

Lucyna Przywara¹

OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW TŁUSZCZOWYCH Z ZASTOSOWANIEM PROCESU KOAGULACJI

Streszczenie. W artykule omówiono badania określenia efektywności oczyszczania rzeczywistych ścieków z produkcji olejów jadalnych i margaryny w procesie koagulacji stosując następujące koagulanty: PAX 18, PAC 16, glinian sodu, różniące się zawartością glinu. Efektywność procesu oczyszczania fizyko-chemicznego analizowanych ścieków określono na podstawie zmian wartości następujących wskaźników zanieczyszczeń: chemicznego zapotrzebowania tlenu, fosforanów oraz siarczanów.

Słowa kluczowe: ścieki z przemysłu tłuszczowego, koagulanty glinowe, koagulacja

WSTĘP

Zgodnie z definicją zawartą w art. 9 Ustawy Prawo Wodne z dnia 18 lipca 2001 [20], ścieki przemysłowe to ścieki, niebędące ściekami bytowymi albo wodami opadowymi lub roztopowymi, powstałe w związku z prowadzoną przez zakład działalnością handlową, przemysłową, składową, transportową lub usługową, a także będące ich mieszaniną ze ściekami innego podmiotu, odprowadzane urządzeniami kanalizacyjnymi tego zakładu. Ilość i rodzaj tych ścieków zależy od rodzaju przedsiębiorstwa, technologii produkcji, ilości zużywanej wody.

Nieoczyszczone ścieki tłuszczowe mogą negatywnie wpływać na sieć kanalizacyjną, komunalną oczyszczalnię ścieków i stanowić zagrożenie dla środowiska. Do najczęściej występujących organicznych składników ścieków tłuszczowych zalicza się: tłuszcze, oleje, fosfolipidy, a zanieczyszczeniami nieorganicznymi są jony siarczanowe, chlorkowe, fosforanowe, węglanowe, siarkowodór i itp. Aby ułatwić pracę komunalnych oczyszczalni ścieków, do zakładów przemysłowych wprowadzono ograniczenia, zarówno do jakości oraz ilości zrzucanych ścieków do kanalizacji miejskiej. Doprowadziło to do ograniczenia ilości zrzucanych ścieków przez zakłady przemysłowe lub wybudowania przyzakładowych podczyszczalni czy oczyszczalni ścieków.

Generalnie ścieki tłuszczowe charakteryzują się wysoką zawartością zanieczyszczeń organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT, dlatego zastosowanie metod biologicznych tlenowych czy beztlenowych [3] do oczyszczania tego rodzaju ścieków jest uzasadnione. Oleje i tłuszcze jako główny składnik ścieków tłuszczowych ulegają biodegradacji w warunkach beztlenowych [1, 8], tlenowych [9, 11, 12].

¹ Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, ul. Willowa 2, Bielsko-Biała, 43-309, e-mail: l.przywara@ath.bielsko.pl

Obecnie zastosowanie mają jednostopniowe i dwustopniowe metody beztlenowe oraz układy beztlenowo-tlenowe [13, 14]. Za tego typu systemami przemawia m.in. niska energochłonność, mały przyrost biomasy oraz odporność na znaczną nierównomierność obciążenia. Należy jednak pamiętać, że korzystanie z metod beztlenowych powoduje wiele ograniczeń. W układach tych nie można efektywnie usuwać związków biogenych, dlatego zalecane jest stosowanie układów doczyszczania tlenowego z procesami nityfikacji i denityfikacji.

