

BADANIA TECHNOLOGICZNE NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH Z ZAKŁADÓW WŁÓKIENNICZYCH

Różnorodność składu i szeroki zakres stężeń poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach z zakładów włókienniczych są przyczyną trudności przy ich oczyszczaniu. Najbardziej kłopotliwymi do wyeliminowania zanieczyszczeniami są stosowane w produkcji barwniki i detergenty. Do oczyszczania tych ścieków zastosowano metody fizykochemiczne. Odbarwienie ścieków uzyskiwano przez chemiczne strącenie barwników chlorkiem wapnia, a eliminację detergentów w procesie adsorpcji przez wytrącający się osad chemiczny. Końcowe oczyszczanie ścieków prowadzono przez koagulację zanieczyszczeń siarczanem żelazawym z dodatkiem flokulanta krajowego Rokrysol WF-3.

W wyniku procesów technologicznych, prowadzonych w zakładach włókienniczych (pranie, bielenie, farbowanie) powstają ścieki przemysłowe, z których najtrudniejszymi do usunięcia zanieczyszczeniami jest barwa i detergenty. Inne specyficzne zanieczyszczenia jak tłuszcze, woski, środki bielące, dekstryny, krochmal, kazeina, tanina, składają się na poważne obciążenie ścieków i powodują trudności przy ich oczyszczaniu.

Dotychczas wyróżnia się dwa zasadnicze kierunki oczyszczania ścieków przemysłu włókienniczego. Pierwszy z nich opiera się na metodach biologicznych i polega na oczyszczaniu ścieków przemysłowych oddzielnie lub łącznie ze ściekami bytowo-gospodarskimi. Drugi natomiast opiera się na metodach fizykochemicznych i stosowany bywa na ogół tylko do wydzielonych ścieków przemysłowych. Możliwa jest także kombinacja obydwu tych metod [2]. Oczyszczanie metodami biologicznymi ścieków włókienniczych wspólnie ze ściekami bytowo-gospodarskimi uchodzi powszechnie za rozwiązanie najkorzystniejsze pod względem ekonomicznym i znajduje wielu zwolenników. Jednakże poważnym mankamentem tych metod jest stosunkowo niski efekt redukcji barwy i detergentów.

Spowodowane to jest tym, że zanieczyszczenia te, a przede wszystkim niektóre detergenty są wyjątkowo odporne na biodegradację i zakłócają w poważny sposób pracę oczyszczalni biologicznych. Wpływają one ujemnie na stan fizjologiczny i strukturę osadu czynnego, powodują powstawanie nadmiernej ilości piany w komorach napowietrzania oraz hamują opadanie zawieszin w osadnikach [7]. Tym samym problem usuwania barwy i detergentów ze ścieków włókienniczych wysuwa się na plan pierwszy i wpływa na modyfikację procesu oczyszczania. Modyfikacja polega na prowadzeniu dwu lub wielostopniowego procesu oczyszczania

ścieków włókienniczych. Najpierw usuwa się barwę i detergenty metodami fizykochemicznymi, do których zalicza się strącanie wapnem, sorpcję na węglu aktywowanym lub na żywych jonowymiennych, a także na sorbentach syntetycznych, utlenianie chemiczne (ozonem) lub elektrochemiczne [1, 2, 3, 6, 7]. Następnie — w zależności od warunków lokalnych — ścieki mogą być z dobrym skutkiem oczyszczane dalej metodami biologicznymi lub fizykochemicznymi.

Cel, metodyka i zakres badań

Celem badań było opracowanie technologii oczyszczania ścieków przemysłowych z zakładów włókienniczych, ze szczególnym zwróceniem uwagi na usunięcie barwy i detergentów.

