

LUCYNA PRZYWARA

Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska
Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej

OCENA SKUTECZNOŚCI ZASTOSOWANIA SOLI ŻELAZA W OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych z użyciem czterech koagulantów: dwóch reagentów z grupy PIX (PIX 109, PIX 111), Brenntafloc F3 oraz chlorku żelaza (III), stosując różne dawki reagentów w jednakowych warunkach temperatury oraz parametrach technologicznych procesów koagulacji i sedymentacji. Badania przeprowadzono z użyciem rzeczywistych ścieków z produkcji margaryny i olejów jadalnych. W ocenie efektywności procesu zwracano szczególną uwagę na stopień usunięcia fosforanów. Istotnym parametrem w ocenie prób doświadczalnych było także oznaczenie zawartości związków organicznych określonych jako ChZT oraz oznaczenie indeksu objętościowego osadu w celu określenia własności sedymentacyjnych osadu.

Słowa kluczowe: ścieki tłuszczowe, koagulanty żelazowe, koagulacja

Wstęp

Wzrost wymagań dotyczących jakości ścieków odprowadzanych do odbiorników spowodował konieczność zwiększenia skuteczności oczyszczania ścieków przez zakłady przemysłowe. Szczególnie ważne są substancje biogenne takie jak związki azotu i fosforu oraz związki organiczne. Zwiększenie efektywności oczyszczania ścieków wiąże się z rozbudową systemów oczyszczania o nowe procesy jednostkowe lub modyfikacją stosowanych procesów jednostkowych. W przypadku oczyszczania ścieków z przemysłu tłuszczowego dobrą skuteczność zapewniają procesy fizyko-chemiczne z użyciem np. flotacji czy koagulacji (AWAD i IN. 2004). Oczyszczanie takich ścieków może być również prowadzone na drodze biologicznej w warunkach tlenowych (BEC-KER i IN. 1999, ŁOBOS-MOYSA i IN. 2008), beztlenowych (KHOUIFI i IN. 2008) lub beztlenowo-tlenowych (MARTINEZ-GARCIA i IN. 2007).

Ze względu na brak możliwości wprowadzenia procesu biologicznego oczyszczania dla analizowanych ścieków wzrost skuteczności procesu oczyszczania wiąże się tylko

z wprowadzeniem nowych reagentów do koagulacji zanieczyszczeń ścieków. Najczęściej stosowane do oczyszczania ścieków z przemysłu tłuszczowego jest wapno w postaci mleka wapiennego. Jest niewątpliwie najtańszym reagentem o dużej skuteczności działania w stosunku do typowych zanieczyszczeń, związków organicznych czy fosforanów. Wapno w postaci mleka wapiennego ma jednak wiele wad, które ograniczają jego przydatność. Do podstawowych mankamentów tego reagenta należy zaliczyć wysoki zakres wartości pH działania oraz fakt powstawania dużej ilości osadów, które należy unieszkodliwić.

Celem badań opisanych w niniejszej pracy było określenie skuteczności zastosowania koagulantów PIX 109, PIX 111, Brenntafloc F3, chlorek żelaza (III) do oczyszczania ścieków z produkcji margaryny i olejów jadalnych. Badania przeprowadzono stosując różne dawki reagentów, przeprowadzonych w jednakowych warunkach temperatury oraz parametrach technologicznych procesu koagulacji i sedymentacji.

Material i metody

W ocenie efektywności wybranych reagentów procesu koagulacji wykorzystano wyniki badań, których przedmiotem były próbki ścieków z przemysłu tłuszczowego, charakteryzujące się różnym poziomem zanieczyszczenia (tab. 1). Do ich oczyszczania zastosowano różniące się zawartością żelaza koagulanty wstępnie zhydrolizowane PIX 109 i PIX 111 firmy Kemipol (INFORMACJE... 2010 a), Brenntafloc F3 firmy Brenntag (INFORMACJE... 2010 b) oraz chlorek żelaza (III) jako powszechnie stosowany koagulant (tab. 2).

