

Katarzyna Majewska-Nowak

## USUWANIE BARWNIKÓW ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Ścieki przemysłowe stanowią jedno z najgroźniejszych źródeł zanieczyszczenia naturalnego środowiska wodnego. Szybki rozwój produkcji przemysłowej, często bardzo wodochłonnej, przyczynił się bezpośrednio do zanieczyszczenia, a w wielu wypadkach nawet do skażenia wód powierzchniowych. Ochrona tych wód jest już obecnie koniecznością, przy czym do najpilniejszych zadań w tej dziedzinie należy zaliczyć drastyczne ograniczenie zrzutów nieoczyszczonych ścieków przemysłowych do odbiorników, a także kompleksowe oczyszczanie tych ścieków oraz zamykanie obiegów wodnych w zakładach produkcyjnych.

Do grupy ścieków przemysłowych, sprawiających dotychczas duże kłopoty w procesach oczyszczania, należą ścieki zawierające trudno rozkładalne barwniki. Ze względu na ujemny wpływ barwników na odbiornik wodny, a także z uwagi na psychologiczne znaczenie zanieczyszczenia wód barwnikami, konieczne jest odbarwienie tych ścieków przed odprowadzeniem do rzek, jezior lub stawów. Trudności w wypracowaniu jednocześnie ekonomicznej, efektywnej i prostej metody usuwania barwników spowodowane są szybkimi zmianami w technologii produkcji i wykorzystywaniu w procesie technologicznym różnych barwników. Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków nie powodują całkowitego usunięcia barwy. Celowe zatem wydaje się opracowanie bardziej efektywnych metod oczyszczania tych ścieków, które umożliwiłyby nie tylko zmniejszenie ładunku odprowadzanych zanieczyszczeń, ale również odzysk wody i surowców, wykorzystywanych w procesach technologicznych. Możliwości takie stwarzają ciśnieniowe procesy membranowe, pozwalające na oddzielenie substancji rozpuszczonych w wodzie, w oparciu o selektywne działanie membran półprzepuszczalnych. Zastosowanie ultra- i hiperfiltracji do oczyszczania niektórych rodzajów ścieków może pozwolić na recyrkulację i powtórne użycie nie tylko oczyszczonej wody, ale również zateżonego koncentratu.

### Źródła barwników w ściekach przemysłowych

Barwnikami nazywamy takie związki barwne, które przy odpowiednim zetknięciu z różnymi substancjami, jak włókna naturalne i sztuczne, papier, tworzywa sztuczne i inne materiały,

wiążą się z nimi w sposób trwały, nadając im odpowiednie zabarwienie. Barwniki, oprócz zdolności trwałego barwienia, muszą być odporne na działanie światła słonecznego, wody i innych czynników, wynikających z użytkowania barwionych wyrobów.

Barwniki organiczne są zbudowane z pochodnych aromatycznych benzenu, naftalenu, antracenu i związków heterocyklicznych, które dysponują ruchliwymi, luźno związanymi z cząsteczką, elektronami  $\pi$ . Barwa tych związków jest związana z obecnością w cząsteczce barwnika podstawników zwanych chromoforami (grupy karbonylowe, nitrozowe, nitrowe, azowe) i auksochromami (grupy aminowe, hydroksylo-we, sulfonowe, karboksylowe). Cząsteczki barwników zawierają również inne podstawniki nadające im specjalne własności, jak rozpuszczalność w wodzie, poprawę trwałości, rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i mineralnych. Obecnie istnieje około 3500 marek handlowych barwników, odpowiadających ponad 6000 indywidualnych związków chemicznych. Stosuje się dwa zasadnicze sposoby klasyfikacji barwników. Jeden z nich polega na ich usystematyzowaniu według ich budowy chemicznej (barwniki azowe, nitrozowe, antrachinowe, indygooidowe itp.). Taka klasyfikacja jest mało użyteczna dla tych, którzy stosują barwniki, gdyż w tej samej grupie umieszczone są barwniki różniące się własnościami i przeznaczeniem. Bardziej przydatna jest klasyfikacja techniczna, uwzględniająca rozpuszczalności i chemiczne właściwości barwników (tabela 1).

Tabela 1

KLASYFIKACJA TECHNICZNA BARWNIKÓW ORGANICZNYCH		
Klasa barwników	Charakter chemiczny barwników	Rodzaj barwionego surowca
Kwasowe	rozpuszczalne w wodzie sole kwasów organicznych	welna, włókna białkowe i poliamidowe
Zasadowe	rozpuszczalne w wodzie sole zasad organicznych	włókna białkowe, poliamidowe, octanowe, poliestrowe
Zaprawowe	rozpuszczalne w wodzie, tworzą kompleksy z metalami	włókna celulozowe i białkowe
Bezpośrednie	rozpuszczalne w wodzie sole organicznych kwasów sulfonowych	bawelna, len, welna, jedwab naturalny, skóra
Reaktywne	rozpuszczalne w wodzie sole organicznych kwasów i zasad	włókna celulozowe białkowe
Kadziowe	nierozpuszczalne w wodzie	włókna celulozowe
Siarkowe	nierozpuszczalne w wodzie	włókna celulozowe
Zawieszinowe	nierozpuszczalne w wodzie	włókna octanowe i syntetyczne

