

Lucyna BILIŃSKA^{1,2}, Kamil BILIŃSKI², 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

Ocena efektywności procesu koagulacji ścieków włókienniczych w warunkach przemysłowych

Wstęp

Wiele doniesień literaturowych potwierdza skuteczność oczyszczania ścieków włókienniczych z zastosowaniem koagulantów wspomaganych działaniem polielektrolitów (flokulantów) [Zahrim i in., 2011; Verma i in., 2012].

System oczyszczania ścieków w ZW Biliński zgodnie z zaleceniami najlepszej dostępnej techniki BAT (*Best Available Technique*) oparty został na założeniu kierowania wydzielonych strumieni ścieków do najbardziej odpowiednich oczyszczalni. Na podstawie badań ścieków powstających w procesach produkcyjnych wyodrębniono dwa główne ich strumienie:

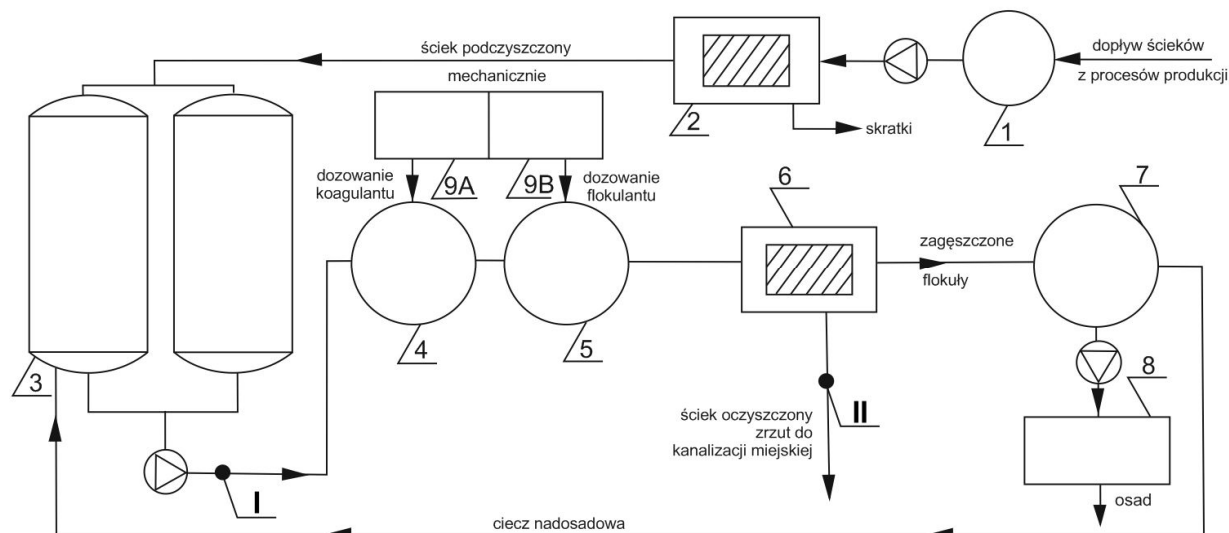
- o niskim stężeniu zanieczyszczeń: ulegające procesom biodegradacji, kierowane do oczyszczalni chemiczno-biologicznej, a następnie zwracane do procesów produkcji,
- o wysokim stężeniu zanieczyszczeń: barwne, zasolone, o wysokim *pH*, poddawane koagulacji i kierowane do miejskiej sieci kanalizacyjnej.

W niniejszej pracy przedstawiono sposób oczyszczania strumienia ścieków włókienniczych o wysokim stężeniu zanieczyszczeń pochodzącego z ZW Biliński za pomocą koagulacji i flokulacji. Oceniono efektywność tego procesu w warunkach laboratoryjnych oraz przemysłowych.

Badania doświadczalne

Materiały

Ścieki. Proces koagulacji i flokulacji przeprowadzono kilkakrotnie w warunkach laboratoryjnych oraz przemysłowych dla ścieków stanowiących strumień o wysokim stężeniu zanieczyszczeń. Do badań laboratoryjnych wykorzystano ścieki uśrednione w czasie 24 godzin. Podczas badań efektywności działania instalacji przemysłowej ścieki surowe pobierano w miejscu poboru próbek oznaczonym na rys. 1 symbolem I i każdorazowo określano ich wskaźniki. Ze względu na krótki czas zatrzymania w zbiornikach uśredniających, co powodowało ich zmienność, ścieki te były pobierane 9 razy (przez 3 dni 3 razy na dobę). Wskaźniki charakteryzujące ścieki poddane badaniom podano w tab. 1.



