

Andrzej Bilyk
Jolanta Czarniecka
Ryszard Szpadt

BADANIA EKSPLOATACYJNE STACJI ODNOWY WODY ZE ŚCIEKÓW GARBARSKICH

Garbarstwo zalicza się do silnie wodochłonnych gałęzi przemysłu. Największe ilości wody zużywa się w procesach wstępnej obróbki skór i garbowania w tzw. dziale mokrym. Poprzez odzysk wody ze ścieków ogólnozakładowych i ponowne jej wykorzystanie w tym dziale można w znacznym stopniu ograniczyć pobór wody przez garbarnię [3].

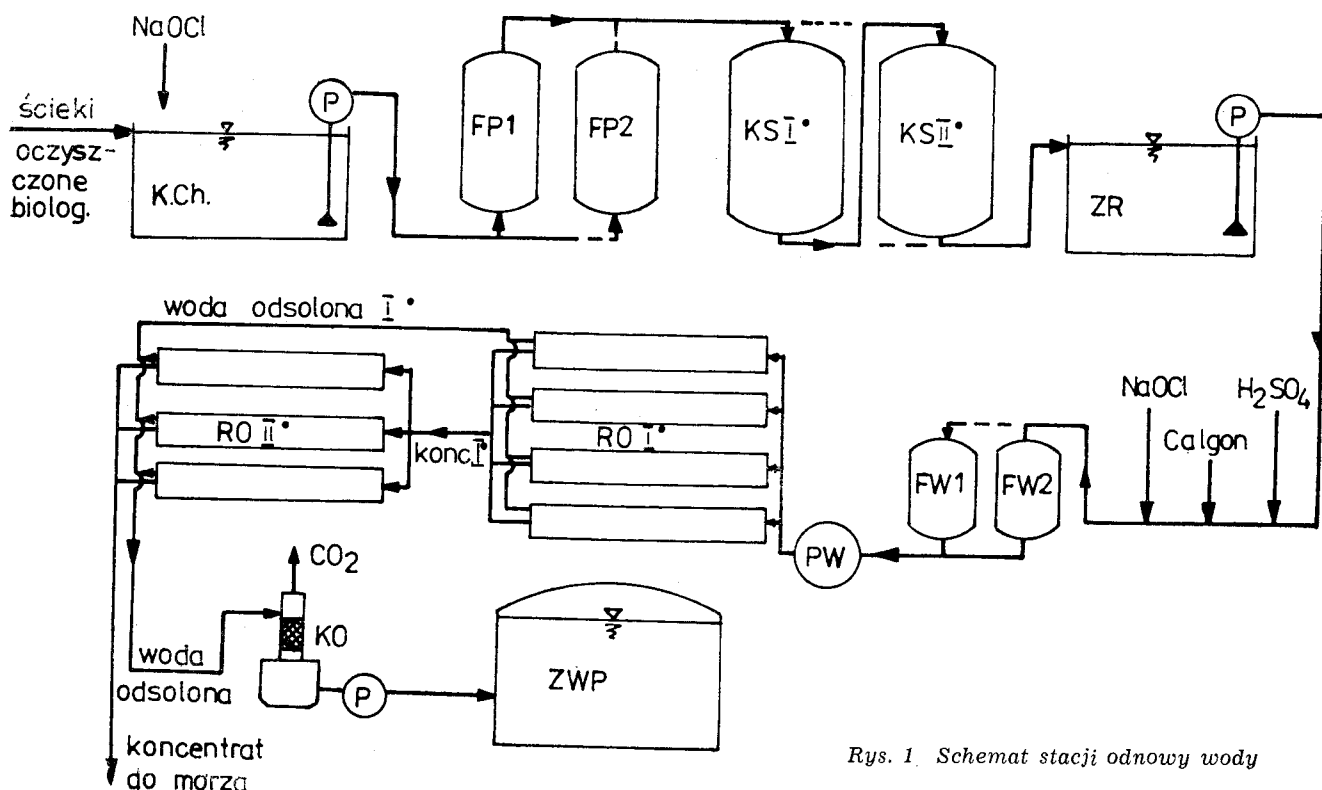
W pracy przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych podczas eksploatacji technicznej instalacji do odnowy wody z biologicznie oczyszczonych ścieków z garbarni chromowo-roślinnej.

