



Podczyszczanie ścieków zawierających kleje organiczne z zastosowaniem koagulantu PIX 113 oraz flokulantu Flopam DW 2160

*Barbara Juraszka, Joanna Mosińska
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

W Katedrze Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej już od lat 80. ubiegłego stulecia, prowadzone są prace dotyczące oczyszczania ścieków przemysłowych, w tym także ścieków poprodukcyjnych z zakładów przetwórstwa drewna, między innymi POLSPAN–KRONOSPAN SZCZECINEK [19÷24] oraz DREWEXiM [5÷15]. Dotychczas prowadzone prace badawcze nad podczyszczaniem ścieków z zakładu DREWEXiM miały na celu określenie optymalnych parametrów prowadzenia poszczególnych procesów jednostkowych według zaproponowanego układu technologicznego

W pracy zawarto wyniki oraz interpretację badań własnych i literaturowych podczyszczania ścieków w procesie koagulacji.

2. Metodyka badań

2.1. Charakterystyka ścieków surowych

Ścieki poprodukcyjne w Zakładzie DREWEXiM powstają na drodze płukania wałków (fot. 1) nanoszących klej na elementy łączone [2]. Ścieki gromadzone są w zbiorniku, który jest wykonany ze stali nierdzewnej (fot. 2). Jest ich niewielka ilość – ok. 4 m³/miesiąc. Ścieki te odbiera z Zakładu firma, zajmująca się utylizacją ścieków przemysłowych.

Ścieki te o barwie mleczno-szarej powstają w wyniku mycia i płukania instalacji klejowych wykorzystywanych podczas procesu produkcji. Nie są to ścieki toksyczne, jednak ze względu na swoje właściwości klejące są słabo podatne na rozkład, przekraczając w bardzo wysokim stopniu normy określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [25].



Fot. 1. Wałki nanoszące klej

Photo 1. Rollers applying glue



Fot. 2. Zbiornik na ścieki poprodukcyjne
Photo 2. Post production wastewater tank

W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę ścieków surowych wykorzystanych do badań.

2.2. Metodyka prowadzenia procesu koagulacji

W pierwszym etapie badań proces koagulacji prowadzono z zastosowaniem koagulantu PIX 113, który dozowano do ścieków w następujących dawkach: 0,0; 1,0; 1,5 i 2,0 g/dm³. Następnie ścieki poddano szybkiemu mieszaniu przez 2 minuty, po czym wolnemu mieszaniu przez 10 minut mieszadłem łopatkowym.

W kolejnym etapie badań, w celu poprawienia jakości procesu koagulacji zastosowano dodatkowo flokulant Flopam DW 2160. Odczynnik wspomagający proces koagulacji dawkowano z odpowiednim opóźnieniem tj. 1,5 minuty po koagulancie PIX. Dawka flokulantu Flopam DW 2160 wynosiła 0,9 cm³/dm³.

Flokulanty pozwalają na zmniejszenie dawki koagulantów podstawowych, przyspieszają proces powstawania kłaczków, utworzenie możliwie dużych, mocnych i ciężkich kłaczków, które dobrze opadałyby i nie ulegały rozbiciu, zmniejszają ujemny wpływ niskich temperatur wody na koagulację oraz rozszerzają zakres optymalnego pH [1].

Zastosowany w badaniach flokulantu Flopam DW 2160 jest kationowym poliakryloamidem, który rozpuszcza się w wodzie [17].

Tabela 1. Charakterystyka ścieków poprodukcyjnych wykorzystanych do badań własnych

Table 1. Characteristics of post-production wastewater used for own research

Lp.	Parametr (*)	Jednostka	Stężenie zanieczyszczeń w ściekach surowych użytych do badań w procesie koagulacji		Norma(**)
			Data pobrania		
			01.03.2010	18.03.2010	
1	pH	-	7,00	6,00	6,5 ÷ 9,0
2	BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	6,0	4,0	25
3	Zawiesina ogólna	mg/dm ³	3803	2233	35
4	Substancje rozpuszczone	mg/dm ³	2906	5196	60
5	Sucha pozostałość	mg/dm ³	6709	7429	25
6	Ogólny węgiel organiczny	mg/dm ³	19400	16800	30

(*) wskaźniki zanieczyszczeń oznaczono wg metodyki określonej w [4]

(**) – Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [25]