Rys. 1. Ogólny schemat ideowy instalacji chemicznego systemu oczyszczania ścieków w ZW Biliński 1 - studzienka zbiorcza, 2 - filtr pospieszny działający w ruchu wirowym, 3 - zbiorniki uśredniające 60 m³, 4 - komora szybkiego mieszania, 5 - komora wolnego mieszania, 6 - mikrofiltr bębnowy SCRUFILTER®, 7 - osadnik, 8 - prasa, 9A - zbiornik koagulantu, 9B - stacja przygotowania flokulantu I - miejsce poboru próbek ścieku surowego, II - miejsce poboru próbek ścieku oczyszczonego

Tab. 1. Wskaźniki charakteryzujące ścieki przed procesem koagulacji i flokulacji

Nr próby	<i>pH</i>	ChZT mgO ₂ /L	BZT ₅ mgO ₂ /L	<i>N</i> _{ogól.} mg/L	<i>P</i> _{ogól.} mg/L	Cl ⁻ mg/L
Badania laboratoryjne						
I	8,5	967	-	-	0,49	-
II	9,3	1156	-	-	-	-
III	10,2	1277	190	39,9	7,19	2021
Badania przemysłowe						
1	8,66	1185	420	67,6	6,83	1717
2	8,81	1055	411	48,4	5,99	2015
3	8,75	1045	416	47,7	5,72	1992
4	8,41	742	440	65,2	1,03	2298
5	8,6	750	410	53,9	1,15	2280
6	8,46	891	420	62,0	1,15	2377
7	9,13	983	320	93,8	3,36	1703
8	9,64	1235	320	72,9	5,08	1550
9	9,6	1260	340	71,6	4,69	1472

Ścieki o wysokim stężeniu zanieczyszczeń oczyszczone za pomocą instalacji przemysłowej kierowane były do miejskiej sieci kanalizacyjnej. W tab. 2 przedstawiono dopuszczalne wartości wskaźników wybranych zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych wprowadzanych do urządzeń kanalizacyjnych w Gminie Konstantynów Łódzki

Tab. 2. Dopuszczalne wartości wskaźników wybranych zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych wprowadzanych do urządzeń kanalizacyjnych w Gminie Konstantynów Łódzki

Temp. °C	<i>pH</i>	ChZT mgO ₂ /L	BZT ₅ mgO ₂ /L	<i>N</i> _{ogól.} mg/L	<i>P</i> _{ogól.} mg/L	Cl ⁻ mg/L
do 35,0	6,5 – 9,5	do 669	do 310	do 56	do 8,2	do 2000*

*) Przy stężeniu siarczanów do 100 mg SO₄/dm³

Koagulanty. W badaniach koagulacji zastosowano koagulanty scharakteryzowane w tab. 3: glinowe (PAX XL3, PAX XL10, PAX 18) i żelazowe (PIX 111, PIX 116). Wymienione koagulanty były wstępnie zhydrolizowane. Zastosowane flokulanty to polielektrolity: kationowe (SUPERFLOC C581, SUPERFLOC SD 2065, SUPERFLOC 2260) i anionowe (SUPERFLOC A1883 RS) z firmy Węglstal oraz polielektrolit Flopam EM 532 (anionowy) z firmy Korona.

Tab. 3. Wybrane właściwości testowanych koagulantów

Koagulanty glinowe					
Nazwa	pH	Al, %	Al ₂ O ₃ , %	Zasadowość %	Gęstość w 20°C, [kg/m ³]
PAX XL 3 polichlorek glinu	2,5±0,5	5,3±0,3	10,0±0,6	70,0±5,0	1210±40
PAX XL 10 polichlorek glinu	2,5±0,5	5,0±0,2	9,4±0,4	70,0±10	1220±20
PAX 18 polichlorek glinu	1,0±0,2	9,0±0,3	17,0±0,6	41,0±3,0	1360±10
Koagulanty żelazowe					
Nazwa	pH	Żelazo, (Fe ²⁺), %	Żelazo (Fe) ogólne, %	Chlorki (Cl-), %	Gęstość w 20 °C [kg/m ³]
PIX 111 chlorek żelaza III	poniżej 1	max 0,3	13,4±0,6	27,0±1,0	1380÷1500
PIX 116 chlorek żelaza III	poniżej 1	max 0,5	11,5±0,5	23,0±1,0	1310÷1390

Opis procesu

Proces koagulacji i flokulacji objętościowej badanego strumienia ścieków w warunkach laboratoryjnych przeprowadzony został we flokulatorze sześć stanowiskowym JLT6 firmy VELP Scientifica.

