny wzrost dla długości fali krótszych od 550 nm. Może to świadczyć o pojawieniu się nowych związków będących produktami rozkładu składników badanych ścieków. Po godzinie prowadzenia procesu nie uzyskano całkowitego spłaszczenia widma (brak całkowitego odbarwienia). W tab. 2 podano wartości współczynnika DFZ wyrażającego zmiany barwy zachodzące podczas ozonowania.

Tab. 2. Wartości barwy wyrażonej jako spektralny współczynnik absorpcji α (DFZ) oraz błąd średniokwadratowy MSE z $n = 3$ pomiarów

Czas [s]	436 nm		525 nm		620 nm	
	α [m ⁻¹]	MSE, ±%	α [m ⁻¹]	MSE, ±%	α [m ⁻¹]	MSE, ±%
0	148,32	0,85	154,72	0,54	134,27	0,46
15	149,58	0,92	154,72	0,74	132,37	0,44
30	148,74	1,06	153,27	0,69	130,81	0,53
45	147,27	0,80	151,30	0,51	128,70	0,32
60	145,90	0,75	149,85	0,56	127,12	0,37
120	141,91	0,75	144,02	0,44	120,81	0,27
180	138,29	0,63	138,93	0,39	115,20	0,29
240	134,68	0,59	133,65	0,27	109,25	0,25
300	130,84	0,53	128,31	0,28	103,73	0,25
600	113,96	0,43	104,87	0,26	79,40	0,27
1200	87,14	0,30	71,32	0,38	46,77	0,38
1800	65,55	0,70	48,01	0,68	27,14	0,55
3600	33,64	0,52	22,02	0,31	12,22	0,42



Rys. 3. Zmiany barwy zachodzące podczas procesu ozonowania ścieków rzeczywistych wysoko-obciążonych, $Q = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $C_{O_3}^G = 42,3 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$

Dla żadnej ze standardowych długości fali nie uzyskano spektralnego współczynnika zbliżonego do zera, co świadczy o niecałkowitym odbarwieniu badanych ścieków podczas eksperymentu. Po kilkunastu minutach obserwowano charakterystyczne jasnobrązowe zabarwienie cieczy – rys. 3. W tab. 3 umieszczono wyniki pomiarów wskaźników ChZT i BZT₅ dla próbek ścieków pobranych w trakcie procesu ozonowania. Przy dobrych efektach odbarwienia uzyskano niski stopień mineralizacji. Po 1 h ozonowania stwierdzono niespełna

13% ubytku ChZT i prawie 16%-ową redukcję BZT₅. Zauważono jednocześnie, iż ozonowanie nieznacznie tylko wpływa na stosunek BZT₅/ChZT. Krótkie ozonowanie (do 15 minut) poprawia tę wartość.

Tab.3. Wartości wskaźników ChZT, BZT₅, stosunku BZT₅/ChZT oraz odchylenia standardowego SD dla $n = 3$ podczas procesu ozonowania ścieków rzeczywistych wysoko-obciążonych

Czas [min]	ChZT średnie [mgO ₂ ·dm ⁻³]	SD	BZT ₅ średnie [mgO ₂ ·dm ⁻³]	SD	BZT ₅ /ChZT średnie	SD
0	1162,3	175,7	288,0	73,6	0,248	0,049
5	1129,7	155,7	292,4	83,4	0,259	0,060
15	1095,0	156,3	278,7	86,7	0,253	0,058
35	1064,3	157,5	251,0	62,1	0,236	0,041
60	1013,3	146,4	243,0	54,1	0,240	0,041

Wnioski

Przeprowadzony eksperyment potwierdził, że ozonowanie może być skutecznym sposobem oczyszczania ścieków włókienniczych. Ekonomicznie uzasadnione jest ozonowanie tylko wydzielonych kąpieli po barwieniu, gdyż w pierwszej kolejności zanieczyszczenia ulegają odbarwianiu, a mineralizacja zachodzi znacznie wolniej.

Znakomite efekty odbarwienia osiągnięto bez wyraźnego pogorszenia biodegradowalności. Krótkie ozonowanie (do 15 minut) poprawia stosunek BZT₅/ChZT, a więc zwiększa biodostępność niektórych związków dla mikroorganizmów osadu czynnego. Po 1 godzinie ozonowania uzyskano 85% redukcji barwy i 13%-ow ubytek ChZT.

W porównaniu do niezintegrowanych metod oczyszczania ścieków prognozuje się więc sumarycznie lepsze odbarwienie i oczyszczenie wysokoobciążonych ścieków włókienniczych przy zastosowaniu połączenia dwóch metod: krótkiego ozonowania i biologicznego oczyszczania.

LITERATURA

- Al-Kdasi A., Idris A., Saed K., Guan C. T., 2004. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – a review. *Global nest: the Int. J* **6**, 3, 222-230
- Azbar N., Yonar T., Kestioglu K., 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* **55**, 35–43. DOI: 1016/j.chemosphere.2003.10.046
- Baban A., Yediler A., Lienert D., Kemerdere N., Ketrup A., 2003. Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant. *Dyes Pigments* **58**, 93-98. DOI: 10.1016/S0143-7208(03)00047-0
- Ciardelli, G., Ranieri, N., 2001. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Wat. Res.*, **35**, 2, 567-572. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00286-4
- Constapel M., Schellentrager M., Marzinkowski J. M., Gab S., 2009. Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses. *Wat. Res.* **43** 733-743. DOI: 10.1016/j.watres.2008.11.006
- Eremektar G., Selcuk H., Meric S., 2007. Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater: Effect of preozonation. *Desalination* **211**, 314–320. DOI: 10.1016/j.desal.2006.02.096
- Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999. *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady, Warszawa
- Mihułka M., Sójka-Ledadowicz J., Gajdzicki B., i wps., 2003. *Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej*. Ministerstwo Środowiska, Warszawa
- Perkowski J., Przybiński J., Ledakowicz S., i wps., 1999. Ekonomiczne aspekty procesów oczyszczania ścieków włókienniczych metodami pogłębio-ego utleniania. *Przegląd WOS*, **4**, 22-28
- Somensi C. A., Simionatto E. L., Bertoli S. L., Wisniewski Jr., A., Radetski C. M., 2010. Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pretreatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater. *J Hazard. Mater.*, **175**, 235–240. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.154
- Kołodziej E., 1997. Roślinne oczyszczanie ścieków dla przemysłu włókienniczego – uwagi wstępne. *Przegląd WOS*, **12**, 34–35

Praca była finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu nr PBS2/A9/22/2013.