Koagulant PIX 113 w postaci ciemnobrązowego roztworu o następujących właściwościach fizyczno-chemicznych wg producenta – firmy Kemipol sp. z o.o. [16]:

- żelazo ogólne (Fe) 11,8 ± 0,4%
- żelazo (Fe²⁺) 0,4 ± 0,3%
- wolny kwas 5,0 ÷ 0,0%
- pH < 1,0%
- gęstość 1500 ÷ 1570 kg/m³ (20°C)
- lepkość 60 mPa·s (20°C)

Dalsze badania procesu koagulacji wykonano dla analizowanych ścieków przemysłowych z zastosowaniem koagulantu PIX 113 oraz flokulantu Flopam DW 2160. Ścieki po procesie koagulacji i sedymentacji poddano analizom. Jako parametry wynikowe oznaczono:

- odczyn,
- zawiesinę ogólną [Z_o],
- suchą pozostałość [S_P],
- substancje rozpuszczone [S_R],
- BZT₅,
- ogólny węgiel organiczny [OWO].

3. Analiza wyników badań

Wyniki badań zestawiono w tabelach 2, 3 i 4 i fotografiach 3 i 4.

Tabela 2. Wyniki pomiarów po procesie koagulacji z zastosowaniem koagulantu PIX 113

Table 2. Results of measurements after coagulation process with PIX 113

Dawka [g/dm^3] PIX	Ocena wizualna	Uwagi
1,0	-	brak zmian
1,5	+	bardzo drobne zawiesiny
2,0	++	drobne zawiesiny; lepiej się sprawdził dla drugiej porcji ścieków

Tabela 3. Wyniki badań po procesie koagulacji z zastosowaniem koagulantu PIX 113 łącznie z flokulantem Flopam DW 2160

Table 3. Results after coagulation process with PIX 113 and flocculant Flopam DW 2160

Koagulant PIX 113 dawka [g/dm^3]	Flopam DW 2160; dawka [cm^3/dm^3]	Ocena wizualna	Uwagi
1,0	0,9	-	brak zmian
1,5	0,9	+	widoczne zawiesiny
2,0	0,9	++	zawiesiny dobrze rozwinięte; bardzo dobrze sprawdził się na ściekach pobranych 18.03.10

Tabela 4. Wyniki badań wpływu dawki koagulantu PIX 113 oraz stałej dawki flokulantu Flopam DW 2160

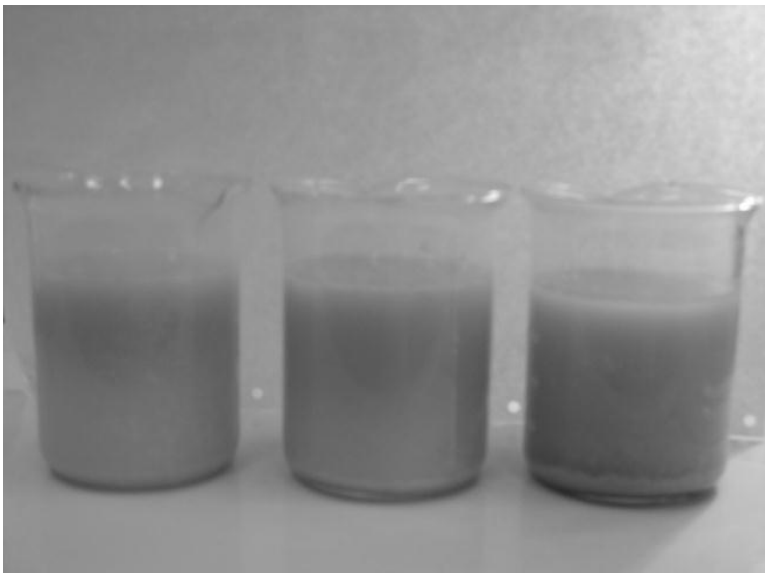
Df = 0,9 cm³/dm³ na zmianę właściwości fizyczno-chemicznych w cieczy nadosadowej

Table 4. Results of research on impact of coagulant PIX 113 dose and a constant dose of flocculant Flopam DW 2160 Df = 0.9 cm³/dm³ on change the physico-chemical properties in of liquid phase