Dr inż. K. Majewska-Nowak: Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Ścieki przemysłowe, oprócz istotnych organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń, często zawierają barwniki — związki trudno biodegradowalne i w znacznym stopniu pogarszające barwę ścieków. Podstawowym źródłem barwników w ściekach przemysłowych są następujące zakłady: wytwórnie barwników organicznych, zakłady przemysłu włókienniczego, fabryki papieru i zakłady przemysłu skórzanego. Ścieki zawierające barwniki w mniejszych ilościach, pochodzą również z fabryk tworzyw sztucznych, z zakładów przemysłu spożywczego, tłuszczowego, naftowego, poligraficznego, kosmetycznego, fotograficznego.

W skład ścieków z wytwórni barwników organicznych, oprócz pozostałości surowców i półproduktów (benzen, anilina, nitrozwiazki pierścieniowe), kwasów (siarkowy, azotowy) i innych substancji chemicznych wykorzystywanych w procesie produkcyjnym, wchodzi również pozostałości gotowych produktów, czyli barwników. Zawartość barwników w ściekach jest mała (na granicy stężenia technicznego), mimo to właśnie zabarwienie jest charakterystycznym wskaźnikiem tych ścieków. Silne zabarwienie może być dla laika oznaką dużego zanieczyszczenia nawet wtedy, gdy ilość barwnika jest nieznaczna. Niektóre barwniki anilino-we jeszcze przy stężeniu około 0,04 g/m<sup>3</sup> są wyraźnie dostrzegalne. W tabeli 2 przedstawiono charakterystykę ścieków z zakładu produkcji barwników organicznych.

Tabela 2  
SKŁAD ŚCIEKÓW Z ZAKŁADU PRODUKUJĄCEGO BARWNIKI [1]

Wskaźnik	Rodzaj produkowanego barwnika			
	oranż kwasowy	barde lakowe BLC	barwniki azowe	fiolet kwasowy 2R
pH	8,8	4,7	2,6	0,8
Utlenialność gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	8375	780	1630	460
ChZT, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	83735	2269	19410	5200
Siarczany, gSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup>	1877	16527	5921	249595
Chlorki, gCl <sup>-</sup> /m <sup>3</sup>	153500	17750	20500	1300
Kwasowość, val/m <sup>3</sup>	—	110	65	4900
Sucha pozostałość, g/m <sup>3</sup>	393600	49400	377800	291400

Przyjmuje się, że średni stopień wyczerpania barwników w procesie barwienia wynosi od 60 do 80%. W zakładach przemysłu bawełnianego ilości stosowanych barwników wynoszą od 1 do 120 gramów na kilogram surowca, a zużycie wody waha się średnio od 30 do 55 dm<sup>3</sup> na kilogram surowca [3]. W procesie drukowania stosowane barwniki mają postać gęstej pasty, którą nanosi się na tkaninę w maszynach drukarskich. Powstające ścieki mają skład podobny do ścieków z farbiarni. Charakterystykę ścieków ogólnych pochodzących z zakładów przemysłu wełnianego i bawełnianego przedstawiono w tabeli 4.

Ścieki z fabryki papieru, oprócz cieczy bielających, wypełniaczy, substancji służących do preparowania papieru, zawierają barwniki organiczne, głównie anilino-we i siarkowe. Ścieki zawierające barwniki powstają w procesie ob-

Tabela 3  
CHARAKTERYSTYKA ŚCIEKÓW WŁÓKIENNICZYCH POCODZĄCYCH Z PROCESÓW FARBOWANIA [2]

Surowiec	Bawelna	Wełna	Poliester	Bawelna	Poliester	Sztuczny jedwab
Klasa barwnika	Kadziowy	Kwasowy	Zawieszinowy	Reaktywny	Zasadowy	Bezpośredni
Wskaźniki:						
pH	11,8	4,0	10,2	9,1	5,0	6,6
OWO, gC <sub>org</sub> /m <sup>3</sup>	265,0	210,0	360,0	230,0	1120,0	140,0
BZT, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	291,0	135,0	198,0	102,0	1470,0	15,0
Chlorki, gCl <sup>-</sup> /m <sup>3</sup>	190,0	33,0	1680,0	57,0	17,0	61,0
Zawiesziny, g/m <sup>3</sup>	41,0	9,0	76,0	9,0	4,0	26,0
Ciała rozpuszczone, g/m <sup>3</sup>	3915	1086,0	1700,0	691,0	1360,0	2669,0