Do oczyszczania badanych ścieków zastosowano metody fizykochemiczne, pozwalające na uzyskanie wysokiego stopnia redukcji poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń. Nie prowadzono oczyszczania ścieków metodami biologicznymi, ponieważ nie zapewniają one wystarczającego efektu usunięcia barwy i detergentów [1, 6]. Badaniom poddano wydzielone ścieki przemysłowe przed zmieszaniem ich z innymi grupami ścieków, których oczyszczanie nie przedstawia większych trudności (ścieki bytowo-gospodarskie, wody deszczowe, wody pochłoniczne itp.). Aby próby ścieków poddawane oczyszczaniu były reprezentatywnymi, badania wykonywano na uśrednionych próbach ścieków surowych, pobieranych przez całą dobę z częstotliwością co 1 godzinę. Z informacji uzyskanych w Dziale Głównego Technologa badanego zakładu wynikało, że produkcja w czasie pobierania prób przebiegała bez zakłóceń i wielkością była zbliżona do średniodobowej. Łącznie przeprowadzono 9 serii badawczych z odrębnym dla każdego doświadczenia poborem prób.

Oczyszczanie badanych ścieków prowadzono dwustopniowo. Pierwszy stopień obejmował usunięcie barwy i detergentów, drugi eliminację pozostałych zanieczyszczeń. Odbarwienie badanych ścieków uzyskiwano przez chemiczne strącenie barwników chlorkiem wapnia, który dozowano jako 50% roztwór wodny. Stosowano czas szybkiego mieszania (120—150 obr./min) 3 minuty, czas wolnego mieszania (12—15 obr./min) 15 minut. Wstępną ocenę efektywności odbarwienia ścieków przy założonej dawce chlorku wapnia określano wizualnie. Próby wykazujące najlepsze efekty odbarwienia poddawano po 1-godzinnej sedymentacji analizie fizykochemicznej. Oprócz cieczy osadowej, analizowano również osad chemiczny, który wykazywał dobre właściwości adsorbowania detergentów. Dzięki tym właściwościom w stosunkowo prosty sposób podczas jednej operacji uzyskano w badanych ściekach wysoką redukcję, zarówno barwy jak i detergentów.

Drugi stopień oczyszczania obejmował eliminację pozostałych zanieczyszczeń przez ich koagulację siarczanem żelazawym z dodatkiem flokulantu krajowego Rokrysol WF-3. Koagulację przeprowadzano po uprzednim oddzieleniu osadu chemicznego (wytrącone barwniki), stosując ten sam czas szybkiego i wolnego mieszania jak przy usuwaniu barwników. Siarczan żelazawy i Rokrysol WF-3 dozowano do ścieków jako roztwory wodne o odpowiednim stężeniu (1% i 0,1%). Flokulant dodawano po 1-minutowym okresie działania uprzednio dodanego koagulantu podstawowego. Wstępną ocenę efektywności koagulacji, przy założonych dawkach koagulantu i flokulantu, określano: stopniem opalizacji próby i zmętnieniem, szybkością kłaczkowania i flokulacji oraz charakterem osadu. Próby wykazujące najlepsze efekty koagulacji poddawano po 1-godzinnej sedymentacji dalszej analizie fizykochemicznej.

W ściekach surowych i w ściekach oczyszczonych oznaczano: barwę, przezroczystość, odczyn pH, utlenialność, ChZT, chlorki, detergenty (sumarycznie: anionowe, niejonowe i kationowe), zawiesiny ogólne, wapń, sód, żelazo [4]. W związku z występującymi bardzo wysokimi natężeniami barwy i różnymi jej kolorami, barwę ścieków oznaczano wizualnie (opisowo), ponieważ ogólnie stosowany sposób oznaczania barwy [4] był tutaj nieprzydatny.

Charakterystyka osadów chemicznych (wytrącone barwniki) i osadów pokoagulacyjnych (z końcowego oczyszczania ścieków włókienniczych) oraz wyniki badań nad przeróbką i unieszkodliwianiem tych osadów podane będą w oddzielnej publikacji.

