

# COHIBA

CONTROL OF HAZARDOUS SUBSTANCES  
IN THE BALTIC SEA REGION



PART FINANCED BY THE EUROPEAN UNION  
(EUROPEAN REGIONAL DEVELOPMENT FUND)



Baltic Sea Region  
Programme 2007-2013

# TECHNOLOGIE I STANDARDY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Dr hab. inż. Krzysztof BARBUSIŃSKI prof. Pol. Śląskiej  
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki



E-mail: [krzysztof.barbusinski@polsl.pl](mailto:krzysztof.barbusinski@polsl.pl)

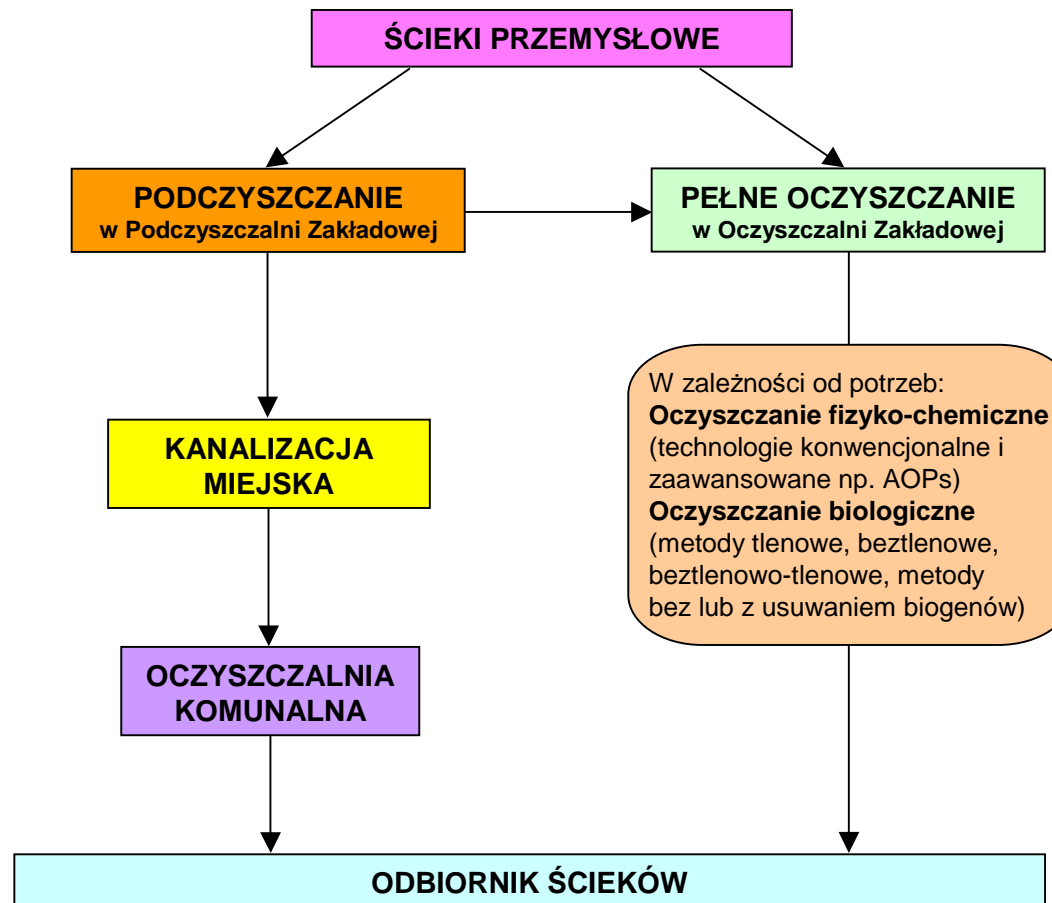
# COHIBA



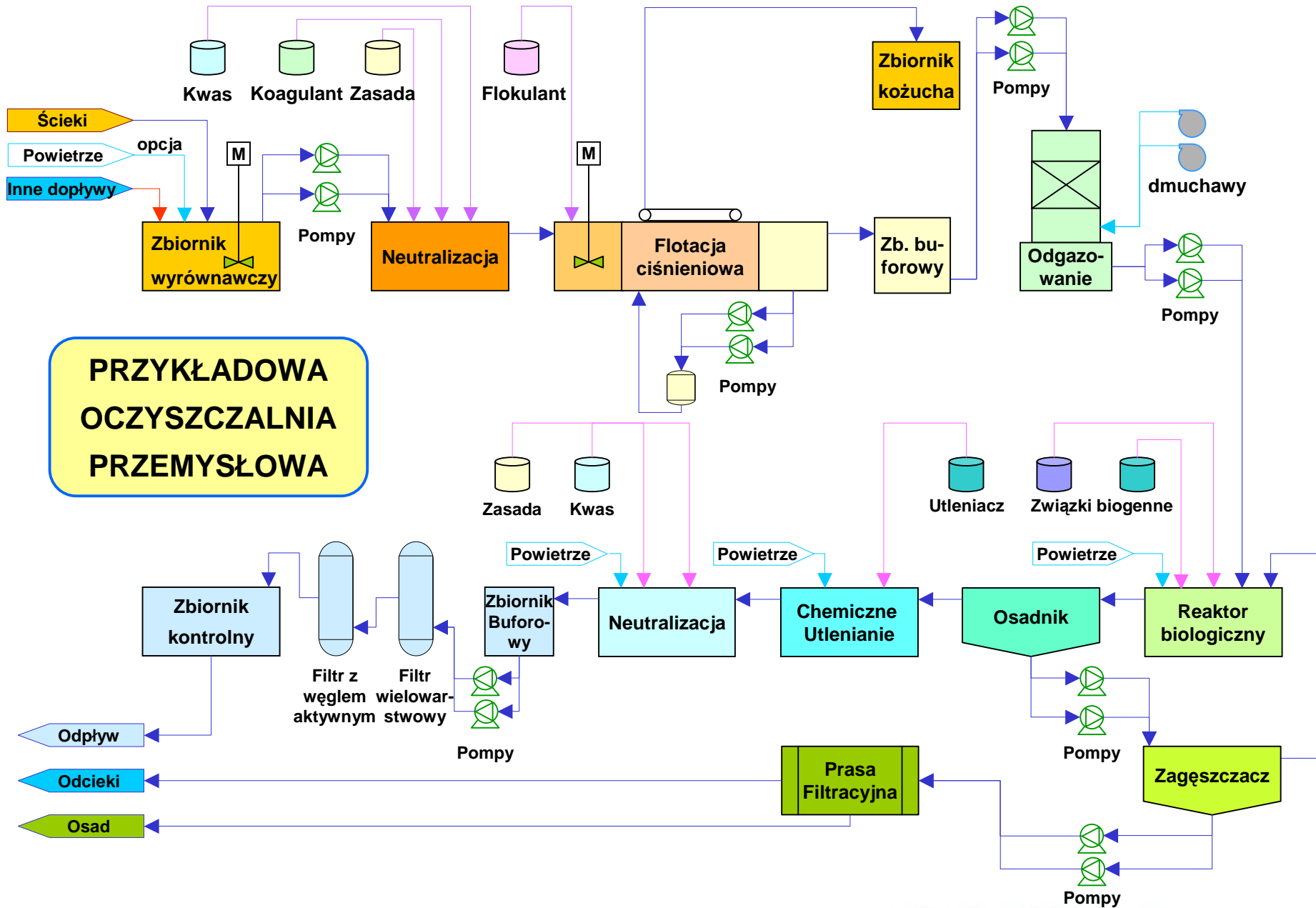
PART FINANCED BY THE EUROPEAN UNION  
(EUROPEAN REGIONAL DEVELOPMENT FUND)



Baltic Sea Region  
Programme 2007-2013



COHIBA



**PRZYKŁADOWA  
OCZYSZCZALNIA  
PRZEMYSŁOWA**