Dawka [g/dm ³]		0	1,0		1,5		2,0	
Numer próbki:		próbka 0	próbka I		próbka II		próbka III	
Parametr	Jednostka	wynik	wynik	średnia	wynik	średnia	wynik	średnia
pH	-	6,00	7,00		7,00		7,00	
Zawiesina ogólna	mg/dm ³	2233	1198 1327	1262,5	779 1107	943	715 730	722,5
Substancje rozpuszczone	mg/dm ³	5195,5	4477 4435	4456	3623 3263	3443	2786 2346	2566
Sucha pozostałość	mg/dm ³	7428,5	5718,5		4386		3288,5	
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	10,0	0,0		-		-	
OWO	mg/dm ³	16800	5300		5000		3900	



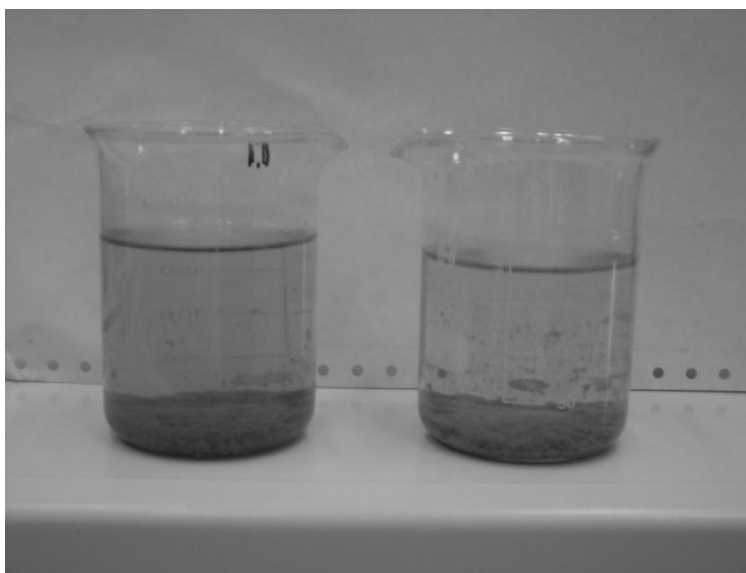
A



B

Fot. 3. Wizualna ocena skuteczności zastosowanego koagulantu PIX 113; A – ścieki przed procesem koagulacji, B – ścieki po procesie koagulacji

Photo 3. Visual assessment of the effectiveness of the applied coagulant PIX 113; A – wastewater before coagulation, B – wastewater after coagulation



Fot. 4. Wizualna ocena skuteczności zastosowanego koagulantu PIX 113 oraz flokulantu Flopam DW 2160

Photo 4. Visual assessment of the effectiveness of the applied coagulant PIX 113 and flocculant Flopam DW 2160

Wartość Z_o obniżyła się z 2233 mg/dm^3 do $722,5 \text{ mg/dm}^3$ (dla największej dawki koagulantu). Można to wytłumaczyć faktem, że zastosowanie koagulantów powoduje łączenie się koloidalnych zawiesin (w tym również drobnych pozostałości kleju) w większe aglomeraty [1,26]. Wartość wskaźnika zanieczyszczeń suchej pozostałości, obniżono z $7428,5 \text{ g/dm}^3$ do $3288,5 \text{ g/dm}^3$ (dla największej dawki). Stanowi to 23% spadek stężenia suchej pozostałości dla dawki $1,0 \text{ g/dm}^3$ i 55,7% dla dawki $2,0 \text{ g/dm}^3$. Wartość stężenia OWO obniżono z 16800 mg/dm^3 do 3900 mg/dm^3 (dla najwyższej dawki koagulantu), co odpowiada około 77% usunięcia badanego zanieczyszczenia. Mechanizm przyczynowo – skutkowy można tłumaczyć usuwaniem zawiesin poprzez sedymentację oraz poprzez usunięcie rozpuszczonych substancji organicznych.

4. Analiza porównawcza procesu koagulacji badań własnych i innych autorów

Z analizy wyników uzyskanych przez autorów pracy [15] najlepsze wyniki uzyskano dla koagulantu PAX XL 19F ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), który już przy bardzo małej dawce bo $0,5 \text{ g/dm}^3$ dawał wysoki stopień usunięcia zawiesiny ogólnej – 97,5%, a co za tym idzie również ChZT – 85,9%. Zadowalające wyniki również autorzy pracy [15] otrzymali dla suchej pozostałości, której obniżenie stężenia wyniosło 89,7%. Zachodzący proces można wytłumaczyć tym, że w roztworze, pod wpływem wprowadzonych jonów glinu następuje destabilizacja zawieszonych cząstek w ściekach i ich sedimentacja. Tworzące się flokuły stanowią adsorpcyjną powierzchnię dla substancji rozpuszczonych w ściekach, które ulegają współstrąceniu.