Omówienie wyników badań

Charakterystyka ścieków surowych

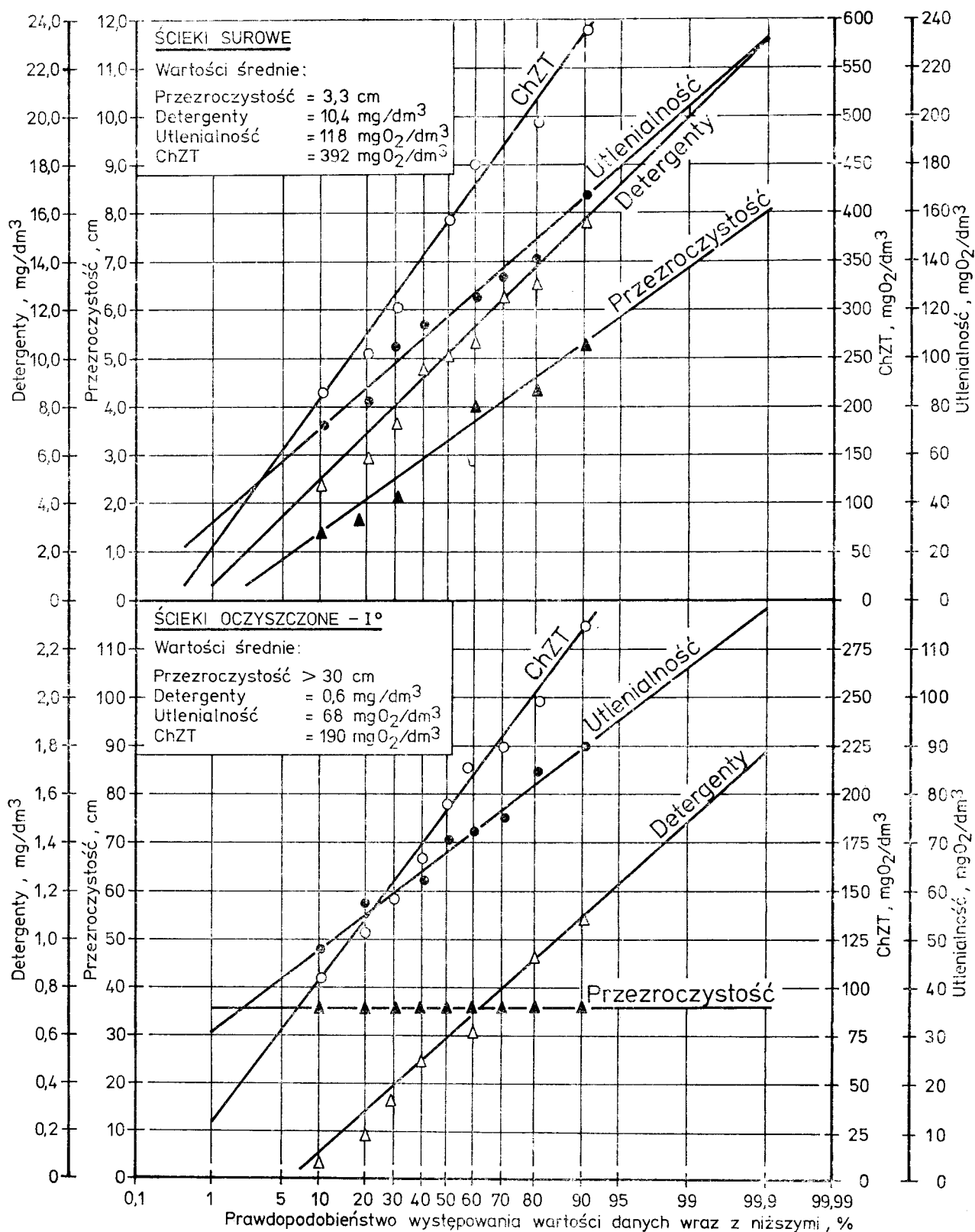
Ścieki surowe charakteryzowały się intensywną barwą zmieniającą się od niebieskiej do ciemno-granatowej i wynikającą stąd minimalną przezroczystością, wynoszącą od 1,4 do 5,3 cm. Na skutek prowadzenia procesów technologicznych

w środowisku alkalicznym, odczyn pH ścieków surowych wzrastał. Stosunkowo wysokie wartości liczbowe wskaźników tlenowych spowodowane były znajdującą się w ściankach znaczną ilością barwników i innych związków organicznych. Wysoka zawartość sodu wynikała m.in. ze stosowania do barwienia rozpuszczalnych barwników z kationem sodowym. Zawartość detergentów wahała się w granicach 5,2—16,2 mg/dm³. Stężenie chlorków (80-130 mg Cl/dm³), wapnia (5,0—7,5 mg Ca/dm³) i żelaza ogólnego (0,2—0,44 mg Fe/dm³) było stosunkowo niskie jak dla ścieków przemysłowych i wynikało z faktu stosowania w procesach technologicznych wody uzdatnionej (tab. 1).