Opis instalacji

Instalacja odnowy wody zasilana jest ściekami ogólnozakładowymi wstępnie oczyszczonymi chemicznie i mechanicznie (wytrącanie chromu, utlenianie siarczków, wyrównanie składu i przepływu, sedimentacja zawieszin), a następnie biologicznie w komorach osadu czynnego. Schemat instalacji przedstawiono na rysunku 1.

Instalacja została zaprojektowana na wydajność 35 m³/h i składa się z następujących urządzeń:

- 1) Komora chlorowania (KCh), do której dawkuje się podchloryn sodowy; czas kontaktu ścieków z chlorem wynosi około 1,1 h.
- 2) Dwa filtry pospieszne (FP1 i FP2) ze złożem piaszkowym o wysokości 1,5 m, zasilane od dołu, pracujące na przemian z prędkością 17,5 m/h.
- 3) Dwie kolumny sorpcyjne z węglem aktywnym granulowanym, pracujące w układzie szeregowym (KS I° i KS II°) lub równoległym (KS1 i KS2); wysokość warstwy węgla wynosi ok. 1,5 m, a prędkość filtracji 5 m/h (w układzie szeregowym).
- 4) Zespół urządzeń odwróconej osmozy, w skład którego wchodzi:
 - dwa filtry wstępne ciśnieniowe (FW1 i FW2), pracujące na przemian, wypełnione wkładami filtracyjnymi z tworzywa sztucznego o porach 10 μm,
 - dwie pompy wysokociśnieniowe (PW), w tym jedna rezerwowa,



Rys. 1. Schemat stacji odnowy wody

— zbiorniki zarobowo-magazynujące (ZR) oraz pompy dawkujące kwasu siarkowego, roztworów podchlorynu sodowego oraz sześciometafosforanu sodowego o nazwie handlowej Calgon,

— instalacja odwróconej osmozy (RO) złożona z 7 wysokociśnieniowych rur zawierających po 6 spiralnych modułów (z membranami z octanu celulozy) o 95 %owej sprawności usuwania jonów chlorkowych w warunkach standardowych; rury z modułami pracują w układzie dwustopniowym, 4 rury w I° (RO I°) i 3 rury w II° (RO II°).

Koncentrat po I° zasila II° RO i po wtórnym zateżeniu usuwany jest do morza. Całkowita powierzchnia membran w I° RO wynosi około 701 m², a w II° około 526 m². Przepustowość nominalna instalacji wynosi 27,6 m³/h, tj. 18,5 m³/h wody odsolonej i 9,1 m³/h koncentratu, co odpowiada 68% odzysku wody. Wymagany efekt odsalania ścieków wynosił wg założeń projektowych 75% w stosunku do ciał rozpuszczonych ogólnych.

5) Urządzenia do korekty odczynu wody odsolonej, składające się z kolumny do desorpcji CO₂ (KO) ze złożem z pierścieniami i przedmuchiwanej sprężonym powietrzem, zespolonej ze zbiornikiem retencyjnym wody zneutralizowanej. W dolnej części kolumny do wody odkwaszonej dawkuje się roztwór ługu sodowego dla podniesienia pH do 7,5. Odnowiona woda przepompowywana jest do zbiornika wody przemysłowej (ZWP) i ponownie wykorzystywana, głównie w oddziale mokrym garbarni.

Dawki chemikaliów stosowanych w procesie odnowy wody były następujące:

- podchlory sodowy (w KCh) 3÷5 g Cl₂/m³,
- kwas siarkowy 500÷900 g H₂SO₄/m³,
- podchloryn sodowy (przed RO) 0,5 g Cl₂/m³,
- ług sodowy 30 g NaOH/m³,
- sześciometafosforan sodowy 10 g/m³.