Jak piszą autorzy pracy [15] najslabszy efekt uzyskano przy zastosowaniu koagulantu PIX 113 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), gdzie obniżenie stężenia zawiesiny ogólnej wyniosło 78,9% a ChZT jedynie 64,2%. Wyniki badań nad suchą pozostałością w cieczy nadosadowej wskazują, że przy dawce $1,5 \text{ g/dm}^3$ po dwugodzinnym czasie sedimentacji następuje obniżenie stężenia omawianego wskaźnika o 60%.

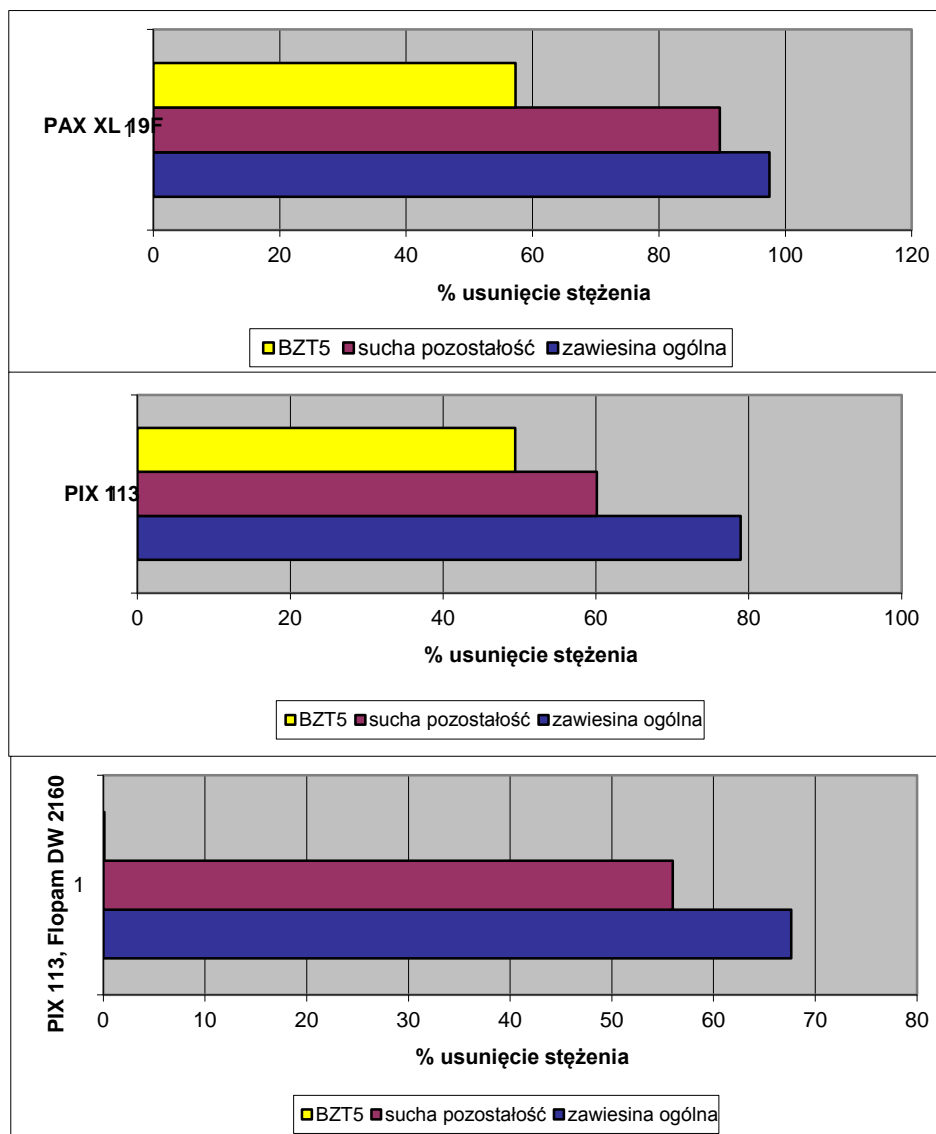
Z badań własnych prowadzonych jednocześnie przy użyciu koagulantu PIX 113 i flokulantu uzyskano ponad 67% stopień obniżenia stężenia zawiesiny ogólnej, 55,7% suchej pozostałości oraz 76,8% usunięcia ogólnego węgla organicznego.