W warunkach przemysłowych natomiast oczyszczanie prowadzono w instalacji pokazanej na rys.1. Proces oczyszczania na tej instalacji przebiega następująco: ścieki przemysłowe (strumień o wysokim stężeniu zanieczyszczeń) spływają grawitacyjnie do studni kanalizacyjnej o pojemności 10 m³ – 1, skąd za pomocą pomp zatapialnych tłoczono są na obrotowy filtr cząstek stałych (sito 0,3 mm) – 2 (z kratki z procesu filtracji kolekcjonowane są w osobnym pojemniku). Przelfiltrowane ścieki, spływają grawitacyjnie do dwóch zbiorników uśredniających o obj. 60 m³ każdy, połączonych równolegle kolektorami – 3. Uśrednione ścieki tłoczono są za pomocą pompy zatapialnej do zbiorników szybkiego – 4 i wolnego – 5 mieszania połączonych szeregowo w kierunku przepływu. Do pierwszego zbiornika – 4 za pomocą pompy membranowej dozowany jest ze zbiornika podziemnego – 9A koagulant. W zbiorniku – 4 następuje mieszanie ścieków z koagulantem za pomocą mieszadła wysokoobrotowego (800 obr/min). Następnie ścieki trafiają do zbiornika – 5, gdzie ze stacji przygotowania polielektrolitu – 9B za pomocą pomp membranowych dozowany jest przygotowany z emulsji polielektrolit. W zbiorniku – 5 ścieki mieszane są mieszadłem śrubowym z prędkością 92 obr/min. Po procesie koagulacji i flokulacji ścieki spływają grawitacyjnie do mikrofiltru obrotowego SCRUFILTER® – 6. Mikrofiltr wyposażony w sito obrotowe (0,4 mm) i płaskownik w kształcie śruby Archimedesza ułożony po wewnętrznej stronie sita pozwala na oddzielenie osadu. Przelfiltrowane ścieki spływają grawitacyjnie do kolektora kanalizacji miejskiej, a częściowo zagęszczone flokuły odprowadzane są grawitacyjnie do osadnika – 7. Ciecz nadosadowa z osadnika – 7 zawracana jest grawitacyjnie do zbiorników uśredniających – 3, natomiast zagęszczony osad przepompowywany zostaje do prasy osadu – 8. Ciecz po odwodnieniu osadu zawracana jest do zbiorników uśredniających – 3, natomiast odwodniony osad kolekcjonowany jest w kontenerze po czym przekazywany zostaje do utylizacji.

Oznaczenia

Oznaczenia azotu ogólnego, fosforu ogólnego, chlorków, ChZT i BZT₅ wykonywano przy zastosowaniu testów kuwetowych HACH-LANGE. Odczyn pH oznaczano za pomocą wielofunkcyjnego aparatu pomiarowy firmy ELMETRON CX-461. Objętościowy indeks osadu wyznaczano według metodyki podanej przez Hermanowicza i in. [1999]. Barwę mierzono spektrofotometrycznie w kuwetach kwarcowych (d = 10 mm) w zakresie 300÷750 nm za pomocą spektrofotometru Helios firmy Thermo.

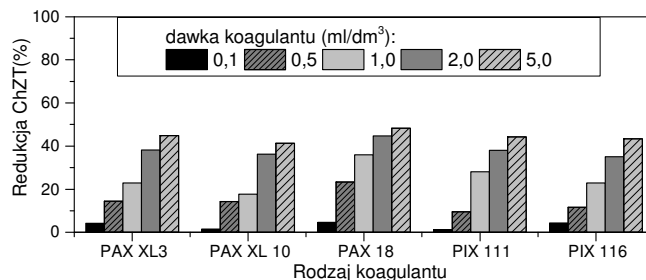
Wyniki i dyskusja

Badania laboratoryjne miały na celu sprawdzenie efektywności procesu oczyszczania badanych ścieków przy użyciu koagulantów i flokulantów różnego typu. Wynikiem tych badań był dobór odpow-

wiedniej pary środków oraz ich dawek. W przypadku badań przemysłowych sprawdzano efektywność oczyszczania w warunkach rzeczywistych dla wybranych wcześniej środków.