Tabela 1. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach tłuszczowych
Table 1. Value of pollutants in fatty wastewaters

Próbka ścieków Sample of wastewater	pH	Przewodnictwo Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Fosforany (PO_4^{3-}) Phosphates (PO_4^{3-}) (mg/dm^3)	ChZT (O_2) COD (O_2) (mg/dm^3)
1	5,22	3 000	380	2 050
2	5,76	2 560	368	1 980
3	4,66	6 330	524	2 108
4	4,83	4 250	575	8 007

Testy koagulacji objętościowej przeprowadzono stosując 2 minuty szybkiego mieszania z prędkością obrotową mieszadeł 100/min., a następnie 30 min. flokulacji z prędkością obrotową 25/min. Po koagulacji próbki ścieków poddano sedymentacji w czasie 30 minut. W ściekach surowych i oczyszczonych (po koagulacji i sedymentacji), zgodnie z obowiązującymi normami (EATON i IN. 2005) oznaczono wartość pH, zawartość fosforanów, zawartość związków organicznych określonych jako chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), a także indeks objętościowy osadu. W badaniach

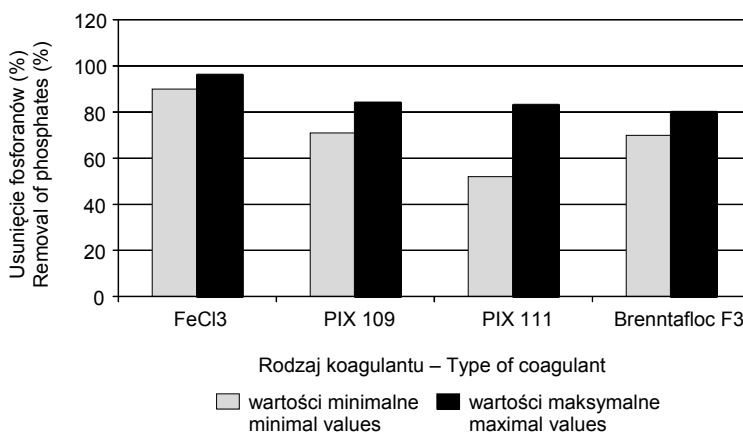
określono wpływ rodzaju i dawek koagulantów na skuteczność usuwania fosforanów i związków organicznych.

Tabela 2. Wybrane właściwości testowanych koagulantów żelazowych
Table 2. Properties selected of the tested ferric coagulants

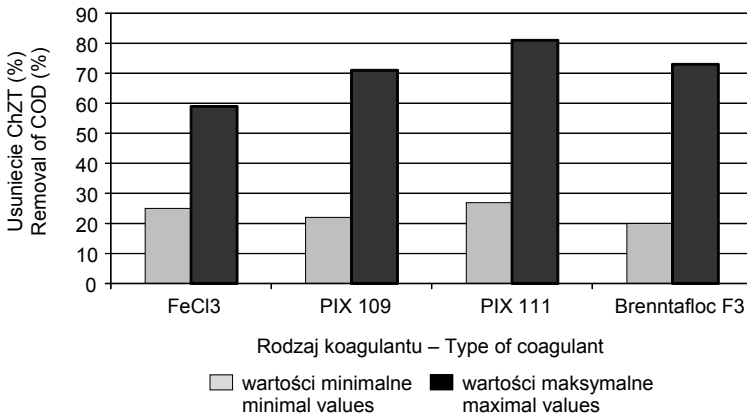
Wskaźnik Indicator	Chlorek żelaza III – Ferric chloride			
	FeCl ₃ – 5%	PIX 109	PIX 111	Brenntafloc F3
pH	ok. 1	ok. 1	< 1	ok. 1,5
Żelazo ogólne (%) Iron total (%)	1,7 ±0,7	10,5 ±0,5	13,4 ±0,6	12,8 ±14,0
Chlorki (%) Chlorides (%)	3,0-4,0	19 ±1	27 ±1	26-28
Gęstość w 20°C (kg/m ³) Density in 20°C (kg/m ³)	1050-1150	1270-1370	1380-1500	1350-1500