# Metody oczyszczania ścieków przemysłowych:

## ***konwencjonalne***

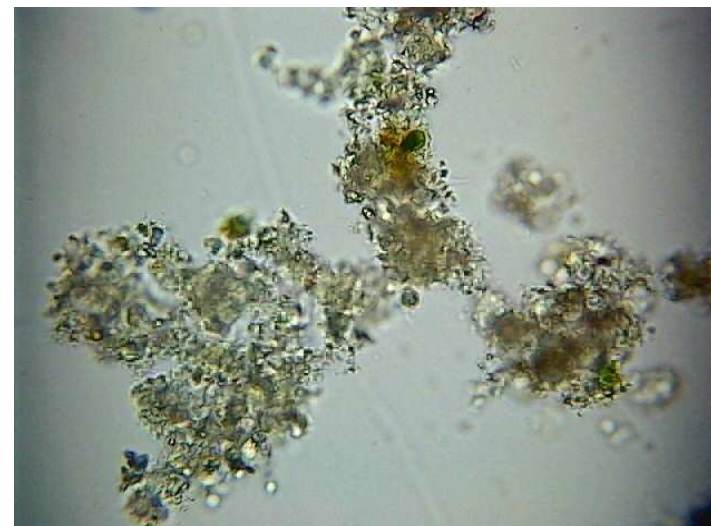
- biologiczne: tlenowe, beztlenowe;
- fizykochemiczne i chemiczne;
- kombinowane;

## ***zaawansowane***

- procesy pogłębionego utleniania (AOPs)
  - bez wspomagania UV,
  - ze wspomaganie UV,
  - katalityczne – np. z wykorzystaniem  $\text{TiO}_2$
- zintegrowane metody chemiczno-biolog. utleniania



## **Metody biologiczne – tlenowe:** głównie metoda **osadu czynnego**



**Osad czynny** tworzą biologiczne aglomeraty (kłaczkki) złożone głównie z heterotroficznych bakterii zlepionych wydzielanym z komórek śluzem. Kłaczkki absorbują zawarte w ściekach zanieczyszczenia rozpuszczone i koloidalne, a zawarte w kłaczkach mikroorganizmy rozkładają je.