Zapotrzebowanie mocy dla instalacji RO wynosi około 70 kW, a zużycie energii około 2,8÷÷ 8,5 kWh/m³ ścieków odsolonych.

Badania eksploatacyjne instalacji

Po uruchomieniu garbarni oraz oczyszczalni ścieków i instalacji odnowy wody stwierdzono, że zawartość związków organicznych w ściekach surowych i po biologicznym oczyszczeniu była około dwukrotnie wyższa niż założono w projekcie. ChZT ścieków po osadzie czynnym wynosiło 150÷400 g O₂/m³, a utlenialność 90÷÷200 g O₂/m³, natomiast barwa dochodziła do 1000 g Pt/m³. W tej sytuacji konieczne było przeprowadzenie testów technologicznych całej instalacji, dla oceny możliwości uzyskania wody o jakości wymaganej przez użytkownika, jak również dla oceny efektywności pracy poszczególnych urządzeń.

Do chwili rozpoczęcia badań, instalacja odnowy wody pracowała tylko przez około 350 h, mimo, iż od jej wstępnego uruchomienia upłynęło około półtora roku. Badania przeprowadzono w dwóch cyklach. W pierwszym badano cały układ technologiczny odnowy wody, zasilając ściekami kolejno poszczególne urządzenia. Badania te wykazały, że możliwe jest uzyskanie wody o wymaganej jakości, jednak z uwagi na niewystarczający stopień wstępnego oczyszczania ścieków w procesach filtracji i sorpcji, następuje szybka kolmatacja membran i już po kilkudziesięciu godzinach pracy konieczne jest płukanie chemiczne. W drugim cyklu testowano oddzielnie poszczególne urządzenia lub pary urządzeń, zmieniając parametry i sposób ich pracy oraz skład ścieków zasilających. Na tej podstawie możliwa była ocena pracy każdego urządzenia instalacji.

Filtry pospieszne

Filtr zasilany ściekami od dołu, pracujący z wydajnością 17,5 m³/m²h, nie zatrzymywał bardzo drobnych zawiesin wynoszonych z osadnika wtórnego oczyszczalni. Przeprowadzono testy efektywności pracy każdego filtra oddzielnie, dwóch filtrów pracujących równolegle oraz dwóch filtrów w układzie szeregowym, z których w filtrze I° przepływ ścieków następował od dołu do góry, a w filtrze II° z góry ku dołowi. Praktycznie żadna z tych modyfikacji nie wpłynęła jednak istotnie na poprawę efektywności usuwania zawiesin oraz na zmniejszenie natężenia barwy i utlenialności ścieków. Przeprowadzone próby koagulacji kontaktowej w złożu filtracyjnym, przy użyciu siarczanu żelazawego (dawka do 180 g FeSO₄·7H₂O/m³), nie przyniosły poprawy stopnia wstępnego oczyszczania ścieków, a ponadto żelazo przechodziło przez filtr pospieszny i zatrzymywało się dopiero na złożu węgla aktywnego [1].

Kolumny sorpcyjne

Badania wykazały nieznacznie wyższą efektywność zmniejszenia natężenia barwy, utlenialności i ChZT ścieków w układzie szeregowym, w porównaniu do układu równoległego kolumn sorpcyjnych. Mniejsza o połowę prędkość przepływu ścieków przez złoża węglowe w układzie równoległym (ok. 2,5 m/h) jest rekompensowana przez wyższą sumaryczną wysokość złóż w układzie szeregowym (2×1,5 m). Przeciętne stopnie zmniejszenia wartości poszczególnych zanieczyszczeń ścieków, obliczone w stosunku do dopływu do kolumny sorpcyjnej I° wynosiły:

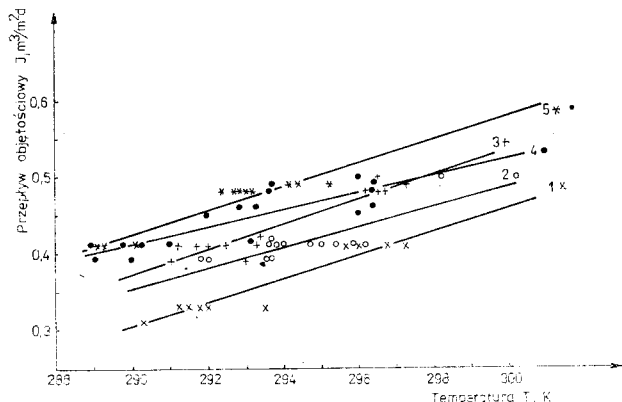
- dla ChZT: 6,7÷29,2% po KS I° i 24,8÷÷31,7% po KS II°,
- dla utlenialności: 16,0÷22,5% (max. 48,8%) po KS I° i 25÷27,6% (max. 53,7%) po KS II° oraz łącznie 36,0÷57,5% (max. 69,2%) po dalszej filtracji przez sącdek 0,45μm,
- dla barwy: 20÷46,9% po KS I° i 31,0÷÷52,0% po KS II° oraz łącznie 56,8÷85,6% po dalszej filtracji przez sącdek 0,45 μm.

Ścieki odpływające z kolumn sorpcyjnych charakteryzowały się w dalszym ciągu znaczną mętnością i barwą spowodowaną obecnością frakcji koloidalnej zanieczyszczeń. Przeprowadzone próby filtracji ścieków po sorpcji przez sączki kalibrowane o wymiarach porów 0,15; 0,45; 0,6; 5 i 10 μm wykazały, że barwa spowodowana jest w 83% cząstkami koloidalnymi i zawieszoną pseudokoloidalną o wymiarach 0,15÷10 μm , natomiast utlenialność głównie zawartością koloidów i ciał rozpuszczonych o wymiarach cząstek poniżej 0,15 μm (ok. 70%) [1].

Podczas eksploatacji filtrów i kolumn sorpcyjnych zaobserwowano rozwój mikroflory i mikrofauny na piasku filtracyjnym i węgla aktywnym. Sprzyjały temu wysokie temperatury ścieków (289÷300 K) oraz powietrza (ponad 303 K przez większą część roku), a także częste przerwy w chlorowaniu ścieków po osadzie czynnym, spowodowane brakiem podchlorynu sodowego.

Zespół urządzeń odwróconej osmozy

Badania wykazały, że zespół ten jest najbardziej efektywnym elementem całej instalacji odnowy wody. Na filtrze wstępnym (FW) zatrzymują się tylko makrocząstki o wymiarach powyżej 10 μm , a stopień obniżenia natężenia barwy wynosi około 17%. Na stwierdzono natomiast obniżenia wartości utlenialności ścieków. Podczas przepływu ścieków przez membrany usuwane są zarówno substancje rozpuszczone mineralne i organiczne, jak i frakcja koloidalna, która powoduje kolmatację membran, zmniejszenie przepływu objętościowego wody przez membrany i wzrost oporów przepływu. Łącznie przeprowadzono 74 testy instalacji RO, podczas których zmieniano ciśnienie zasilania, wydajność, stopień odzysku wody i stężenia zanieczyszczeń w ściekach zasilających. Podczas każdego testu mierzono wartości przepływu ciśnienia i temperatury ścieków, stężenia wybranych zanieczyszczeń w ściekach zasilających, koncentraty

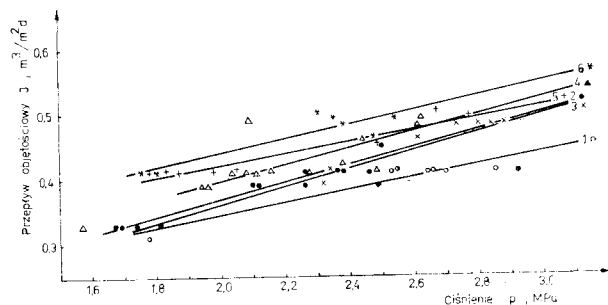


Rys. 2 Zależność średniego przepływu objętościowego ścieków odsolonych przez membrany od temperatury ścieków zasilających (stężenie ciał rozpuszczonych 1640÷6060 g/m³);