W tabeli 5 oraz na rysunku 1 jako podsumowanie zestawiono wyniki badań omawianych w niniejszej pracy oraz badań uzyskanych w pracy [15].

Tabela 5. Wyniki badań prowadzenia procesu koagulacji z zastosowaniem różnych koagulantów i flokulantów (porównanie danych literaturowych i badań własnych)

Table 5. Results of coagulation process with different coagulants and flocculants (comparison of literature data and own research)

Parametry	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone PAX XL 19F [15]	% usunięcie stężenia	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone PIX 113 [15]	% usunięcie stężenia	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone PIX 113 i Flopam DW 2160	% usunięcie stężenia
Dawka [g/dm ³]	–	0,5	–	–	1,5	–	–	2,0	–
Odczyn	–	6,94	–	–	6,70	–	6,00	7,0	–
Zo [mg/dm ³]	19000	465	97,5	11000	2315	78,95	2233	723	67,64
S _R [mg/dm ³]	–	–	–	–	–	–	5196	2566	50,6
S _P [mg/dm ³]	22000	2277	89,65	12330	4920	60,10	7429	3289	55,73
ChZT [mg/dm ³]	37400	5265	85,92	23100	8265	64,22	–	–	–
BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	2400	1025	57,29	3995	2020	49,44	10	0	98,0
OWO [mg C/dm ³]	–	–	–	–	–	–	16800	3900	76,80
P _{og} [mg/dm ³]	28,9	13,2	54,33	22,1	22,3	0,0	–	–	–
N _{og} [mg/dm ³]	87,3	101	0,0	124	61,2	50,65	–	–	–
Formaldehyd [mg/dm ³]	58,8	2,57	95,63	33,5	23,1	31,04	–	–	–



Rys. 1. Obniżenie wartości stężenia zanieczyszczeń po procesie koagulacji z zastosowaniem różnych koagulantów

Fig. 1. Reduction of pollutants concentrations after coagulation process with different coagulants

5. Wnioski

Z przeprowadzonych badań własnych oraz na podstawie doniesień literaturowych można sformułować następujące wnioski:

1. Ścieki surowe poprodukcyjne pochodzące z zakładów przetwórstwa drewna są uciążliwe dla środowiska i ze względu na lepkość. Charakteryzują się wysokim stężeniem zanieczyszczeń, m. in. wysokim ładunkiem zawiesiny ogólnej, ChZT oraz niekorzystnym stosunkiem ChZT/BZT₅. Ścieki te mają barwę białą, mętną i są nie podatne na procesy biodegradacji.
2. Na podstawie przeprowadzonych badań technologicznych wykazano, że w procesie oczyszczania decydującą rolę odgrywa proces koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej, które stanowią pierwszy etap oczyszczania.
3. Rezultaty badań wykazały, że dawkowanie PIX-u wraz z polielektrolitem do procesu koagulacji ma korzystny wpływ na obniżenie stężeń analizowanych zanieczyszczeń w procesie koagulacji. W większym bądź mniejszym stopniu następuje spadek stężeń wszystkich badanych zanieczyszczeń. Największy stopień usunięcia 76,8% uzyskano dla ogólnego węgla organicznego (dla największej dawki = 2,0 g/dm³ oraz zawiesiny ogólnej 67,6% (dla największej dawki wynoszącej 2,0 g/dm³). Osiągnięto także spadek BZT₅. Obniżka pozostałych stężeń zanieczyszczeń również jest zadawalająca. Stężenie substancji rozpuszczonych uległo obniżeniu o 50,6% a suchej pozostałości o 55,7%.
4. Otrzymane ścieki pokoagulacyjne wymagają dalszego podczyszczania w kolejnych procesach technologicznych.

Literatura

1. **Bartkiewicz B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2006.
2. **Cagle Ch. V.:** *Kleje i klejenie*. Poradnik Inżyniera i Technika. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 1977.
3. **Gniady J., Hehn Z.:** *Oczyszczanie ścieków pochodzących z przemysłu meblarskiego*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna Tom 5 nr 1, 2. Opole 1998.
4. **Hermanowicz W., Dojlido J., Kosiorowski B., Zerze J.:** *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wydanie drugie, Arkady. Warszawa 1999.