**COHIBA**

## **Metody biologiczne – beztlenowe:** głównie **w reaktorach z osadem granulowanym**

### **oczyszczanie szerokiego zakresu ścieków przemysłowych**

- ✓ możliwość odzysku energii,
- ✓ stosunkowo wysokie efekty oczyszczania,
- ✓ niskie koszty eksploatacyjne,
- ✓ niewielka produkcja osadu nadmiernego,
- ✓ możliwość okresowej pracy bez utraty biologicznej aktywności,
- ✓ małe zapotrzebowanie terenu pod reaktory

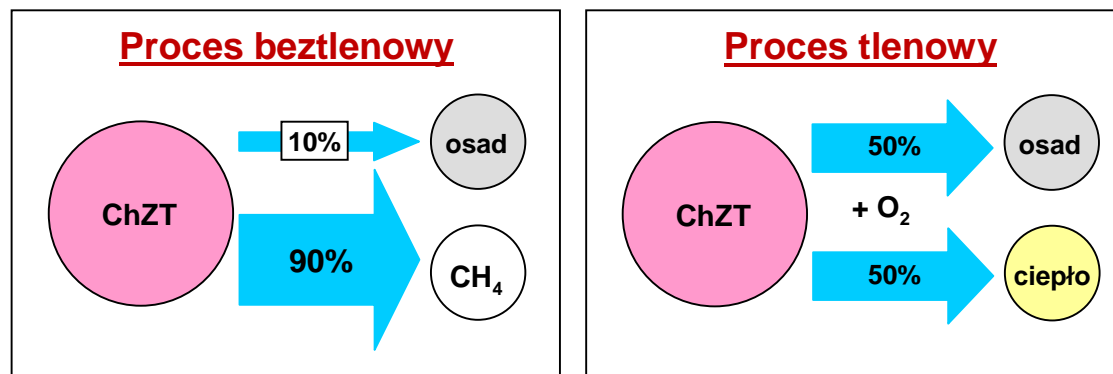
osad czynny w formie granuli (pelet) –  
mikroorganizmy tworzące specyficzne agregaty



- **skojarzenie systemów beztlenowych i tlenowych** umożliwia uzyskanie tak dobrych efektów degradacji zanieczyszczeń, że oczyszczone ścieki są ponownie wykorzystywane w procesach produkcyjnych.



## PORÓWNANIE PROCESÓW TLENOWYCH I BEZTLENOWYCH



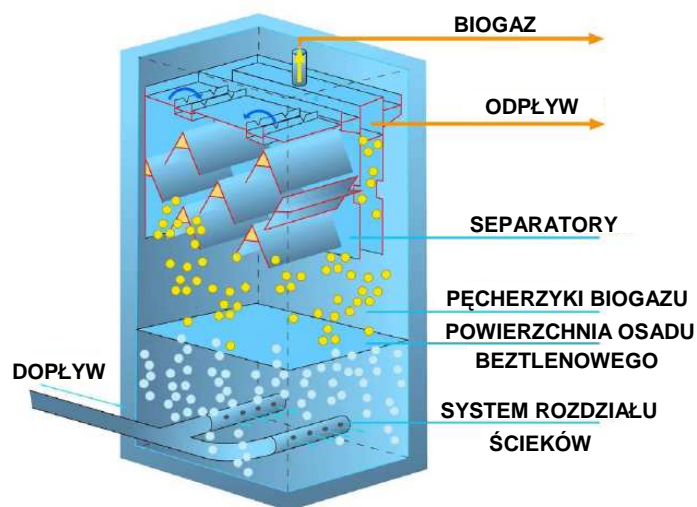
Wymienione zalety są zasługą stosowania reaktorów o dużej wydajności i szybkości procesu, takich jak **IC** czy **EGSB**,

Dzięki takim reaktorom obecnie technologia beztlenowa uważana jest za efektywną i ekonomicznie atrakcyjną metodę oczyszczania ścieków