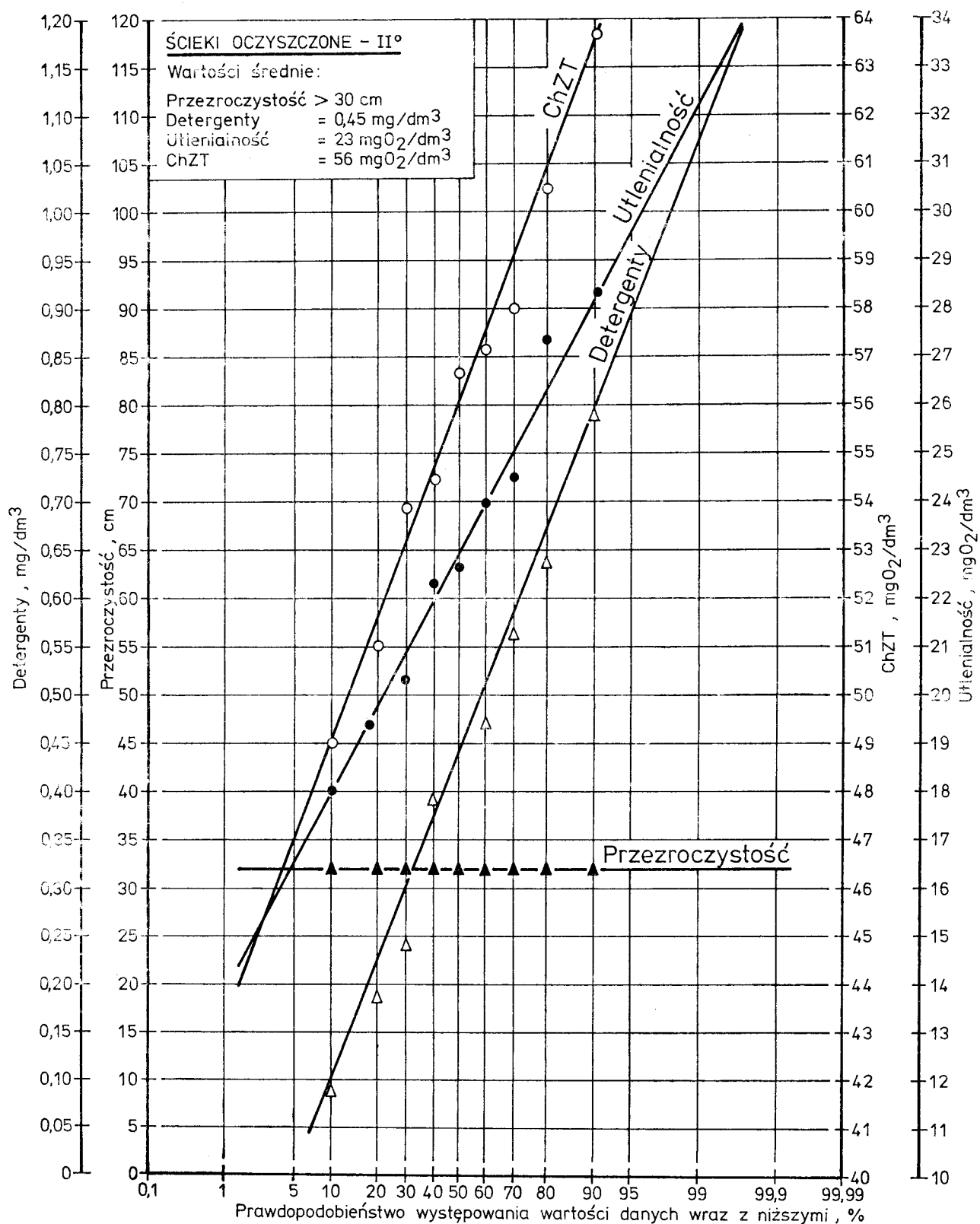
Odbarwianie ścieków surowych

— I° oczyszczania

Pierwszy stopień oczyszczania ścieków przemysłowych miał na celu usunięcie barwy przez chemiczne strącenie barwników. Zamiast zalecanego wapnia [6], do strącenia barwników użyto chlorku wapnia (CaCl₂·6H₂O), który jest produktem odpadowym w przemyśle chemicznym. Zastosowanie chlorku wapnia było również korzystne z tego względu, że nie powodowało podwyższenia i tak już wysokiego odczynu pH ścieków surowych. Najlepsze efekty odbarwienia ścieków w zakresie dawek od 500 do 1500 mg/dm³ uzyskano przy dawce 1000 mg/dm³. Redukcja barwy była praktycznie całkowita, a mętność oczyszczonych ścieków spowodowana była bardzo delikatną zawiesiną węglanu wapnia, nadającą ściekom lekko mleczny kolor. Analizując oczyszczone ścieki stwierdzono minimalną zawartość detergentów wynoszącą od 0,1 do 1,1 mg/dm³ (redukcja 90—98%), natomiast analiza wytrąconego osadu chemicznego wykazała, że posiada on właściwości intensywnego adsorbowania tych zanieczyszczeń ze ścieków surowych. W ten sposób podczas jednej operacji uzyskano odbarwienie ścieków surowych i bardzo wysoką redukcję detergentów. Obniżenie innych wskaźników zanieczyszczeń wynosiło: utlenialności o około 34—46%, ChZT o około 50%, zawiesin ogólnych o około 20—48%. Niewielkie zmniejszenie zaobserwowano w odczynie ścieków oczyszczonych — od 0,2 do 0,5 jednostki pH. Znacznemu wzrostowi uległa zawartość chlorków (średnio o około 320 mg Cl/dm³) i wapnia średnio o około 90 mg Ca/dm³. Możliwość bezpośredniego odprowadzania oczyszczonych ścieków przemysłowych do odbiornika uwarunkowane będzie klasą odbiornika. Mimo wzrostu stężenia podanych wskaźników zanieczyszczenia, efekt usunięcia barwy i detergentów tą metodą uznać należy za korzystny. Ścieki