Nie podczyszczone tego rodzaju ścieki (zawierające substancje tłuszczowe, znaczne ilości fosforanów i siarczanów) mogą całkowicie zakłócić biologiczne oczyszczanie ścieków powodując tworzenie się kożucha w komorach napowietrzania lub wypływanie osadu [9] lub w przypadku obecności substancji tłuszczowych, jako czynnika inhibitującego zahamować proces oczyszczania. Przed oczyszczaniem biologicznym ścieki należy poddać wstępnej obróbce. Na podczyszczalniach ścieków tłuszczowych do wstępnej obróbki wykorzystuje się metody fizyczne polegające na oddzieleniu składników ścieków w postaci cząstek (substancje sedymentujące, tłuszcze oraz oleje wypływające na powierzchnię). Również wykorzystywane są metody mechaniczne czy chemiczne. Metody chemiczne służą m.in. do rozszczepiania mydła oraz emulsji przy pomocy kwasów, soli metali oraz wodorotlenków wapnia.

W przypadku tłuszczu oraz związków fosforu najpopularniejszymi metodami ich usuwania jest koagulacja objętościowa oraz chemiczne strącanie. Przeważnie chemiczne strącanie występuje łącznie z procesem koagulacji. Procesy te wzajemnie się dopełniają i są praktycznie niemożliwe do oddzielenia i przebiegają z wykorzystaniem tych samych reagentów. Chemiczne strącanie najczęściej jest przeprowadzane przy użyciu soli glinu, żelaza bądź wapna. Istnieje również możliwość stosowania mieszanin dwóch różnych koagulantów. Ścieki tłuszczowe z uwagi na złożony charakter ich jakości i zanieczyszczenie wymagają indywidualnego podejścia i określenia metody podczyszczania wraz z zastosowanym reagentem. Dobór odpowiedniego rodzaju koagulantu odgrywa ważną rolę w określeniu możliwości zastosowania do procesu podczyszczania ścieków z produkcji olejów jadalnych i margaryny. Parametrem, który powinien być brany pod uwagę przy wyborze właściwego preparatu jest nie tylko uzyskiwana efektywność usuwanych zanieczyszczeń, ale również wymagana dawka oraz ilość i właściwości sedymentacyjne osadu.

Koagulanty glinowe wykorzystywane są nie tylko do oczyszczania wody [19, 21, 22], ale również do oczyszczania ścieków komunalnych [5], przemysłowych m.in. siarczan glinu do usuwania boru ze ścieków pochodzących z huty miedzi [15]. Podczyszczanie odcieków ze składowiska odpadów stałych również wykonuje się wykorzystując koagulanty glinowe [10].

Koagulantem często stosowanym do oczyszczania wody, czy ścieków przemysłowych jest siarczan glinu. Jest on najtańszym reagentem o dużej skuteczności działania w stosunku do typowych zanieczyszczeń: takich jak fosforany, związki organiczne. Posiada on również wiele wad, które ograniczają jego przydatność, bowiem wywołuje lub intensyfikuje korozyjność kwasowęglową, w stopniu zależnym od jego dawki oraz

zasadowości ogólnej i pH wody [16]. Dlatego też reagent ten zastępowany jest przez reagenty wstępnie hydrolizujące. Do najważniejszych zalet tych reagentów należy zaliczyć większą skuteczność działania oraz związaną z nią możliwość zmniejszenia wymaganych dawek.

Oczyszczanie ścieków tłuszczowych w przypadku zastosowania siarczanu glinu jednocześnie powoduje znaczne dodatkowe zwiększenie zasolenia ścieków – zwiększenie stężenia siarczanów. Celem przeprowadzonych i opisanych badań było określenie skuteczności zastosowania koagulantów takich jak PAX 18, PAC 16 i glinianu sodu do oczyszczania ścieków tłuszczowych.

METODYKA BADAŃ

Procesowi oczyszczania poddano ścieki tłuszczowe pochodzące z zakładu produkującego oleje jadalne i margarynę. Skład fizyczno-chemiczny uwarunkowany jest głównie od przerabianego surowca, stosowanych reagentów w procesie technologicznym oraz stosowanej technologii. W tabeli 1 zestawiono zakres wartości (minimalne i maksymalne) wybranych wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki tłuszczowe. Ścieki charakteryzowały się lekko kwaśnym odczynem, wysoką wartością przewodności elektrolitycznej, co wskazuje na dużą zawartość rozpuszczonych soli. Zawierały ponadto wysokie stężenia zanieczyszczeń organicznych wyrażonych jako ChZT oraz fosforanów i siarczanów.