Badania laboratoryjne

Proces koagulacji objętościowej prowadzono w dwóch etapach: mieszanie szybkie (przez 1 minutę) i wolne (przez 15 minut). Następnie próbki poddawano procesowi sedymentacji przez czas 30 minut w lejach Imhoffa. Proces ten powtarzano kolejno dla każdego koagulantu. Podczas eksperymentu wykorzystano ścieki I (Tab. 1.). Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Wyniki badań procesu koagulacji w zależności dawki i rodzaju koagulantu – redukcja wskaźnika ChZT (%)

Największa efektywność procesu koagulacji została zauważona podczas stosowania koagulantu glinowego – PAX 18. Dla tego koagulantu stwierdzono 23 % redukcję ChZT stosując dawkę koagulantu 0,5 ml/dm³ oraz 45% i 48% redukcję ChZT przy dawce 2 i 5 ml/dm³. Zastosowanie 2,5 razy większej dawki nie przyniosło proporcjonalnie większego efektu. Dla PAX 18 stwierdzono również najlepsze warunki sedymentacji osadu (najkrótszy czas osiadania zawiesin spośród badanych). Ponadto dla prób zawierających PAX 18 tworzyły się widoczne kłaczkosady, natomiast w przypadku pozostałych koagulantów drobnoziarniste aglomeraty. Po zastosowaniu dawki 5 ml/dm³ powstający osad nie wykazywał zdolności do sedymentacji w przypadku wszystkich badanych prób.

Ze względu na dużą zmienność wskaźników charakteryzujących ścieki przemysłowe włókiennicze proces koagulacji z zastosowaniem PAX 18 powtórzono dla ścieków II (wskaźniki tych ścieków zawarto w tab. 1.). Wyniki tego eksperymentu przedstawiono w tab. 4.

Tab. 4. Wyniki badań procesu koagulacji w zależności od dawki koagulantu PAX 18

Dawka koagulantu	pH	Obj. indeks osadu, cm ³ /g	ChZT mgO ₂ /dm ³	Redukcja ChZT (%)
0,5	8,88	9,7	1062	8,13
1,0	8,08	25,9	924	20,07
2,0	7,20	46,5	681	41,09
5,0	4,86	68,8	624	46,02
8,0	3,34	flotacja	861	25,52

Otrzymano wyniki korespondujące z wynikami poprzedniej próby. Po zastosowaniu dawki 2 ml/dm³ PAX 18 struktura osadu wyróżniała się z dużymi, regularnymi kłaczkami. Przy tej dawce pH próbki wynosiło 7,2 i znajdowało się w przedziale, w którym Al(OH)₃, obecny w PAX, wykazuje najmniejszą rozpuszczalność. W związku z tym więcej cząstek zanieczyszczeń mogło zostać zaadsorbowanych na wodorotlenku. Dodatkowo dla tej wartości pH wodorotlenek glinu jest obdarzony ładunkiem dodatnim w przeciwieństwie do większości zanieczyszczeń znajdujących się w ściekach włókienniczych, co mogło poprawić efekt koagulacji [Kowal i Świdorska-Bróz, 2007]. Po zastosowaniu dawek wyższych niż 2 ml/dm³ PAX 18 zaobserwowano gwałtowny spadek pH. Spadek zasadowości może powodować obniżenie efektywności procesu koagulacji [Lotomski i Szpindor, 1999; Zahrim i in., 2011]. Dla dawki koagulantu 5 ml/dm³ zaobserwowano ograniczoną zdolność do sedymentacji, a dla 8 – flotowanie osadu.

W celu poprawienia zdolności sedymentacyjnych osadu po koagulacyjnym zastosowano flokulację. W tym celu kolejno dodawano wytypowane do badań polielektrolity, które dozowano powoli, prowadząc wolne mieszanie (15 obr/min). Potem obroty zostały chwilowo zwiększone do 120 obr/min. Po czym prowadzono proces flokulacji trwający 15 minut (mieszanie wolne). Następnie próby podda-

wano procesowi sedymentacji przez czas 30 minut w lejach *Imhoffa*. W tab. 5. przedstawiono wyniki wybranych badań (dla dawki 20 ml/dm³ roztworu polielektrolitu o stężeniu 0,5% - dobrane eksperymentalnie na podstawie wcześniejszych badań), które przeprowadzono dla ścieków III (scharakteryzowane w tab.1.).