Wyniki i dyskusja

Ocenę procesu oczyszczania ścieków tłuszczowych z użyciem soli żelaza dokonano na podstawie analizy efektywności usuwania fosforanów (rys. 1) i związków organicznych określonych jako ChZT (rys. 2). Wyniki badań wykazały, że pomimo dużej zmienności jakościowej ścieków tłuszczowych, w wyniku procesu koagulacji efektywność usunięcia fosforanów od 52% do 96%. Najlepsze rezultaty uzyskano stosując chlorek żelaza (III), tj. od 90% do 96% usunięcia fosforanów.



Rys. 1. Skuteczność usuwania fosforanów po procesie koagulacji
Fig. 1. Efficiency of phosphate removal after processes of coagulation

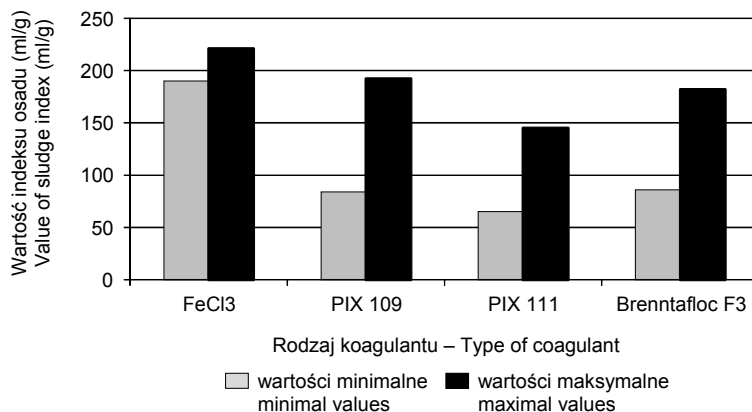


Rys. 2. Skuteczność usuwania ChZT po procesie koagulacji
Fig. 2. Efficiency of COD removal after processes of coagulation

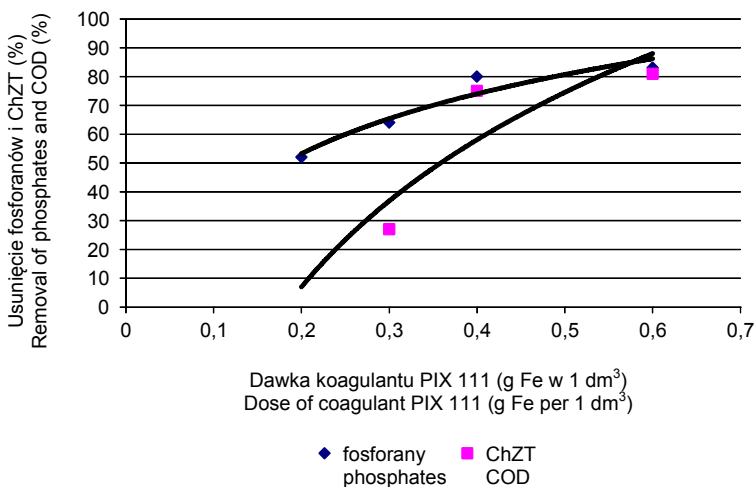
Równocześnie wykonane analizy ChZT wykazały obniżenie zawartości związków organicznych. Obniżenie wartości wskaźnika ChZT wyniosło od ok. 20% do 80% dla zastosowanych koagulantów. Stosując chlorek żelaza (III), uzyskano zaledwie od 25% do 59% obniżenie wartości wskaźnika ChZT. Znacznie lepsze rezultaty usunięcia związków organicznych uzyskano z użyciem koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. Można je uszeregować według uzyskanych efektywności usunięcia związków organicznych (ChZT) – największa i najlepsza dla PIX 111, następnie Brenntafloc F3 i PIX 109. Uzyskane rezultaty są poprawne i potwierdzone w innych badaniach przeprowadzonych w skali technicznej (PIECUCH i PIEKARSKI 2005, PIEKARSKI i IN. 2008) i na ściekach z produkcji mrożonek (CHMIELEWSKI 2010) oraz na roztworach modelowych w warunkach laboratoryjnych (KALETA 2010).