Duże ilości silnie zabarwionych ścieków powstają w zakładach przemysłu włókienniczego. W zakładach przemysłu wełnianego ścieki pochodzące z barwienia surowca i drukowania tkanin stanowią około 30% ilości ścieków ogólnozakładowych. Ścieki z farbiarni składają się z zużytych kąpielii z farbowania, utrwalania, prania i płukania. Ścieki te zawierają pozostałości stosowanych barwników w postaci roztworu rzeczywistego lub w postaci koloidalnej oraz pozostałości dodawanych związków chemicznych (kwasy organiczne i nieorganiczne, alkalia, środki utleniające, redukujące, zwilżające, detergenty i sole). Skład i stężenie ścieków pochodzących z procesów farbowania (tabela 3) zależy od rodzaju stosowanego barwnika, metody barwienia (w kadzi lub w barwiarce pasmowej), rodzaju włókna lub tkaniny, a także od ilości barwników pozostających w zużytych kąpielach (niektóre kąpiele stosuje się prawie do całkowitego wyczerpania barwników).

Tabela 4  
CHARAKTERYSTYKA ŚCIEKÓW OGÓLNYCH Z ZAKŁADÓW PRZEMYSŁU WEŁNIANEGO I BAWELNIANEGO [1, 4]

Wskaźnik	Przemysł wełniany	Przemysł bawełniany
pH	6,8	10,8
BZT, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	46,0	—
ChZT, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	303,0	360,0
Utlenialność, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	—	308,0
OWO, gC <sub>org</sub> /m <sup>3</sup>	73,0	—
Sucha pozostałość, g/m <sup>3</sup>	935,0	1191,0
Ciała rozpuszczone, g/m <sup>3</sup>	55,0	—
Straty przy prażeniu, g/m <sup>3</sup>	180,0	470,0

róbki, polegającym na dodawaniu wypełniaczy i barwników do wybielonego celulozowego materiału. Ścieki z zakładów futrzarskich i garbarni zawierają barwniki pochodzące z procesu garbowania i płukania surowca. Stanowią one od 17 do 32,5% ogólnej ilości ścieków wytwarzanych przez te zakłady.

## Wpływ barwników na środowisko wodne

Odprowadzanie ścieków zawierających barwniki do odbiornika wodnego powoduje mniej lub bardziej zauważalną zmianę barwy wody. Ścieki z wytwórni barwników pogarszają cechy wizualne wód odbiornika i zwracają uwagę obserwatora. Silne zabarwienie wód odbiornika ogranicza znacznie możliwość wykorzystania ich w gospodarstwach domowych i do celów przemysłowych. Barwa wody spowodowana odprowadzeniem do odbiornika ścieków z farbiarni i drukarni tkanin znacznie ogranicza przepuszczalność światła (a zatem asymilację roślin wodnych) oraz obniża zdolność samooczyszczania się wód.

Większość barwników wpływa szkodliwie na ryby (pośrednio lub bezpośrednio). Działanie pośrednie polega na zabarwieniu wody oraz pogorszeniu warunków życia dla ryb i planktonu pokarmowego przez zmianę nasświetlenia, a także na zmianie składu wody, do którego mikroorganizmy nie mogą się przystosować. Działanie bezpośrednie polega na trujących właściwościach wielu barwników. Graniczne stężenia toksycznego działania barwników na ryby wynoszą przykładowo: błękit Victoria — 10 g/m<sup>3</sup>, fiolet metylowy 6B — 10 g/m<sup>3</sup>, barwniki indygooidowe — około 20 g/m<sup>3</sup> [1]. Pewne barwniki anilinowe, występujące w wodzie nawet w małych stężeniach, mogą się akumulować w organizmach ryb i zabarwiać ich mięso. Znacznie bardziej szkodliwe są barwniki w stosunku do planktonu pokarmowego ryb. Niektóre barwniki (np. błękit metylowy, czerń węglowa BT, zieleń diamentowa B) działają śmiertelnie na glony już przy stężeniu od 0,1 do 1 g/m<sup>3</sup>.

### Oczyszczanie ścieków zawierających barwniki

Duża różnorodność stosowanych technologii produkcji jest przyczyną braku jednolitego podejścia do rozwiązania problemu oczyszczania ścieków, zawierających barwniki. Ogólnie można wyróżnić cztery podstawowe kierunki działania:

- stosowanie metod chemicznych
- stosowanie metod fizycznych
- stosowanie metod biologicznych
- stosowanie kombinacji powyższych metod.

#### Metody konwencjonalne

Do najczęściej wykorzystywanych procesów konwencjonalnych należą: chemiczne strącanie, osad czynny, chlorowanie, ozonowanie i adsorpcja na węglu aktywnym.