Zastosowano trzy koagulanty glinowe, którymi były wodne roztwory różnych soli glinu o nazwie handlowej PAX 18 firmy Kemipol [6], PAC 16 firmy ZC Złotniki (obecnie Kemipol) i glinian sodowy firmy Brenntag [7]. Poszczególne reagenty charakteryzowały się różną zawartością glinu i zasadowością. Charakterystykę wybranych koagulantów podaną przez producentów zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 1. Charakterystyka ścieków tłuszczowych poddanych oczyszczaniu

Table 1. Fatty wastewater characteristics before preliminary treatment

Wskaźniki zanieczyszczeń Pollutants	Jednostka Unit	Wartość Value	Wskaźniki zanieczyszczeń ścieków odprowadzanych do odbiornika (DZ.U.2009, Nr 27, poz.169) Pollutants of wastewater
ChZT COD	mg O ₂ /dm ³	584 – 5900	125
Fosforany Phosphates	mg PO ₄ /dm ³	500 – 720	–
Fosfor ogólny Phosphorus total	mg P/ dm ³	–	10
Siarczany Sulphate	mg SO ₄ /dm ³	2300 – 4660	500
pH		4,74 – 6,48	6,5 – 9
Przewodnictwo Conductivity	µS/cm	3780 – 6310	–

Tabela 2. Wybrane właściwości testowanych koagulantów glinowych**Table 2.** Properties selected of tested aluminum coagulants

Koagulant Coagulant	pH	Al (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Zasadowość (%) Alkalinity	Gęstość w 20 °C (kg/m ³) Density in 20 °C (kg/m ³)
PAX 18 Chlorek poliglinu Polyaluminum chloride	1,0±0,2	9,0 ±0,3	17,0 ±0,6	41±3	1 360 ±10
PAC 16 Polichlorek glinu Aluminum polichloride	1,2± 0,5	ok. 8,2	15,5 ±0,4	32-38	1350±10
Glinian sodu Sodium aluminate	ok. 14	ok. 9,5	18,0±1	–	1 500±50

Proces koagulacji i jednocześnie strącania fosforanów prowadzono metodą naczyniową w naczyniach szklanych o pojemności 2 dm³, których zawartość mieszana była przy pomocy mieszadła wolnoobrotowego sześciostanowiskowego JLT6.

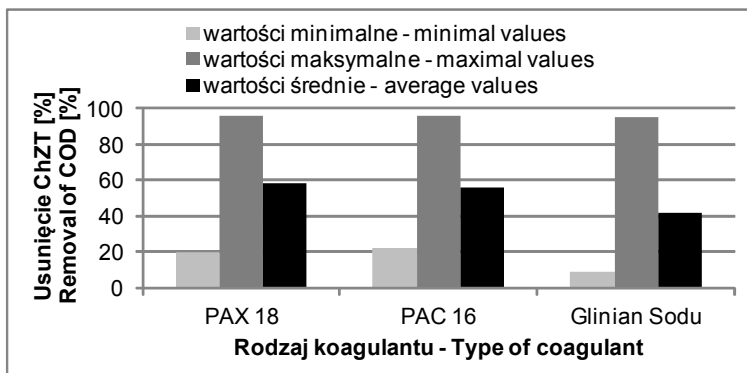
Mieszanie ścieków z koagulantem prowadzono w dwóch etapach – mieszanie szybkie i mieszanie wolne. Mieszanie szybkie miało na celu wymieszać całą objętość ścieków wraz z dodanym koagulantem, a mieszanie wolne zapewniało powstawanie kłaczków, które w dalszej kolejności tworzyły większe aglomeraty. Mieszanie szybkie prowadzono przez 1 min., a wolne przez okres 30 min. Po wolnym mieszanii zawartość reaktorów poddano procesowi sedymentacji wciągu 30 min.