przemysłowe stanowią około 20—30% ogólnej ilości ścieków, odprowadzanych z zakładów włókienniczych i po rozcieńczeniu innymi ściekami zawartość tych zanieczyszczeń ulegnie zmniejszeniu. Skład fizyczno-chemiczny ścieków po pierwszym stopniu oczyszczania podano w tabeli 1, a zmienność podstawowych wskaźników zanieczyszczeń przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1 Zmienność podstawowych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach po pierwszym stopniu oczyszczania optymalną dawką chlorku wapnia (1000 mg/dm³)



Rys. 2 Zmienność podstawowych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach po drugim stopniu oczyszczania optymalną dawką siarczynu żelazowego (300 mg/dm³) i Rokrysolu WF-3 (0,6 mg/dm³)

SKŁAD FIZYKO-CHEMICZNY ŚCIEKÓW PO PIERWSZYM I DRUGIM STOPNIU OCZYSZCZENIA

L.p.	Wskaźnik zanieczyszczenia	Jednostka	Rodzaj ścieków i zakres stężeń poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń (liczba pomiarów n=9)								
			Surowe			Oczyszczone — I°			Po II oczyszczaniu		
			min.	maks.	śr (50%)	min.	maks.	śr (50%)	min.	maks.	śr (50%)
1.	Barwa (opisowo)	—	niebieska do ciemnognat.			bezbarna — mętne			bezbarna — klarowne		
2.	Przezroczystość	cm	1,4	5,3	3,3	powyżej 30			powyżej 30		
3.	Odczyn	pH	9,2	11,2	10,1	9,0	10,7	9,8	8,5	10,0	9,3
4.	Utlenialność	mg O ₂ /dm ³	72	166	118	48	90	68	18,1	28,3	23,0
5.	ChZT	mg O ₂ /dm ³	213	591	392	105	286	190	49,0	63,8	56,0
6.	Chlorki	mg Cl/dm ³	80	130	105	400	450	425	400	450	425
7.	Detergenty	mg/dm ³	5,2	18,2	10,4	0,1	1,1	0,6	0,1	0,8	0,45
8.	Zawiesiny ogólne	mg/dm ³	90	367	225	70	190	130	30	38	34
9.	Wapń	mg Ca/dm ³	5,0	7,5	6,3	45	150	97	40	140	90
10.	Sód	mg Na/dm ³	225	395	310	225	395	310	225	395	310
11.	Żelazo ogólne	mg Fe/dm ³	0,2	0,44	0,32	0,40	0,60	0,50	0,50	0,72	0,61