Tab. 5. Wyniki badań procesu koagulacji i flokulacji w zależności rodzaju polielektrolitu

Wskaźnik	Polielektrolit					
	PAX 18	<i>Superfloc</i> C 581	<i>Superfloc</i> A1883 R	<i>Superfloc</i> SD 2065	<i>Superfloc</i> 2260	<i>Flopam</i> EM 532
pH	7,5	7,1	7,2	7,2	7,1	7,1
ChZT mgO ₂ /dm ³	671	744	721	725	750	732
BZT mgO ₂ /dm ³	190	220	190	300	210	150
N _{ogół.} mg/dm ³	39,3	39,7	39,1	39,2	39,9	30,9
P _{ogół.} mg/dm ³	1,11	1,16	1,19	1,16	1,3	1,3
Cl ⁻ mg/dm ³	2276	2321	2287	2341	2409	2305
I _o cm ³ /g	87,2	84,3	60,24	75,9	60,8	63,3

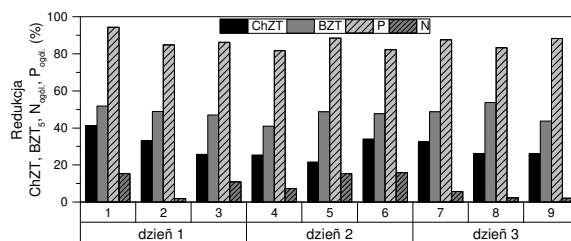
Najbardziej efektywne okazały się dwa polielektrolity zastosowane w procesie flokulacji poprzedzonej koagulacją. Były to *Superfloc A1883 R* i *Flopam EM 532* (anionowe). Ich zastosowanie pozwoliło uzyskać duże kłaczkowate osady – osad dobrze sedymentował. W badanym przypadku użycie flokulantów anionowych spowodowało uzyskanie najniższego objętościowego indeksu osadu. Flokuly po procesie koagulacji powinny charakteryzować się neutralnym ładunkiem bywa jednak, iż ładunek ten jest lekko dodatni lub lekko ujemny. Zjawisko uzależnione jest od rodzaju ścieków i warunków koagulacji. *Bolto i Gregory* [2007] również otrzymali dobre wyniki procesu koagulacji-flokulacji dla ścieków włókienniczych używając anionowego polielektrolitu [Zahrim i in., 2011]. Jednocześnie zaobserwowano mniejszy wzrost ChZT i stężenia chlorków po zastosowaniu polielektrolitów anionowych niż kationowych (porównując do stanu po koagulacji). Dodatkowo zauważono ponad 90% redukcji fosforu ogólnego dla wszystkich badanych próbek (nastąpiło strącenie związków fosforu – podobne wyniki uzyskano także w innych pracach [Przywara, 2011]). Dla wszystkich badanych polielektrolitów odnotowano niewielką zmianę pH po procesie flokulacji. Nie wykazano także znaczącego wpływu flokulacji na wskaźnik BZT₅ (inne prace wskazują na niską biodegradowalność polielektrolitów [Zahrim i in., 2011]).

Jednocześnie dla wszystkich badanych flokulantów udało się osiągnąć bardzo wysoki poziom redukcji zabarwienia wynoszący ponad 90%. Poziom redukcji zabarwienia jest lepszy lub porównywalny z tym odnotowywanym w literaturze [Golob i in., 2005; Riera-Torres i in., 2010; Zahrim i in., 2011; Verma i in., 2012]

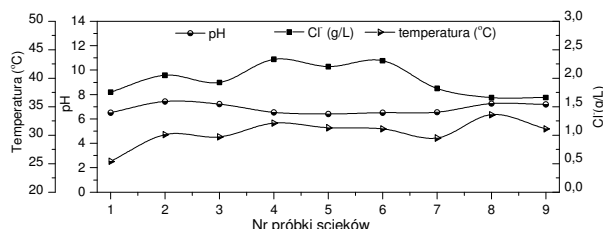
Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych do zastosowania przemysłowego wybrano koagulant PAX 18 i polielektrolit *Flopam EM 532*. Przy wyborze pod uwagę wzięto ocenioną powyżej efektywność działania tych środków, jak i ich cenę.