Stopień usunięcia zanieczyszczeń z oczyszczanych ścieków tłuszczowych oceniono na podstawie zmiany wartości wskaźników takich jak: chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), fosforany i siarczany.

W ściekach surowych i oczyszczonych (po koagulacji i sedymentacji) oznaczono wartość pH, zawartość związków organicznych określonych jako chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), a także fosforany i siarczany zgodnie z obowiązującymi normami [4]. Do oznaczeń spektrofotometrycznych wykorzystano spektrofotometr HACH Lange DR 5000.

WYNIKI I DYSKUSJA

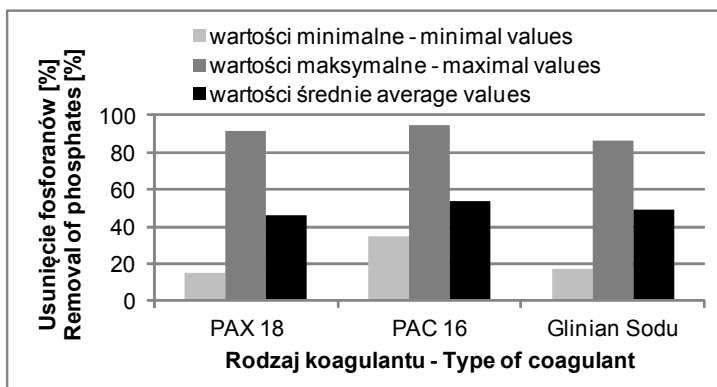
Badając stopień usunięcia związków organicznych wyrażonych jako ChZT podczas procesu koagulacji solami glinu stwierdzono różną efektywność tego procesu. Wyniki badań wykazały, że pomimo dużej zmienności jakościowej badanych ścieków, efektywność ta wynosiła od 9 do 96%. Na rysunku 1 zilustrowano wpływ rodzaju koagulantu na efektywność oczyszczania ścieków tłuszczowych – usuwania związków organicznych określonych jako ChZT. Najlepsze rezultaty uzyskano stosując koagulanty PAX 18 oraz PAC 16. Dla obu zastosowanych koagulantów uzyskano średnią efektywność usunięcia ChZT na poziomie 58% dla PAX 18 i 56% dla PAC 16, a dla glinianu sodu średnio 40%. Uzyskane rezultaty są poprawne i potwierdzone w innych badaniach przeprowadzonych przy użyciu polichlorku glinu [10], czy koagulantu PAX [2].



Rys. 1. Skuteczność usuwania ChZT po procesie koagulacji
 Fig. 1. Efficiency of COD removal after processes of coagulation

Z przebadanych koagulantów najniższą wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu ścieków oczyszczonych odnotowano dla koagulantu PAC 16 oraz dla PAX 18. Wynosiły one odpowiednio $189 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ i $191 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$, a stopnie obniżenia wskaźnika ChZT były odpowiednio na poziomie 96,6% i 95,4%. Natomiast przy zastosowaniu glinianu sodu uzyskano najniższą wartość ChZT na poziomie $285 \text{ mg mgO}_2/\text{dm}^3$.

Równocześnie wykonane analizy fosforanów w ściekach po przeprowadzenie procesu koagulacji objętościowej, a zarazem procesu strącania w przypadku zastosowania PAC 16 pozwoliło na uzyskanie znacznie lepszych efektów usunięcia fosforanów w porównaniu do ścieków oczyszczanych, w których zastosowano PAX 18 lub glinian sodu (rys. 2). Uzyskane średnie wartości usunięcia fosforanów są jednak na zbliżonym poziomie i wynoszą odpowiednio 46% dla PAX 18, 49% dla glinianu sodu i 54% dla PAC 16. Wykonane analizy wykazały największe obniżenie zawartości



Rys. 2. Skuteczność usuwania fosforanów po procesie koagulacji
 Fig. 2. Efficiency of phosphate removal after processes of coagulation

fosforanów w odniesieniu do wartości tego wskaźnika w ściekach surowych o 664 mg PO₄/dm³ (z poziomu 720 mg PO₄/dm³ do wartości 56 mg PO₄/dm³) dla PAX 18 i o 684 mg PO₄/dm³ (z poziomu 720 mg PO₄/dm³ do wartości 36 mg PO₄/dm³) dla PAC 16. Jednocześnie stosując glinian sodu dla tych samych ścieków (stężenie fosforanów na poziomie 720 mg PO₄/dm³) uzyskano zawartość fosforanów w ściekach oczyszczonych na poziomie 344 mg PO₄/dm³.