Chemiczne strącanie przeprowadza się solami żelaza lub glinu, ewentualnie w połączeniu z wapnem. Stosowane dawki koagulantów zależą od rodzaju ścieków i ich odczynu. Zwykle wahają się one od 300 do 5000 g/m<sup>3</sup>. Ujemnymi cechami tej metody są znaczne ilości osadów (stanowią one około 5% ilości oczyszczonych ścieków) i wzrost zasolenia. Pseudorozpuszczo-

ne barwniki adsorbują się na wytworzonych kłaczkach, natomiast barwniki rozpuszczone w procesie kłaczkowania nie są adsorbowane. Zastosowanie koagulacji za pomocą siarczanu glinu i wapna do usuwania barwników ze ścieków nie daje efektów, gdy występują w nich barwniki bezpośrednie i kadziowe; obserwuje się natomiast korzystny wpływ polielektrolitów kationowych, gdy ścieki zawierają barwniki dyspersyjne. Koagulacja ścieków z wytwórni barwników za pomocą chlorku żelazowego przy pH = 6,5 pozwala na zmniejszenie ChZT ścieków o 51,4% i absorpcji w zakresie promieniowania widzialnego o 67,5%. Zastosowanie osadu czynnego w połączeniu z koagulacją zwiększa efektywność oczyszczania: zmniejszenie ChZT wynosi 75,4%, a absorpcji — 74,9% [5]. Koagulacja ścieków farbiarskich wapnem (dawka 4500 g CaO/m<sup>3</sup>) powoduje zmniejszenie ChZT ścieków o 62%, a barwy o 81,5%. W wyniku koagulacji siarczanem glinu (dawka 600 g/m<sup>3</sup>) tych samych ścieków uzyskuje się zmniejszenie ChZT o 44%, a barwy o 62,8%. Wprowadzenie osadu czynnego po koagulacji powoduje zmniejszenie ChZT o 80% i barwy o 87%, w przypadku koagulacji siarczanem glinu oraz zmniejszenie ChZT o 86% i barwy o 85%, dla koagulacji wapnem [6]. Ostatnio procesy koagulacji zostały skomplikowane na skutek stosowania w przemyśle włókienniczym coraz większej ilości syntetycznych detergentów, obniżających napięcie powierzchniowe wody, a tym samym obniżających efekt procesu koagulacji.

Oczyszczanie biologiczne można stosować przy założeniu, że trucizny i substancje szkodliwe dla biocenozy są zawarte w ściekach tylko w ilościach nie wpływających niekorzystnie na prowadzony proces. Z badań wykonanych nad oczyszczaniem ścieków z farbiarni tkanin lnianych wynika, że wszystkie badane kąpiele farbiarskie są toksyczne. Zaleca się wyrównywanie składu i ilości ścieków oraz wstępne ich oczyszczanie. Wadą biologicznego oczyszczania jest niestabilność w zakresie usuwania barwy, przy czym efekty oczyszczania zależą głównie od stosowanych kąpeli farbiarskich. Na ogół w procesie osadu czynnego efekt usuwania barwy wynosi poniżej 20% [7]. Potwierdzają to pomiary spektroskopowe w zakresie widzialnym promieniowania i w ultrafiolecie. Otrzymane widma wskazują na brak jakichkolwiek zmian w strukturze cząsteczek badanych barwników, natomiast wykorzystanie sorpcyjnych właściwości osadu czynnego pozwala na zwiększenie efektywności odbarwiania. Dla ścieków zawierających barwniki bezpośrednie i reaktywne, uzyskano (przy stężeniu osadu czynnego od 5600 do 7500 g/m<sup>3</sup> i czasie przetrzymania 2—2,5 godziny) zmniejszenie barwy o 65—80% i ChZT o 30—50% [8]. Stwierdzono, że skuteczne odbarwianie ogranicza się do 4 godzin napowietrzania, a po tym czasie zostają wyczerpane zdolności sorpcyjne kłaczków osadu.

Chlorowanie może być skuteczne tylko w odniesieniu do pewnych grup barwników, które chlor niszczy. Zastosowanie chloru wymaga każdorazowo doświadczeń w celu ustalenia nie-

zbędnej dawki i czasu reakcji. Przy oczyszczaniu ścieków pochodzących z fabryki dywanów, jest wymagana dawka chloru 30—50 g Cl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Po procesie chlorowania jest konieczna neutralizacja ścieków, najczęściej dwusiarczaniem sodu. Chlorowanie kąpeli farbiarskich, zawierających barwniki bezpośrednie jest nieskuteczne, natomiast prawie całkowite odbarwienie występuje, gdy w ściekach obecne są barwniki kwasowe i reaktywne [9].

Ostatnio coraz częściej wykorzystuje się również ozonowanie do usuwania barwy ścieków. Ozon reaguje energicznie z nienasyconymi związkami organicznymi, powodując całkowite lub częściowe utlenienie cząstek barwników. Ozonowanie barwników azowych prowadzi do przekształcania ich w postać biologicznie rozkładalną. Badania wykazały, że ozonowanie wstępnie oczyszczonych ścieków farbiarskich powoduje zmniejszenie barwy ścieków o 75—96% [10].