**COHIBA**

## Reaktor UASB

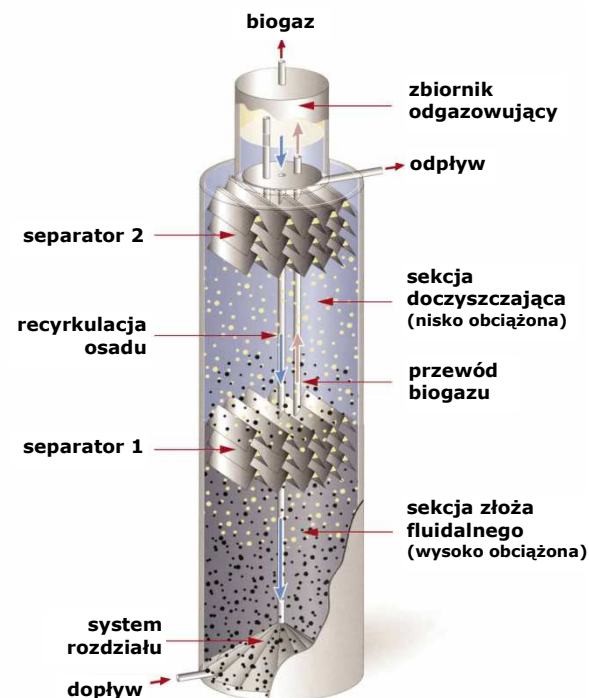
(ang. *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*)



- Typowa wysokość 5-7 m,
- prędkość pionowa ścieków od 0,5 do 1,0 m/h,
- obciążenie reaktora ładunkiem ChZT 5 - 15 kg/m<sup>3</sup>·d,
- stężenie osadu od 50-100 kg s.m.o/m<sup>3</sup> (w dolnej części) do 5-40 kg s.m.o/m<sup>3</sup> (w części górnej).

## Reaktor IC

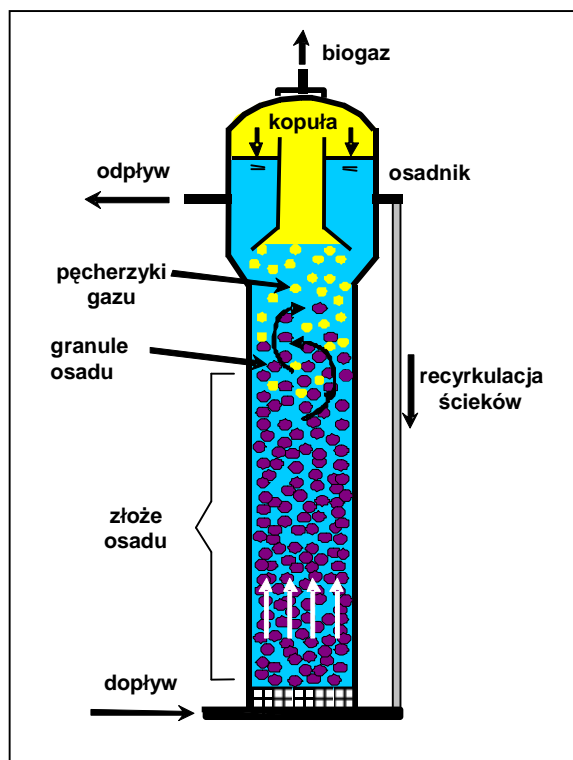
(ang. *Internal Circulation*)



- budowa wieżowa - dwie sekcje (jedna nad drugą),
- wysokość od 16 do 28 m, średnica od 1,5 do 15 m,
- sekcja (dolna) pracuje jako wysoko obciążona,
- sekcja (górną) jako proces nisko obciążony,
- cyrkulacja wew. na skutek produkcji biogazu,
- obciążenie reaktora 15-30 kg ChZT/m<sup>3</sup>·d).

**COHIBA**

## Reaktor EGSB (ang. *Expanded Granular Sludge Bed*)



### Pionowa, rozciągnięta wersja reaktora UASB

- prędkość przepływu ścieków > 6 m/h,
- wysokość 12-16 m,
- stosunek wys. do szer. (lub średnicy) od 4 do 5,
- złożo osadu jest rozciągnięte (ekspandowane),
- obciążenie reaktora do 30 kg ChZT/m<sup>3</sup>.d.

**COHIBA**

## Rodzaje ścieków oczyszczanych metodami beztlenowymi i uzyskiwane efekty redukcji ChZT i BZT<sub>5</sub>

Rodzaj przemysłu	ChZT (% redukcji)	BZT <sub>5</sub> (% redukcji)
Browary	70 – 90	> 90
Gorzelnie	70 – 90	> 90
Odzysk papieru	65 – 80	80 – 90
Produkcja masy celulozowej siarczanowej	75 – 85	> 90
Przeróbka ziemniaków	80 – 90	80 – 95
Przetwory mleczarskie (ser, serwatka itp.)	80 – 90	> 90
Produkcja skrobi	70 – 85	80 – 95
Produkcja chemiczna	60 – 90	> 90
Produkcja farmaceutyczna	50 – 80	> 90
Drożdźownie	55 – 75	> 90
Odcieki ze składowisk odpadów	70 – 90	> 90
Cukrownie	80 – 90	> 90



**COHIBA**

## **Metody fizykochemiczne i chemiczne: konwencjonalne**

- Neutralizacja
- Koagulacja i strącanie chemiczne
- Sorpcja
- Flotacja
- Ekstrakcja
- Koalescencja
- Metody jonitowe
- Chemiczne utlenianie (np.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ )
- Procesy membranowe