Według danych literaturowych [2] proces chemicznej obróbki wysokoobciążonych ścieków technologicznych z produkcji płyt drewnopochodnych MDF oparty na procesie koagulacji przy zastosowaniu PAX 16 i glinianu sodu również pozwala na znaczną redukcję ładunku zanieczyszczeń – do 70% redukcja ChZT i 84% redukcja zawartości fosforu.

Zastosowane reagenty dodatkowo przyczyniają się do zmniejszenia zawartości siarczanów w oczyszczanych ściekach, lecz nie w każdym analizowanym przypadku. Najlepsze efekty uzyskano stosując koagulant PAC 16. Zawartość siarczanów zmniejszyła się średnio o 42%. Zmniejszenie zawartości siarczanów w wadach dołowych stwierdzono również podczas chemicznego strącania z wykorzystaniem soli glinu [18].

Uzyskiwana efektywność oczyszczania ścieków tłuszczowych w procesie koagulacji (przy zastosowaniu koagulantów glinowych) nie umożliwia uzyskanie wartości parametrów jakości ścieków poniżej dopuszczalnych poziomów, określonych w aktualnych regulacjach prawnych w tym zakresie. Przed ich odprowadzeniem do kanalizacji powinny być poddane procesowi podczyszczania np. w warunkach tlenowych.

WNIOSKI

Analizując wyniki zebrane w toku przeprowadzonych prac badawczych można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Możliwe jest zastosowanie koagulantów glinowych jedynie do podczyszczania ścieków tłuszczowych, bowiem oczyszczone w procesie koagulacji ścieki tłuszczowe nie mogą być odprowadzane do odbiornika czy kanalizacji z uwagi na zbyt duże wartości oznaczanych wskaźników zanieczyszczeń.
2. Przebadane koagulanty glinowe zapewniły praktycznie porównywalny stopień zmniejszenia zawartości związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT średnio na poziomie ok. 50%.
3. Z przebadanych koagulantów do oczyszczania ścieków tłuszczowych w celu usunięcia związków organicznych najkorzystniejsze okazały się koagulanty PAX 18 i PAC 16, a ze względu na stopień usunięcia fosforanów i siarczanów w procesie strącania największą efektywność uzyskano stosując koagulant PAC 16.