- 1 — $J = 0,0160T - 4,335$; $p = 1,57 \div 1,83 \text{ MPa}$; $r = 0,98$
- 2 — $J = 0,0132T - 3,467$; $p = 1,87 \div 2,15 \text{ MPa}$; $r = 0,80$
- 3 — $J = 0,0167T - 4,483$; $p = 2,26 \div 2,37 \text{ MPa}$; $r = 0,94$
- 4 — $J = 0,0115T - 2,926$; $p = 2,41 \div 2,67 \text{ MPa}$; $r = 0,84$
- 5 — $J = 0,0156T - 4,111$; $p = 2,70 \div 2,94 \text{ MPa}$; $r = 0,95$

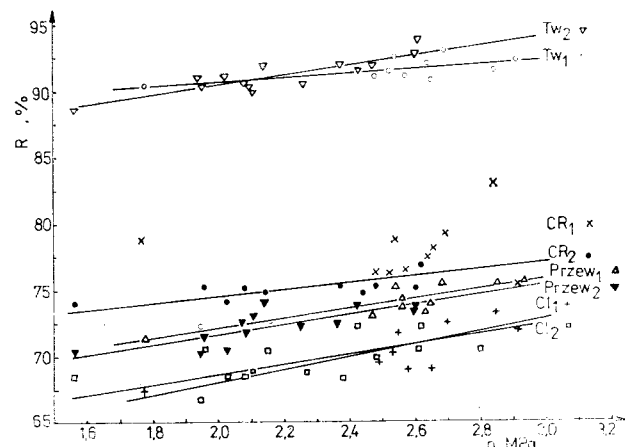
i ściekach odsolonych po I° i II° RO. W oparciu o wyniki badań wyznaczono dla każdego testu wartości stopnia usuwania zanieczyszczeń i załężania koncentratu, a w oparciu o bilsans masowy przepływy objętościowe ścieków odsolonych przez membrany w I° i II° RO.

Spośród analizowanych wskaźników zanieczyszczenia ścieków, w najmniejszym stopniu usuwane były chlorki (średnio w 69%), a w najwyższym stopniu jony wapnia i magnezu (91,3%). Wartości te są stosunkowo niskie i świadczą o postępującym procesie starzenia membran [2].



Rys. 3 Zależność średniego przepływu objętościowego ścieków odsolonych przez membrany od średniego ciśnienia roboczego (stężenie ciał rozpuszczonych 1640÷6060 g/m³);

- 1 — $J = 0,093p + 0,16$; $T = 288,9 \div 290,3 \text{ K}$; $r = 0,92$
- 2 — $J = 0,128p + 0,11$; $T = 291,0 \div 292,0 \text{ K}$; $r = 0,97$
- 3 — $J = 0,132p + 0,10$; $T = 292,4 \div 293,0 \text{ K}$; $r = 0,93$
- 4 — $J = 0,126p + 0,14$; $T = 293,1 \div 294,0 \text{ K}$; $r = 0,91$
- 5 — $J = 0,093p + 0,23$; $T = 295,2 \div 296,0 \text{ K}$; $r = 0,95$
- 6 — $J = 0,107p + 0,23$; $T = 296,2 \div 297,3 \text{ K}$; $r = 0,88$



Rys. 4 Zależności średniego stopnia usuwania zanieczyszczeń ze ścieków od średniego ciśnienia roboczego (stężenie ciał rozpuszczonych (CR) 1640÷6060 g/m³, chlorków (Cl) 780÷2950 gCl⁻/m³, twardość (Tw) 450÷900 g CaCO₃/m³, przewodnictwo właściwe (przew.) 3,7÷10,8 mS/cm);