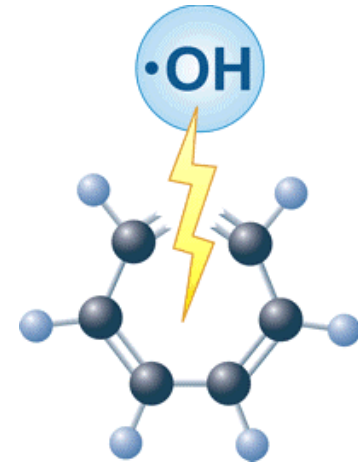
Metody te jednak w większości przypadków nie degradują zanieczyszczeń  
lecz „przenoszą” je z jednej fazy do drugiej



## **Metody zaawansowane:** głównie **AOPs**

### **AOPs – Advanced Oxidation Processes**

– ich wspólną cechą jest generowanie rodników  $\text{OH}^\bullet$ , które wchodzi w reakcję niemal ze wszystkimi organicznymi zanieczyszczeniami



Obecnie uważane za najbardziej obiecujące, alternatywne sposoby oczyszczania w stosunku do metod konwencjonalnych



**COHIBA**

## DLACZEGO PROCESY AOPs?

- metody konwencjonalne często nie sprawdzają się w odniesieniu do substancji opornych na degradację,
- w większości przypadków nie powodują rozkładu zanieczyszczeń, lecz jedynie ich przeniesienie z jednej fazy np. ścieki do innej, np. osadu,
- w przypadku substancji toksycznych nie rozwiązuje to całościowo problemu



## PRZYKŁADY KONFIGURACJI PROCESÓW AOPs

### Proces UV/O<sub>3</sub>



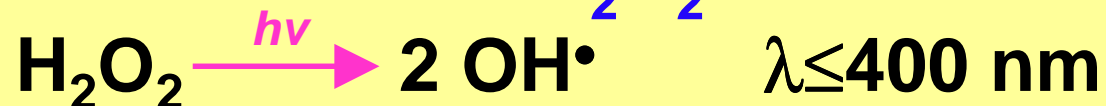
### Proces H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>



### Proces UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

- połączenie systemów UV/O<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>
- zwiększona szybkość generowania rodników OH<sup>•</sup>

### Proces H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

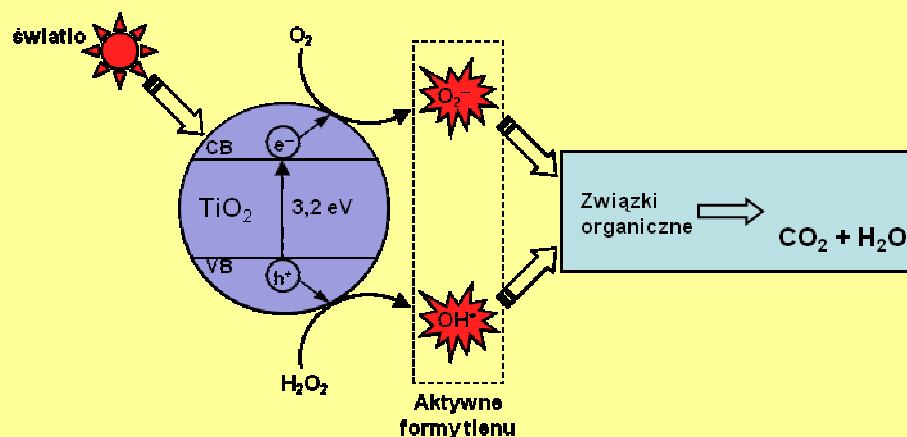


# PRZYKŁADY KONFIGURACJI PROCESÓW AOPs

## Reakcja (odczynnik) Fentona



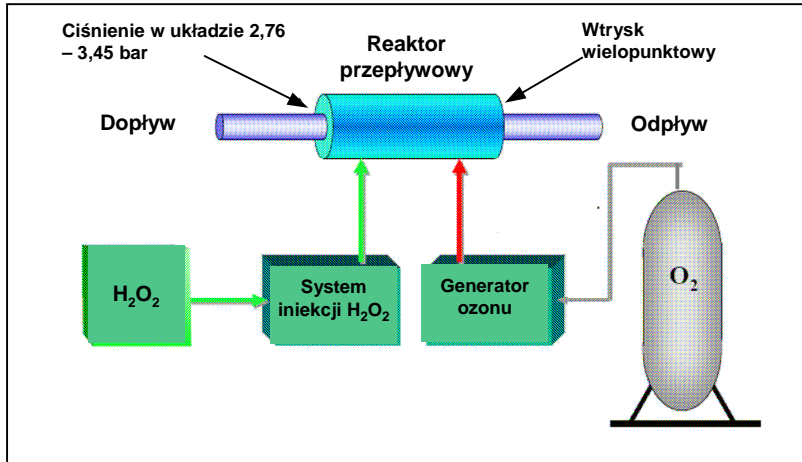
## Proces Fotokatalityczny proces $\text{TiO}_2/\text{UV}$