Często wykorzystuje się do odbarwiania ścieków adsorpcję na węglu aktywnym. Zastosowanie węgla aktywnego jest na ogół niewłaściwe ze względu na to, że jego zdolność do wchłaniania barwników rozpuszczonych w wodzie jest za mała. Barwniki bezpośrednie nie są w ogóle adsorbowane na węglu aktywnym. Dużo lepsze efekty uzyskuje się stosując koagulację wapnem lub siarczanem glinu, a następnie adsorpcję na węglu aktywnym. W takim procesie zmniejszenie zawartości węgla organicznego w ściekach wynosi od 55 do 66% [6].

Opracowano również szereg metod usuwania konkretnych grup barwników:

- barwniki anionowe mogą być usuwane w 95—100%, przy pomocy wodnego roztworu polimeru kationowego lub amfoterycznego;
- barwniki kationowe lub anionowe (lub ich mieszaninę) usuwa się kontaktując je z aktywnym węglem drzewnym i odpowiednio przygotowanym nośnikiem, którym może być syntetyczny polimer niejonowy, materiał celulozowy lub nieorganiczny wypełniacz i środek zawierający azot amonowy;
- barwniki zawierające grupy —SO<sub>3</sub>H i —COOH usuwa się, stosując filtrację przez materiał celulozowy, impregnowany zasadowymi polimerami (np. żywicami aminowymi) i solami zawierającymi metale wielowartościowe (FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>);
- barwniki zawieszinowe skutecznie usuwa się za pomocą aktywowanej krzemionki i pylistego węgla aktywnego.

Przedstawione powyżej dane wskazują, że problem oczyszczania ścieków zawierających barwniki nie został jeszcze całkowicie rozwiązany.

### Metody membranowe

Ze względu na rozliczne wady konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków farbiarskich ostatnio coraz częściej stosuje się w tym celu ciśnieniowe procesy membranowe (ultrafiltracja i odwrócona osmoza), które umożliwiają odzysk czystej wody i związków rozpuszczonych w ściekach (np. barwników) oraz ponowne ich

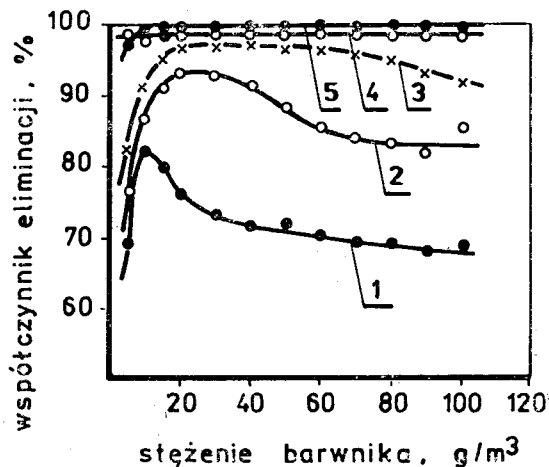
wykorzystanie w procesach technologicznych. Laboratoryjne badania możliwości wykorzystania procesu ultrafiltracji do wydzielenia barwników azowych z roztworów wodnych z zastosowaniem membran z octanu celulozy o średnim promieniu porów 9,8 nm wykazały, że współczynnik eliminacji jest tym większy, im większa jest liczba grup azowych w cząsteczce barwnika, a przy jednakowej liczbie tych grup — im większa jest masa cząsteczkowa barwnika [11] (tabela 5).

Tabela 5  
WŁAŚCIWOŚCI SEPARACYJNE MEMBRAN Z OCTANU CELULOZY  
W STOSUNKU DO BARWNIKÓW AZOWYCH

Barwnik	Masa cząsteczkowa barwnika	Współczynnik eliminacji, %*	
		Temperatura roztworu barwnika, K	
		343	293
Czerwień chromowa C (monoazowy)	416,3	60,5	69,8
Błękit kwasowy 2R (monoazowy)	695,6	75,6	78,0
Czerwień chromowa O (disazowy)	594,5	91,3	95,5
Czerwień kwasowa 2Z (disazowy)	883,0	97,5	98,2
Czerwień bezpośrednia (trisazowy)	781,7	99,8	99,8

\* Pomiar wykonano przy ciśnieniu 0,5 MPa dla roztworów barwników o stężeniu 100 g/m<sup>3</sup>.

Zaobserwowano również, że eliminacja zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury roztworu barwnika, co tłumaczy się mniejszą zdolnością barwników do agregacji w podwyższonych temperaturach. Badania właściwości separacyjnych membran w zależności od stężenia barwników w roztworze wodnym wykazały, że współczynnik eliminacji początkowo rośnie, a następnie albo jest stały (rys. 1 krzywe 4,5) albo maleje (rys. 1 krzywe 1, 2, 3).