Niekorzystny wpływ na właściwości sedymentacyjne osadu stwierdzono w przypadku zastosowania chlorku żelaza (III), uzyskując wartość indeksu objętościowego osadu powyżej 150 ml/g (rys. 3). Osad uzyskany w procesie koagulacji PIX 111 wykazywał bardzo dobrą charakterystykę sedymentacyjną – indeks objętościowy osadu wynosił od 55 ml/g do 148 ml/g, co jest zgodne z danymi literaturowymi (MIKSCH i SIKORA 2010).

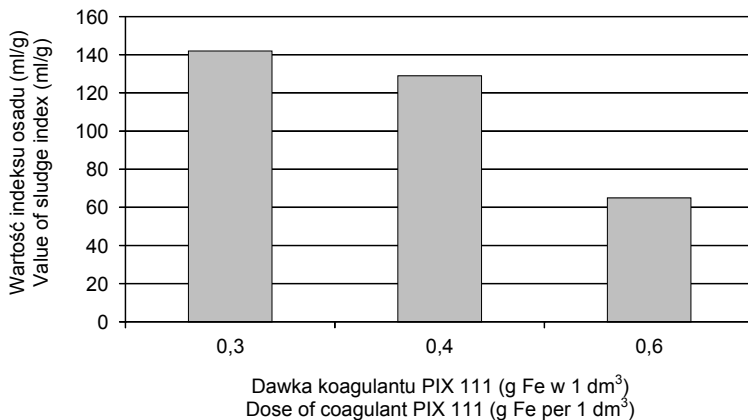
Wyniki badań potwierdziły, że skuteczność usuwania zanieczyszczeń ze ścieków zwiększa się wraz ze wzrostem dawki koagulantów żelazowych. Stwierdzono to w przypadku wszystkich badanych koagulantów. Wpływ dawki koagulantu na efektywność usuwania fosforanów i zmniejszenie ChZT oraz uzyskane wartości indeksu objętościowego osadu na przykładzie PIX 111 zobrazowano odpowiednio na rysunkach 4 i 5. Przy zwiększeniu dawki koagulantów z 0,3 g do 0,6 g Fe w 1 dm³ obserwowano dodatkowe 21-procentowe zmniejszenie stężenie fosforanów w ściekach oczyszczonych. Znacznie lepsze rezultaty uzyskano dla wskaźnika ChZT, gdyż uzyskano wzrost efektywności usuwania związków organicznych z wartości 27% do 81%.



Rys. 3. Wartość indeksu objętościowego osadu
Fig. 3. Value of sludge volume index



Rys. 4. Wpływ dawki PIX 111 na usunięcie fosforanów i związków organicznych (ChZT)
Fig. 4. Influence of the dose of PIX 111 on phosphate and COD removal



Rys. 5. Wpływ dawki PIX 111 na wartość indeksu objętościowego osadu
 Fig. 5. Influence of the dose of PIX 111 on value of sludge volume index

Wnioski

W ocenie efektywności procesu zwracano szczególną uwagę na stopień redukcji fosforanów. Istotnym parametrem w ocenie prób doświadczalnych było także oznaczenie zawartości związków organicznych określonych jako ChZT oraz oznaczenie indeksu osadu w celu określenia właściwości sedymentacyjnych osadu. Wprowadzenie chemicznego oczyszczania, tj. koagulacji i flokulacji, w istotny sposób poprawia jakość ścieków oczyszczonych przez zwiększenie usunięcia fosforanów i związków organicznych. W przypadku oznaczanych wskaźników jakościowych wraz ze wzrostem dawki koagulantów wzrastało usunięcie zanieczyszczeń ze ścieków oczyszczanych. Koagulanty wstępnie zhydrolizowane typu PIX okazały się skuteczniejsze niż tradycyjny koagulant, jakim jest chlorek żelaza (III). Dodatkowo w przypadku zastosowania PIX 111 uzyskuje się polepszenie właściwości sedymentacyjnych osadu, zmniejszenie wartości indeksu objętościowego i bardziej zwartą budowę kłaczków.