# PRZYKŁADY INSTALACJI AOPs

## Technologia HiPOx™

## Proces $H_2O_2/O_3$



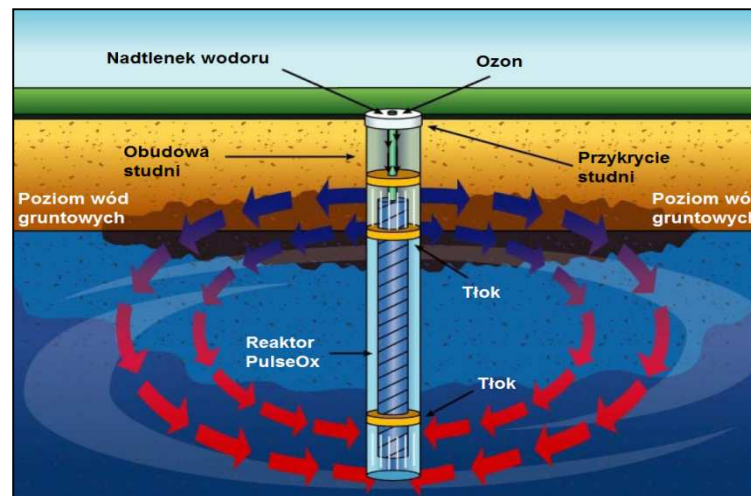
Efektywna degradacja dioksyn, fenoli, pestycydów, lotnych związków organicznych, eteru metylo-tert-butyłowego (MTBE), chlorowanych rozpuszczalników, węglowodorów i innych.

# PRZYKŁADY INSTALACJI AOPs

## Technologia PulseOx™



## Proces $H_2O_2/O_3 + O_2$



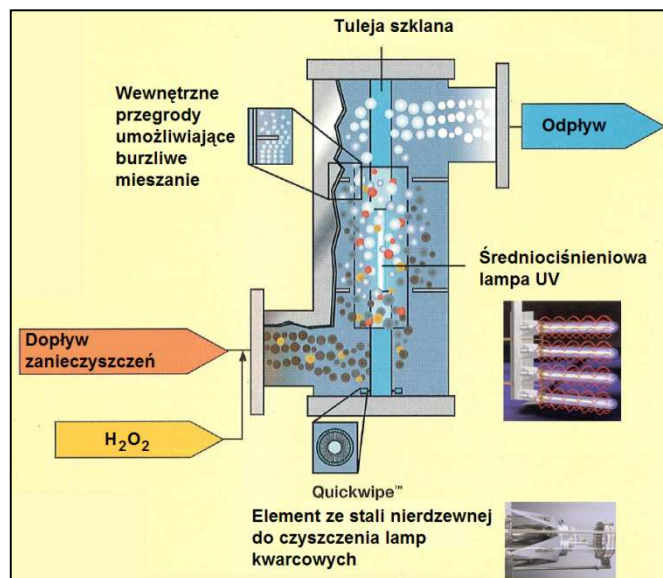
### Remediacja wód podziemnych *in situ* – reagenty włączane pulsacyjnie

Technologia szczególnie skuteczna przy oczyszczaniu wód podziemnych zawierających dodatki do paliw (np. MTBE) oraz stabilizatory rozpuszczalników takie jak 1,4-dioksan. Istnieje możliwość jej skutecznej integracji z innymi technologiami w postaci układów hybrydowych