Rys. 1 Zależność współczynnika eliminacji od stężenia roztworu barwnika dla barwników azowych (1 — czerwień chromowa, 2 — błękit kwasowy, 3 — czerwień chromowa, 4 — czerwień kwasowa, 5 — czerwień bezpośrednia. Ciśnienie — 0,5 MPa, temperatura roztworu barwnika — 293 K)

Zjawisko to można wytłumaczyć w oparciu o sorpcyjno-kapilarną hipotezę przepływu, zgodnie z którą na powierzchni membrany tworzy

**CHARAKTERYSTYKA MODUŁÓW MEMBRANOWYCH  
ZASTOSOWANYCH W INSTALACJI PILOTOWEJ W LA FRANCE [4]**

Charakterystyka	Rodzaj modułu membranowego		
	U.O.P. Roga 4100	Westinghouse 4-291	Du Pont B-9 (7725)
<b>DANE OGÓLNE:</b>			
konfiguracja	spiralna	rurowa	włókna kapilarne
materiał membranowy	octan celulozy	octan celulozy	poliamid
powierzchnia, m <sup>2</sup>	17,6	0,83	162
<b>PARAMETRY PRACY:</b>			
ciśnienie, MPa	2,6	1,95	2,3
temperatura, K	288—298	285—308	285—385
pH	5,8—7,2	5,2—8,0	6,2—8,3
czas pracy, h	605	10,59	810
przepływ objętościowy, m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d	0,624	0,432	0,096
<b>WSPÓŁCZYNNIKI ELIMINACJI, %:</b>			
przewodnictwo właściwe	95	87	92
ChZT	96	71,7	96,7
barwa	99,3	99,7	99,2

się warstewka czystego rozpuszczalnika. Przy małych stężeniach barwnika w roztworze warstwa wody jest silnie związana z powierzchnią membrany i dyfuzyjne przenikanie cząsteczek barwnika jest małe, w porównaniu z kapilarnym przepływem wody pod wpływem gradientu ciśnienia (dotyczy to przypadku, gdy wymiary cząsteczek barwników są porównywalne lub mniejsze od wymiarów porów membrany). Zwiększenie stężenia barwników powoduje zmniejszenie grubości warstwy wody przy powierzchni membrany i zwiększenie ilości porów dostępnych dla przenikania cząsteczek barwników. W przypadku, gdy rozmiary cząsteczek barwników są dużo większe od wymiarów porów, barwniki te są prawie całkowicie zatrzymywane przez membranę (rys. 1 krzywe 4, 5).

Zastosowanie poliakrylonitrylowych włókien kapilarnych do wydzielania barwników z roztworów wodnych metodą ultrafiltracji również wykazało, że współczynnik eliminacji barwników zależy od ich masy cząsteczkowej i liczby grup azowych w cząsteczce barwnika [12]. Uzyskano następujące wartości współczynników eliminacji: dla oranżu bezpośredniego (m. cz. 712) od 96 do 99%, dla brunatu bezpośredniego (m. cz. 584) od 90 do 98%, dla zieleni kwasowej (m. cz. 578) od 50 do 90%. Przepuszczalność włókien w stosunku do roztworów barwników o stężeniu 500—1000 g/m<sup>3</sup> wynosiła przy ciśnieniu 0,1 MPa od 0,17 do 0,27 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d. Zaobserwowano również, że zwiększenie stężenia barwnika powyżej 500 g/m<sup>3</sup> powoduje najpierw zmniejszenie, a następnie zwiększenie stopnia eliminacji (przy stężeniu rzędu kilku tysięcy g/m<sup>3</sup>) co wskazuje, że przy bardzo dużych stężeniach zdolność barwników do agregacji wyraźnie się zwiększa.

Ciśnieniowe procesy membranowe stwarzają możliwości tworzenia zamkniętych obiegów wody, przede wszystkim w zakładach przemysłu włókienniczego. Zastosowanie ultra- i hiperfiltracji do oczyszczania niektórych rodzajów ścieków włókienniczych może pozwolić na recyrkulację i powtórne użycie nie tylko oczyszczonej wody (gorącej lub zimnej), ale również zateżonego koncentratu. Intensywne badania w tej dziedzinie prowadzone są głównie w Stanach Zjednoczonych, a także w Polsce [13—15].

Schemat instalacji pilotowej do ultrafiltracyjnego oczyszczania i recyrkulacji ścieków farbiarskich, pochodzących z procesów barwienia, płukania i prania przedstawiono na rys. 2.