Badania przemysłowe

Ze względu na dużą zmienność charakteryzującą ścieki przemysłu włókienniczego badania przemysłowe prowadzono w ciągu trzech dni. Próbkę ścieków przed i po procesie koagulacji-flokulacji pobierano w stałych odstępach czasu. Zastosowano dawki koagulantu i flokulantu dobrane podczas badań laboratoryjnych. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rys. 3. W trakcie trzech dni pracy podczyszczalni ścieków włókienniczych (oczyszczającej strumień ścieków o wysokim stężeniu zanieczyszczeń) zauważono niezmiennie wysoki stopień usunięcia fosforu ogólnego – ponad 90%. Uzyskano sięgający nawet 15% stopień usunięcia azotu ogólnego. Nie we wszystkich przypadkach udało się osiągnąć wartość ChZT poniżej 669 mg/L. Jednak stopień redukcji tego wskaźnika był znaczący i wynosił: 30-40%. Poziom redukcji BZT₅ był bliski 50%. Wyniki te są porównywalne z osiągniętymi w skali laboratoryjnej (dla redukcji ChZT lepsze) i korespondują z danymi dostępnymi w literaturze [Golob i in., 2005; Zahrim i in., 2011]. Na rys. 4. pokazano natomiast pozostałe wskaźniki ścieków oczyszczonych charakteryzujące pracę podczyszczalni.



Rys. 3. Wyniki badań przemysłowych: redukcja wskaźnika ChZT, BZT, azotu i fosforu ogólnego [%]



Rys. 4. Wskaźniki oczyszczonych ścieków przemysłowych: pH, temperatura, stężenie chlorków

Na podstawie wyników pomiarów można stwierdzić, iż temperatura oczyszczonych ścieków nie przekroczyła 35°C, wartość pH wahała się od 6,5 do 7,5, zawartość chlorków natomiast wynosiła od 1750 do 2400 mg/L. Ponadto podobnie jak podczas badań laboratoryjnych osiągnięto wysoki stopień redukcji barwy wynoszący około 90%.

Wnioski

Analiza wyników badań przeprowadzonych w skali laboratoryjnej pozwoliła stwierdzić zadowalającą efektywność procesu koagulacji i flokulacji badanych próbek ścieków z ZW Biliński. Efektywność oceniano głównie na podstawie redukcji wskaźnika ChZT, fosforu ogólnego oraz zdolności do powstawania kłaczków i sedymentacji osadu. Wybrano koagulant i flokulant, które zostały zastosowane w instalacji przemysłowej. Użycie wybranych środków w warunkach rzeczywistych dało pozytywne rezultaty potwierdzające słuszność wyników otrzymanych w skali laboratoryjnej. Udało się oczyścić ścieki tak, aby spełniały warunki określone do zrzutu do miejskiej sieci kanalizacyjnej. Jednakże odnotowano niewielkie chwilowe przekroczenia zawartości chlorków i ChZT w oczyszczonych ściekach. Wadą badanej metody jest niewątpliwie wprowadzanie dodatkowego ładunku soli do ścieków. Dodatkowy problem związany ze stosowaniem tej metody oczyszczania stanowi konieczność zagospodarowania powstającego osadu.

LITERATURA

- Golob V., Vinderb A., Simonic M., 2005. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments*, **67**, 93-97. DOI: 10.1016/j.dyepig.2004.11.003
- Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999. *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady, Warszawa
- Kowal A. L., Świdorska-Bróz M., 2007. *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. PWN, Warszawa
- Łotomski J., Szpindor A., 1999. *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Arkady, Warszawa
- Przywara L., 2011. Ocena skuteczności zastosowania soli żelaza w oczyszczaniu ścieków przemysłowych. *Nauka Przyr. Technol.* **5**, 4, #60
- Riera-Torres M., Gutiérrez-Bouzán C., Crespi M., 2010. Combination of coagulation-flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents. *Desalination*, **252**, 53-59 DOI: 10.1016/j.desal.2009.11.002
- Verma A. K., Dash R. R., Bhunia P., 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewater. *J. Env. Manag.* **93**, 154-168. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.09.012
- Zahrim A.Y., Tizaou C. i , Hilal N., 2011. Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review. *Desalination* **266**, 1-16, DOI: 10.1016/j.desal.2010.08.012

Badania realizowano w ramach grantu ICBTOS finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju na podstawie umowy PB2/A9/22/2013.