# PRZYKŁADY INSTALACJI AOPs

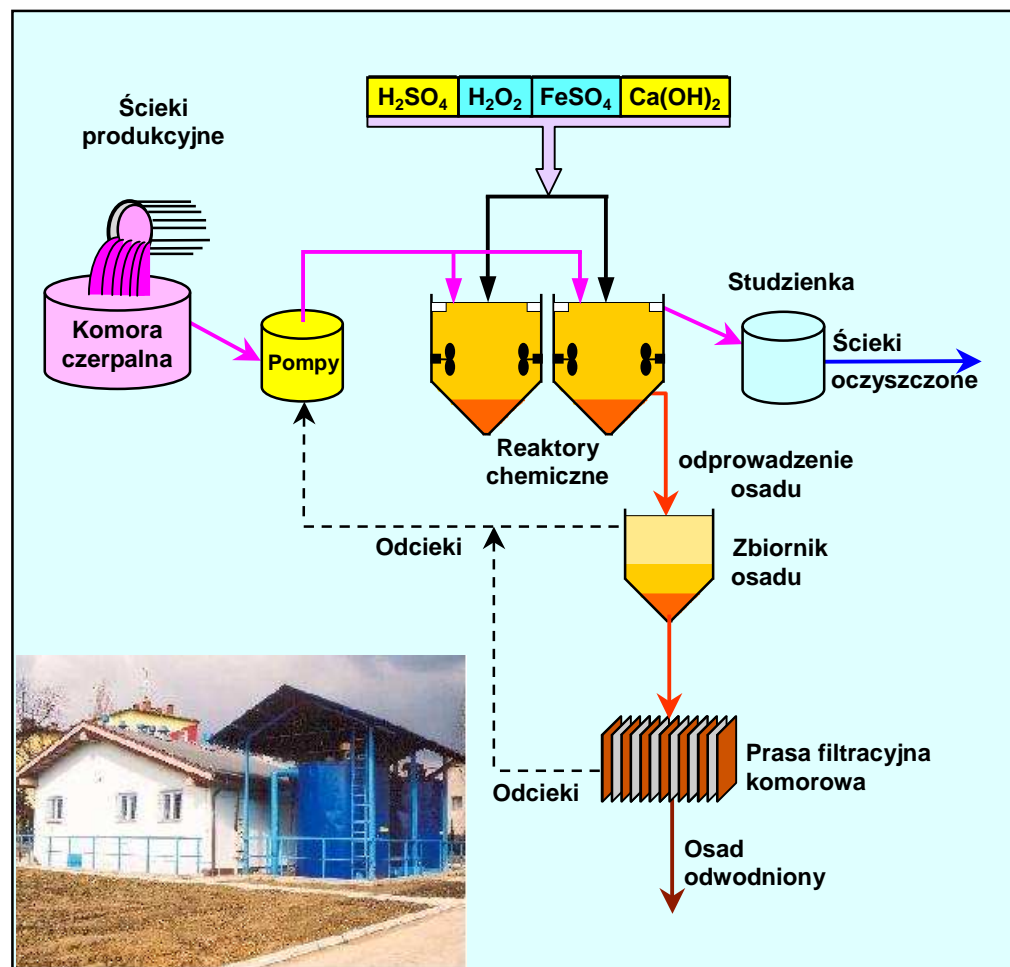
## Technologia Rayox<sup>®</sup>

## Proces $H_2O_2/UV + O_2$



Degradacji ulega większość zanieczyszczeń toksycznych i opornych na biologiczny rozkład. Stosowana m.in. do oczyszczania wód gruntowych. Potwierdzono jej skuteczność przy usuwaniu chlorku winylu, dichloroetylenu, trichloroetylenu, pentachloro-fenolu, benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów.

# PRZYKŁAD INSTALACJI AOPs w Polsce



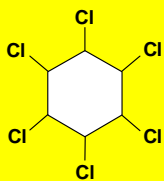
Oczyszczalnia na bazie odczynnika Fentona  
- pracuje w skali technicznej od roku 2000

## **Korzyści z zastosowania procesów AOPs:**

- efektywna degradacja „trudnych” zanieczyszczeń organicznych,
- znaczne obniżenie wartości ChZT i BZT<sub>5</sub> w ściekach,
- usuwanie ze ścieków specyficznych zanieczyszczeń, w tym trudno biodegradowalnych i toksycznych,
- zwiększenie podatności zanieczyszczeń na biodegradację,
- niszczenie organizmów patogennych,
- znaczne obniżenie specyficznej barwy ścieków i uciążliwego zapachu,
- wspomaganie procesów unieszkodliwiania osadów,
- efektywne oczyszczanie ścieków, wody, a także remediacja wód podziemnych i gruntów.

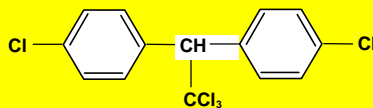
Odczynnik Fentona jest bardzo skuteczny w degradowaniu pestycydów zarówno chloro- jak i fosforoorganicznych

$\gamma$ -HCH

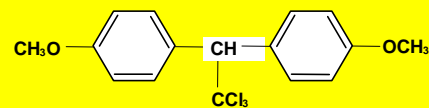


i izomery  $\alpha$  i  $\beta$

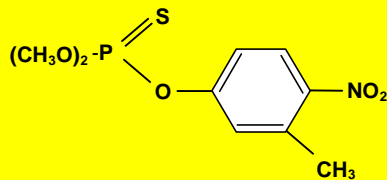
DDT



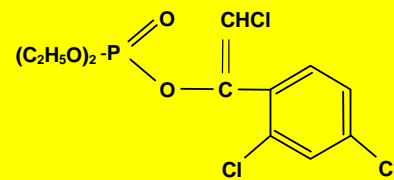
Metoksychlor (DMDT)



Fenitrotion



Chlorfenwinfos



**Odczynnikiem Fentona bardzo efektywnie można oczyszczać także ścieki barwne np. z przemysłu włókienniczego lub produkcji zapalek (odbarwienie, obniżenie wskaźników BZT<sub>5</sub> i ChZT, detoksykacja)**



**SUBSTANCJE NIEBEZPIECZNE DLA ŚRODOWISKA MORZA BAŁTYCKIEGO KTÓRYMI ZAJMUJE SIĘ PROJEKT COHIBA:**

1. dioksyny (PCDD), furany (PCDF) & dioksynopodobne polichlorowane bifenylole

2. związki trójbutylocyny (TBT) - stanowią potencjalne zagrożenie dla zdrowia człowieka.

związki trójfenylocyny (TPhT)

eter pentabromodifenyłowy (pentaBDE)

3. eter oktabromodifenyłowy (oktaBDE)

eter dekabromodifenyłowy (dekaBDE)

są kancerogenami o właściwościach substancji endokrynnie czynnych, działaniu neuro- i immunotoksycznym.