PIŚMIENNICTWO

1. Bogucki A. 2008. Efektywność usuwania substancji tłuszczowych w układzie oczyszczania ścieków miejskich.. *Rocznik Ochrony Środowiska*. Tom 10: 481-489.
2. Borkowski J. 2009. Zastosowanie chemicznego wspomaganie procesu z osadem czynnym do oczyszczania wysokoobciążonych ścieków technologicznych z linii produkcji płyt drewnopochodnych MDF. *Gaz, woda i technika sanitarna*. 09: 63-66.
3. Chipasa K.B., Mędrzycka K. 2006. Behavior of lipids in Biological wastewater treatment processes. *J Ind Microbiol Biotechnol*. 33: 635-645.
4. Eaton A.D., Clesceri L.S., Greenberg A.E. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington.
5. Heinrich Z. 2005. Aspekty technologiczno – ekonomiczne stosowania różnych koagulantów w procesie wstępnej koagulacji objętościowej. *Gaz, woda i technika sanitarna*. 1: 24-29.
6. Informacje firmowe o produkowanych koagulantach PAX 18 i PAC 16.2012. Kemipol Sp. z o.o. Police.
7. Informacje firmowe o koagulancie - glinian sodu. 2012. Brenntag Polska Sp. z o.o. Kędzierzyn-Koźle.
8. Khoufi S., Aloui F., Sayadi S. 2008. Extraction of antioxidants from olive mill wastewater and electro-coagulation of exhausted fraction to reduce its toxicity on anaerobic digestion. *J. of Hazardous Materials*. 151: 531-539.
9. Kiepuski J. 2007. Biodegradacja tłuszczów w ściekach, odpadach i gruncie. *Inżynieria Ekologiczna*. 19: 106-112.
10. Leszczyński J. 2011. Podczyszczanie odcieków ze składowiska odpadów stałych metodą koagulacji. *Inżynieria Ekologiczna*. 25: 242-250.
11. Łobos-Moysa E., Bodzek M., Kopytiuk M., Mateja M. 2008. Badania wpływu oleju roślinnego na skuteczność oczyszczania ścieków osadem czynnym. *Ochrona Środowiska*, 30, 2: 35-38.
12. Łobos-Moysa E., Dudziak M. 2011. Biodegradacja kwasów tłuszczowych (C8:0 - C22:1) zawartych w ściekach komunalnych metoda osadu czynnego, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, t.14, nr 2: 167-173.
13. Martinez-Garcia G., Jonson A.C., Bachmann R.T., Williams C.J., Burgoyne A., Edyvean R.G.J. 2007. Two-stage biological treatment of olive mill wastewater with whey as cosubstrate. *International Biodegradation & Biodegradation*. 59: 273-282.
14. Mohan P.K., Nakhla G., Yanful E. K. 2006. Biocinetics of biodegradation of surfactants under aerobic, anoxic and anaerobic conditions. *Water Research*. 40, 3: 533-540.
15. Pasiecznik I., Mańczak M. 2009. Usuwanie boru ze ścieków z zastosowaniem siarczanu glinu. *Form eksploatatora*. 2: 37-38.
16. Rak M., Świdarska-Bróż M., 1999. Porównanie skuteczności siarczanu glinu i koagulantu PAC w oczyszczaniu wód. *Ochrona Środowiska*. 4(75): 21-24.
17. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 28 stycznia 2009 roku, zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. 2009. *Dz.U.* Nr 27, poz.169.
18. Sobczyk M., Gumińska J. 2003. Usuwanie siarczanów wód dołowych. *Wiadomości Górnicze*. 2: 72-75.

19. Świdarska-Bróz M., Rak M., Mołczan M., Biłyk A. 2008. Wpływ zasadowości koagulantów glinowych i pH wody na usuwanie zanieczyszczeń organicznych. *Ochrona Środowiska* 30, 4: 29-33.
20. Ustawa Prawo wodne z dnia 18 lipca 2001 roku. 2012. Tekst jednolity Dz. U Nr 115, poz.1229.
21. Wilmański K., Trzebiatowski M.. 2009. Usuwanie substancji organicznych z wody powierzchniowej procesach koagulacji i sorpcji na pylistym węglu aktywnym. *Ochrona Środowiska* 4: 39-42.
22. Zimoch I., Kolarczyk B, Sołtysik A. 2007. Zastosowanie koagulantów wstępnie hydroli-zowanych do intensyfikacji oczyszczania wody powierzchniowej w wodociągu Czaniec. *Ochrona Środowiska*. 3: 45-49.

FATTY WASTEWATER TREATMENT WITH THE APPLICATION OF COAGULATION

Summary

The article discusses the study, whose aim was to determine the efficiency of edible fats and oils wastewater treatment in the process of coagulation. In the process of coagulation volume was tested of three different coagulants containing various amount of reactive aluminum: PAX 18, PAC 16 and sodium aluminate. Efficiency of physical-chemical treatment of fatty wastewater was determined based on change in indicators of pollution; chemical oxygen demand, phosphate and sulphate.

Keywords: edible fats and oils wastewater, aluminum coagulants, coagulation