Literatura

- AWAD A., SALMAN H., HUNG Y., 2004. Olive oil waste treatment. In: *Hand book of Industrial and Hazardous Wastes Treatment*. Red. L.K. Wang, Y. Hung, H.H. Lo, C. Yapijakis. New York : 737-810.
- BECKER P., KOSTER D., POPOV M.N., MARKOSSIAN S., ANTRANIKIAN G., MARKL H., 1999. The biodegradation of olive oil and the treatment of lipid-rich wool scouring wastewater under aerobic thermophilic conditions. *Water Res.* 33, 3: 653-660.
- CHMIELEWSKI K., 2010. Metodyka wprowadzania chemicznego usuwania fosforu ze ścieków w pracujących oczyszczalniach ścieków przemysłowych. *Gaz Woda Tech. Sanit.* 5: 37-39.
- EATON A.D., CLESCERI L.S., GREENBERG A.E., 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington.
- INFORMACJE firmowe o produkowanych koagulantach PIX 109 i PIX 111. 2010 a. Kemipol Sp. z o.o. Police.

- INFORMACJE firmowe o produkcie Brenntafloc F3. 2010 b. Brenntag Polska Sp. z o.o. Kędzierzyn-Koźle.
- KALETA J., 2010. Chlorek żelaza (III) I koagulanty wstępnie zhydrolizowane PIX w usuwaniu substancji humusowych z roztworów wodnych. *Gaz Woda Tech. Sanit.* 4: 33-36.
- KHOUI 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. Hazard. Mater.* 151: 531-539.
- ŁOBOS-MOYSA E., BODZEK M., KOPYTIUK M., MATEJA M., 2008. Badania wpływu oleju roślinnego na skuteczność oczyszczania ścieków osadem czynnym. *Ochr. Środ.* 30, 4: 35-38.
- 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. *Int. Biodegrad. Biodegrad.* 59: 273-282.
- MIKSCH H., SIKORA J., 2010. *Biotechnologia ścieków*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- PIECUCH T., PIEKARSKI J., 2005. Coagulation and sedimentation processes as the first processing plant. *Arch. Environ. Protect.* 31, 4: 33-44.
- PIEKARSKI J., PIECUCH T., DĄBROWSKI T., 2008. Oczyszczanie ścieków przemysłowych z produkcji gazobetonu. *Rocz. Ochr. Środ.* 10: 259-272.

ASSESSMENT OF FERRIC COAGULANTS APPLICATION FOR THE TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATER

Summary. The aim of the article was to treat industrial wastewater coming from edible fats and oils company with the application of coagulation process. Five different coagulants containing various amounts of reactive ferric (PIX 109, PIX 111, Brenntafloc F3 and ferric chloride) were tested in laboratory conditions. The experiment was conducted for various doses of reagents at constant temperature and technological parameters of the coagulation and flocculation. The assessment of various reagents and their doses was based on the concentration and degree of organic matter (COD) removal as well as sedimentation properties of the sludge, generated as a by-product of the coagulation process. In particular, degree of phosphates removal was taken into consideration when assessing the effectiveness of the process.

Key words: edible fats and oils wastewater, ferric coagulants, coagulation

Adres do korespondencji – Corresponding address:

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

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

6.07.2011

Do cytowania – For citation:

*Przywara L., 2011. Ocena skuteczności zastosowania soli żelaza w oczyszczaniu ścieków przemysłowych. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #60.*