4. sulfonian perfluorooktanu (PFOS)

kwasy perfluorooktanowe (PFOA) – używany m.in. do produkcji teflonu – może mieć działanie rakotwórcze

5. Heksabromocyklododekan - ma zdolność do kumulowania się w organizmach żywych, jest toksyczny i wpływa negatywnie na układ hormonalny.

6. nonylofenol / etoksylaty nonylofenolu (NP / NPE)

efekt estrogenny – feminizacja i obojnactwo organizmów wodnych, a w efekcie także i organizmu człowieka

7. oktylofenol (OP) / etoksylaty oktylofenoli (OPE)

8. krótkołańcuchowe parafiny chlorowane (SCCP)

średniołańcuchowe parafiny chlorowane (MCCP)

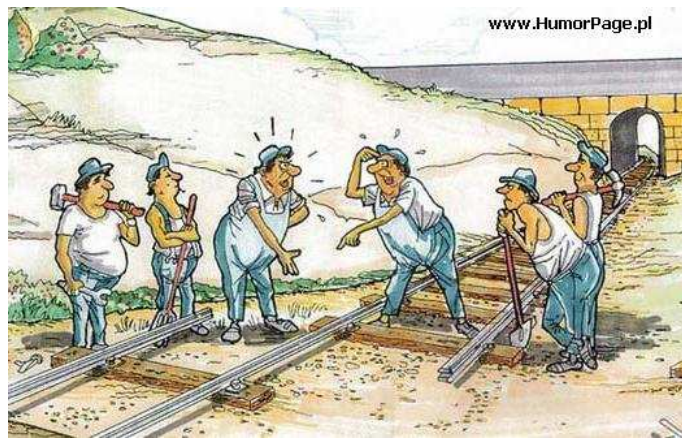
9. endosulfan

10. rtęć (Hg)

11. kadm (Cd)

# PROBLEMY DO ROZWIĄZANIA – wybrane zagadnienia

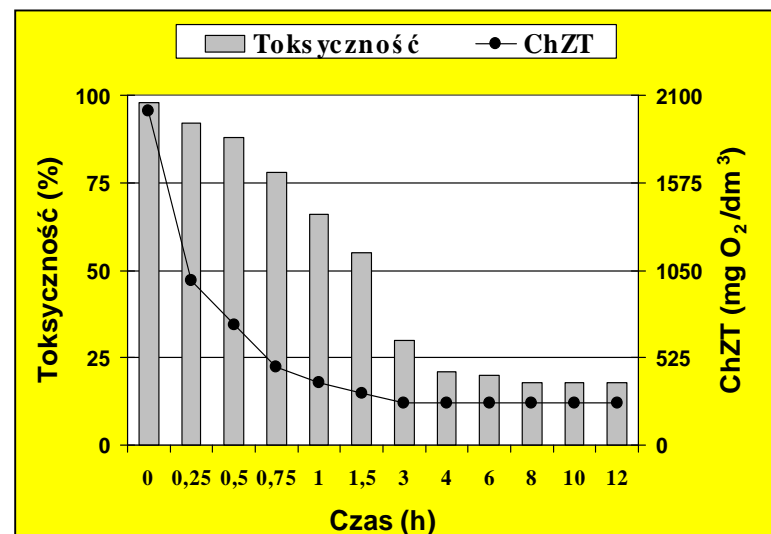
- odprowadzenie do kanalizacji czy własna oczyszczalnia?
- nie usuwamy z zasady pojedynczych substancji ale całe grupy
- oczyszczanie ścieków (ew. wybranych strug) u źródła – taniej, ekonomiczniej
- dobór technologii oczyszczania – czy ekspert jest potrzebny?
- dobór technologii oczyszczania – czy badania są potrzebne?



# CZY OCZYSZCZONE ŚCIEKI PRZEMYSŁOWE SĄ BEZPIECZNE DLA ŚRODOWISKA?

wysokie efekty degradacji zanieczyszczeń organicznych nie zawsze wiążą się z efektywnym obniżeniem toksyczności ścieków gdyż powstające produkty pośrednie reakcji utleniania mogą być także w różnym stopniu toksyczne

skuteczne oczyszczanie ścieków o charakterze toksycznym powinno uwzględniać nie tylko stopień degradacji zanieczyszczeń organicznych, związków biogennych oraz substancji specyficznych, ale także obniżenie ich toksyczności do akceptowalnego poziomu



**DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ**

**COHIBA**