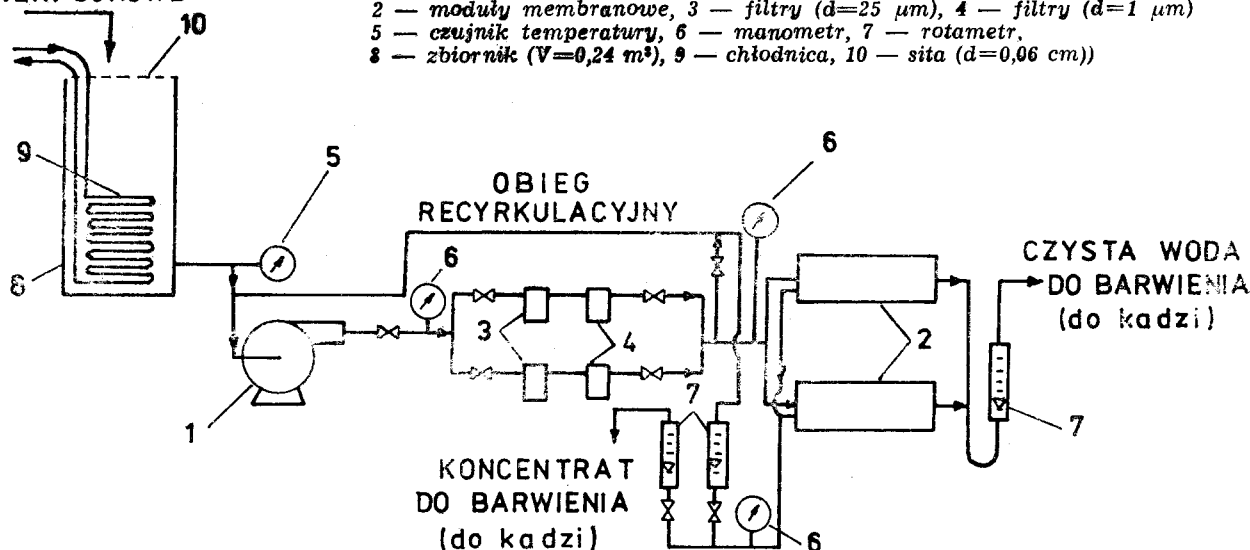
Instalacja ta została wybudowana na terenie zakładu włókienniczego w La France w Południowej Karolinie. Zakład ten produkuje 20 tysięcy metrów tkanin (bawełna, sztuczny jedwab) i zużywa około 9 tys. m<sup>3</sup> wody dziennie. Główne barwniki wykorzystywane do barwienia to barwniki metalokompleksowe, bezpośrednio, kwasowe i zawieszinowe. Charakterystykę i efekty pracy zastosowanych modułów membranowych przedstawiono w tabeli 6. Badania amerykańskie wykazały możliwość odzysku 75—90% wody zużywanej przez zakład i 10—20% stosowanych barwników, jak również możliwość ponownego zastosowania uzys-

kanych koncentratów w procesach barwienia, a czystej wody do płukania lub prania. Podobna instalacja pilotowa do hiperfiltracyjnego oczyszczania ścieków farbiarskich została wybudowana w Clemson [2]. Zastosowanie membran dynamicznie formowanych o przepuszczalności 0,28 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d przy ciśnieniu 5,5 MPa pozwoliło na zmniejszenie barwy ścieków o 99%, przewodnictwa — o 75%, substancji rozpuszczonych — o 80%, OWO — o 90% i ChZT — o 92%.

Najnowsze badania amerykańskie prowadzone w skali technicznej (w oparciu o wyniki testów w instalacji pilotowej La France) wykazały możliwość odzysku 88—96% wody zużywanej podczas prania i płukania, 75% stosowanych środków pomocniczych i 67% zużywanych barwników. Instalację hiperfiltracyjną z membranami dynamicznie formowanymi zastosowano do oczyszczania ścieków, pochodzących z procesów barwienia bawełny, włókien poliestrowych i poliakrylowych barwnikami bezpośrednio, zawieszinowymi, kadziowymi, zasadami i reaktywnymi. Przepuszczalność membran przy ciśnieniu 8,5 MPa wynosiła 1,75 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d. Uzyskano zmniejszenie barwy ścieków o 95—97%, przy czym temperatura oczyszczanych ścieków dochodziła do 358 K.

W Polsce prowadzone są obecnie prace nad oczyszczaniem stężonych ścieków popłucznych z procesu barwienia przy użyciu modułów spiralnych z poliamidu. Wybudowana hiperfiltracyjna instalacja pilotowa umożliwiła zateżnienie ścieków pochodzących z barwienia barwnikami siarkowymi, reaktywnymi i kadziowymi do około 10—20% objętości początkowej przy ciśnieniach 3 i 7 MPa [13]. Uzyskano zmniejszenie barwy ścieków o prawie 100%, obniżenie przewodnictwa o 87,5—93,5% i OWO o 95—95% (dla ścieków pochodzących z barwienia barwnikami reaktywnymi). Próbnym wybarwieniem z wykorzystaniem koncentratów po ich wzmocnieniu barwnikami i środkami pomocniczymi wypadły pozytywnie, w przypadku oczyszczania ścieków pochodzących z barwienia barwnikami siarkowymi i reaktywnymi.