Koagulacja ścieków siarczanem żelazawym — II° oczyszczania

W drugim stopniu oczyszczania ścieków koagulowano zanieczyszczenia siarczanem żelazawym (FeSO₄·7H₂O). Efekt koagulacji wspomagano flokulantem krajowym Rokrysol WF-3 (flokulant kationowy). Kationowe flokulanty mają właściwości redukcji substancji organicznych [5] i zastosowanie Rokrysolu WF-3 spowodowało znaczne obniżenie utlenialności i ChZT w ściekach oczyszczonych. Najlepsze efekty koagulacji w zakresie dawek siarczanu żelazawego 100, 200, 300, 400, 500 mg/dm³ i Rokrysolu WF-3 od 0,4 do 0,8 mg/dm³, (w przeliczeniu na substancję aktywną) uzyskano przy dawce siarczanu żelazawego 300 mg/dm³ i Rokrysolu 0,6 mg/dm³. Przy tych dawkach uzyskano ścieki praktycznie bezbarwne i klarowne, a redukcja innych wskaźników zanieczyszczeń wynosiła: utlenialności 62—67%, ChZT 53—68%, zawiesin ogólnych 57—71%. Odczyn ścieków oczyszczonych uległ dalszemu obniżeniu średnio o 0,5 jednostki pH, a zawartość detergentów zmniejszyła się o około 0,15 mg/dm³. Skład fizyczno-chemiczny ścieków po drugi stopniu oczyszczania podano w tabeli 1, a zmienność podstawowych wskaźników zanieczyszczeń przedstawiono na rys. 2.

Wnioski

1. Badania technologiczne nad oczyszczaniem ścieków przemysłowych z zakładów włókienniczych wykazały, że ścieki te z dobrym skutkiem mogą być oczyszczone metodami fizykochemicznymi.
2. Praktycznie całkowite odbarwienie ścieków włókienniczych możliwe jest przez che-

miczne strącenie barwników chlorkiem wapnia (dawka 1000 mg/dm³). Wytrącający się osad chemiczny posiada właściwości adsorbowania detergentów i w ten sposób podczas jednej operacji uzyskuje się odbarwienie ścieków i usunięcie detergentów.

3. Prawidłowo prowadzony proces koagulacji siarczanem żelazawym (dawka 300 mg/dm³) wspomagany flokulantem Rokrysol WF-3 (dawka 0,6 mg/dm³) pozwala na uzyskanie wysokiego efektu redukcji innych wskaźników zanieczyszczeń.

LITERATURA

1. P. ANIELAK, S. WIKTOROWSKI: Badania sorpcji detergentów niejonowych na sorbentach i jonitach. Gaz Woda Techn. Sanit. 1978 nr 6, s. 172—174.
2. K. BRONIEWSKA, J. KURBIEL, K. SZAST: Badania nad usuwaniem barwy ze ścieków z przemysłu włókienniczego. Konferencja Naukowo-Techniczna pt. Problemy Oczyszczania Ścieków Przemysłowych. Kraków 1972. Cz. I, s. 345—379.
3. E. BUCZYŁO: Elektrochemiczne oczyszczanie ścieków i uzdatnianie wody. Gaz Woda Techn. Sanit. 1976 nr 2, s. 51—53.
4. W. HERMANOWICZ i inni: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady. Warszawa 1976.
5. J. KELUS: Kationowe polielektrolity redukują zawartość substancji organicznych w mętnych wodach powierzchniowych. Gaz Woda Techn. Sanit. 1979 nr 11, s. 326.
6. E. KOWALCZYK: Próby wielostopniowego oczyszczania na jonitach wybranych ścieków pocelulozowych. Druga Międzynarodowa Konferencja. Metody Oczyszczania Wody i Ścieków Lublin 1979. C. II, s. 52-1, 52-9.
7. S. SKUCIŃSKI: Utlenianie ozonem substancji powierzchniowo czynnych anionowych w środowisku wodnym. Gaz Woda Techn. Sanit. 1978 nr 7, s. 201—203.