Dla temp. ścieków zasilających $T_1 = 288,9 \div 290,3 \text{ K}$:
Brak korelacji R_{CR1} i p

$$R_{Przew1} = 3,53p + 65,10; r = 0,84$$

$$R_{Tw1} = 1,50p + 87,76; r = 0,57$$

$$R_{Cl1} = 4,58p + 58,87; r = 0,76$$

Dla temp. ścieków zasilających $T_2 = 293,1 \div 294,0 \text{ K}$:

$$R_{CR2} = 2,47p + 69,57; r = 0,58$$

$$R_{Przew2} = 3,75p + 64,15; r = 0,80$$

$$R_{Tw2} = 3,65p + 83,09; r = 0,86$$

$$R_{Cl2} = 3,80p + 61,05; r = 0,68$$

W oparciu o wyniki testów wyznaczono m.in. zależności średniego przepływu objętościowego ścieków odsolonych przez membrany od temperatury (rys. 2) i średniego ciśnienia roboczego (rys. 3) oraz zależność stopnia usuwania niektórych zanieczyszczeń od średniego ciśnienia roboczego (rys. 4).

Podsumowanie

Badana instalacja odnowy wody ze ścieków garbarskich zapewnia uzyskanie wody o jakości umożliwiającej jej bezpośrednie użycie w dziale mokrym garbarni. Średni stopień odzysku wody ze ścieków w całej instalacji wyniósł w granicach od 50 do 72%. Średnią sumaryczną efektywność zmniejszenia natężenia barwy i utlenialności po kolejnych procesach jednostkowych odnowy wody przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ ZE ŚCIEKÓW
W PROCESACH ODNOWY WODY

Procesy technologiczne	% zmniejszenia	
	utlenialności	barwy
FP	10,7	8,7
FP+KS I ^o	24,7	32,7
FP+KS I ^o +KS II ^o	33,4	43,8
FP+KS I ^o +KS II ^o +FW	47,2	52,2
FP+KS I ^o +KS II ^o +FW+RO	66,3	99,0

Usuwanie innych zanieczyszczeń, występujących w postaci rozpuszczonej, następuje głównie w procesie odwróconej osmozy. Średnie

stopnie usuwania wybranych zanieczyszczeń w tym procesie wynoszą:

- ciała rozpuszczone 71,1⁰/o,
- chlorki 69,0⁰/o,
- twardość ogólna 91,3⁰/o,
- przewodnictwo właściwe 75,5⁰/o.

Zespół urządzeń odwróconej osmozy, pomimo zachodzących procesów starzenia membran w trzecim roku ich eksploatacji, jest najbardziej efektywnym elementem instalacji odnowy wody. Jednakże z uwagi na zawartość w ściekach frakcji koloidalnej, nieusuwalnej w procesach filtracji pospiesznej i adsorpcji na węglu aktywnym, następuje szybka kolmatacja membran i skrócenie cyklu ich pracy do kilkudziesięciu godzin, po czym konieczne jest ich chemiczne płukanie. Stąd też niezbędne będzie w przyszłości włączenie procesu koagulacji do badanego układu odnowy wody.

LITERATURA

1. A. BIŁYK, R. SZPADT: Odzysk wody do celów przemysłowych ze ścieków garbarskich. Materiały IV konferencji „Wysokoelektywne metody oczyszczania ścieków i odnowa wody”. Politechnika Krakowska, Kraków, 1985, cz. II, s. 269—277.
2. A. BIŁYK, R. SZPADT: Eksploatacja instalacji do odsalania wód podziemnych metodą odwróconej osmozy. *Ochrona Środowiska*, 1985, 2—3(24—25), s. 91—94.
3. M. H. KLEPER: New approach for treatment of spent tannery liquors. *JALCA*, 1979, 74, p. 422.

FULL-SCALE PLANT FOR WATER RECOVERY FROM TANNERY EFFLUENT

The plant under study had a capacity of 35 m³/h and was operated with the aim to recover water from the secondary effluent. The wastewater was produced by a tannery which uses chromium for the needs of manufacture. The water recovery process consisted of

the following unit processes: chlorination, rapid filtration, adsorption on activated carbon, reverse osmosis, and pH adjustment. The water recovered in this plant was found to be fit for direct use in the tannery departments. The degree of water recovery averaged from 50 to 72 for the entire system. Average efficiency of dissolved substance removal was 70%.