## ŚCIEKI SUROWE



Rys. 2 Schemat pilotowej instalacji ultrafiltracyjnej [4] (1 — pompa, 2 — moduły membranowe, 3 — filtry ( $d=25 \mu\text{m}$ ), 4 — filtry ( $d=1 \mu\text{m}$ ), 5 — czujnik temperatury, 6 — manometr, 7 — rotametr, 8 — zbiornik ( $V=0,24 \text{ m}^3$ ), 9 — chłodnica, 10 — sita ( $d=0,06 \text{ cm}$ ))

## Podsumowanie

Przedstawione rozwiązania pozwalają na stwierdzenie, że zastosowanie ciśnieniowych procesów membranowych (ultra- i hiperfiltracji) do oczyszczania ścieków zawierających barwniki jest efektywniejsze od metod klasycznych. Procesy membranowe pozwalają w zasadzie na całkowite usunięcie barwy tych ścieków, a także stwarzają możliwość zamykania obiegów wody w niektórych wydziałach zakładów włókienniczych, co daje następujące korzyści:

- zmniejszenie ilości ścieków odprowadzanych z zakładu,
- zmniejszenie zużycia wody w procesie produkcji,
- zmniejszenie zużycia barwników i środków pomocniczych, a więc obniżenie kosztów produkcji,
- możliwość odzysku ciepłej wody, a więc zmniejszenie zużycia energii,
- obniżenie ładunku zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych z zakładu, a zwłaszcza obniżenie stężenia barwników trudno usuwalnych metodami konwencjonalnymi.

Oczyszczanie ścieków przemysłowych zawierających barwniki, jest problemem bardzo aktualnym, a jego szybkie rozwiązanie jest konieczne dla poprawy stanu czystości naszych wód powierzchniowych.

## LITERATURA

1. B. KOZIÓROWSKI: Oczyszczanie ścieków przemysłowych. WNT, Warszawa 1980.
2. A. M. EL-NASHAR: Energy and water conservation through recycle of dyeing wastewater using dynamic Zr(IV) — PAA membranes. *Desalination*, No. 33, 1980.
3. G. R. GROVES, C. A. BUCKLEY, R. H. TURNBULL: Closed looped recycle systems for textile effluents. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 51(3), 1979.

4. A. M. EL-NASHAR: The desalting and recycling of wastewater from textile dyeing operations using reverse osmosis. *Desalination*, No. 20, 1977.
5. H. SHIRAZI, Y. MAEDA, A. MINADEH: Treatability of dyeing wastewater by a combined chemical coagulation and activated sludge process. *J. Ferment. Technol.*, 55 (3), 1976.
6. M. L. SHELLEY, C. W. RANDALL, P. H. KING: Evaluation of chemical-biological and chemical-physical treatment for textile dyeing and finishing waste. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 48 (4), 1976.
7. D. G. HULTON, F. L. ROBERTACCIO: Use of powdered activated carbon for textile wastewater pollution control. EPA Report, EPA-600/2-79-104, Symp. Proc. Text. Ind. Technol., 1979.
8. M. LEBIEDOWSKI, J. PRZYBIŃSKI: Wykorzystanie sorpcyjnych właściwości osadu czynnego do oczyszczania ścieków barwiarskich. *Przelg. Włók.*, 34 (1), 1980.
9. W. S. PERKINS, I. F. JUDKINS, W. D. PERRY: Renovation of dyebath water by chlorination or ozonation. *Text. Chem. Color*, 12 (8), 1980.
10. O. KOSAREWICZ, M. KOSMAŁA, I. SUSCHKA: Dyeing waste water treatment by ozonation, chlorination and bromination methods. *Environ. Prot. Eng.*, 4 (4), 1978.
11. L. Y. KUKUSHKINA, E. V. MIGALATI, A. NIKIFOROF: Ultrafiltracyjnoje wydelenije krasitelej is wodnych rastvorov. *Zh. Prikl. Chim.*, 50 (8), 1977.
12. J. ZUK, M. RUCKA, J. RAK: Dye recovery by low pressure ultrafiltration. *Proc. 3rd Intern. Conf. Physicochem. Methods for Water and Wastewater Treatment*, Lublin, 1981.
13. J. KROKOWSKI, P. KUŁAKOWSKI, J. KURBIEL: Zastosowanie odwróconej osmozy do odzysku wody i barwników ze ścieków włókienniczych. *Mat. III Międzynarodowej Sesji Nauk. „Wysokoefektywne metody oczyszczania ścieków”*, Kraków 1981.
14. K. MAJEWSKA-NOWAK, J. WIŚNIEWSKI, T. WINNICKI: Przydatność różnych typów polisulfonowych modułów membranowych do ultrafiltracyjnego odbarwiania cieczy. *Mat. Konf. „Wysokoefektywne metody oczyszczania ścieków i odnowa wody”*, Kraków 1985.
15. K. MAJEWSKA-NOWAK: Ultrafiltracyjne odbarwianie ścieków przez membrany polisulfonowe. *Rozprawa doktorska*, Wrocław 1982.

## K. Majewska-Nowak

**DYE REMOVAL FROM INDUSTRIAL WASTEWATER**  
Organic dyes occurring in industrial wastewater are classified. Their properties and influence on the aquatic environment are described. A critical account of treatment methods for industrial effluents containing organic dyes is given. Among the various phy-

sico-chemical and biological methods, membrane processes (ultra- and hyperfiltration) were found to be the most advantageous for the decolorization of wastewater. Membrane processes not only enable recovery of water or some of the dissolved compounds (e. g. dyes), but they allow their reuse in technological processes as well.