5. http://drewexim.pl/pl/informacje/proces_tehnologiczny. [online] Drewexim Sp. z o.o.
6. **Juraszka B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych pochodzących z klejenia w produkcji drzwi i okien drewnianych*. Praca doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch. Politechnika Koszalińska. Koszalin 2007.
7. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Badania odwadniania osadów pokoagulacyjnych w procesie sedymentacji odśrodkowej*. Ekologia i Technika vol. XVI, nr 3, Bydgoszcz 2008.
8. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Badania podczyszczania ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne w procesie filtracji grawitacyjnej*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 4/2008.
9. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne*. Rocznik Ochrony Środowiska Tom 9. Koszalin 2007.
10. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Podczyszczanie ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne metodą koagulacji chlorkiem żelaza*. Rocznik Ochrony Środowiska, Tom 10. Koszalin 2008.
11. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Podczyszczanie ścieków zawierających kleje organiczne w procesie sorpcji*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, Tom 10, NR 3. Częstochowa 2007.
12. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Spalanie osadów pokoagulacyjnych zawierających kleje organiczne oraz utylizacja powstałych popiołów*. Polityka Energetyczna, Tom 10 zeszyt 2, Wydawnictwo SIGMiE PAN. Kraków 2007.
13. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Study on Pre-Cleaning of Post Production Wastewater Containing Organic Glue by the Process of Coagulation with the Use of Calcium Hydroxide*. Archives of Environmental Protection. Vol 34, no 4, PAN 2008.
14. **Juraszka B., Piecuch T., Piekielek J.:** *Analiza możliwości podczyszczania ścieków poprodukcyjnych Fabryki Okien i Drzwi DREWEXiM w Nowych Bielicach*. Rocznik Ochrony Środowiska, Tom 4. Koszalin 2002.
15. **Juraszka B., Sumara A.:** *Badania efektu oczyszczania ścieków produkcyjnych zawierających kleje organiczne w procesie koagulacji z zastosowaniem koagulantu PAX XL 19F i PIX 113*. Rocznik Ochrony Środowiska Tom 12 (w druku). Koszalin 2010.
16. Karta katalogowa koagulantu PIX 113 firmy Kemipol Sp. z o.o. Police
17. Karta katalogowa flokulantu Flopam DW 2160 firmy Korona JV Sp. z o.o. Wydanie drugie. Warszawa.
18. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Opracowanie technologii podczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych*. Rocznik Ochrony Środowiska, Tom 3. Koszalin 2002.

19. **Piekarski J.:** *Opracowanie technologii oczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych*. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 2000.
20. **Piekarski J., Piecuch T.:** *Contamination Research into leachate – filtered from fine fractions and timber fibres the industrial waste of the Timber Products Company as a source of secondary contamination of ground waters*. IV Międzynarodowe Sympozjum nt.: Gospodarka Odpadami i Osadami Ściekowymi w Rolnictwie Leśnictwie i Przemysle Drzewnym. Organizator NOT Rada Wojewódzka Federacji Stowarzyszeń Naukowo Technicznych. Koszalin 1996.
21. **Piekarski J., Piecuch T.:** *Badania procesu odwirowania zawiesiny poprodukcyjnej zakładu przetwórstwa drewna POLSPAN-KRONOSPAN*. Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej, Seria Inżynieria Środowiska. Koszalin 1999.
22. **Piekarski J., Piecuch T.:** *Badania procesu sedimentacji rotacyjnej zawiesiny ścieków przemysłowych zakładu POLSPAN-KRONOSPAN przy zastosowaniu flokulantu typu Flochel FC 190*. Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Seria Inżynieria Środowiska, nr 11. Koszalin 1999.
23. **Piekarski J., Piecuch T.:** *Analiza wariantów oczyszczania ścieków z Zakładu Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan w Szczecinku*. Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Seria Inżynieria Środowiska, nr 15, Białystok 2001.
24. **Piekarski J., Piecuch T.:** *Badanie procesu filtracji ciśnieniowej zawiesiny poprodukcyjnej z zakładu przetwórstwa drewna POLSPAN-KRONOSPAN*. Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Vol. 11, 2003.
25. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [Dz.U.2006.137.984].
26. **.Szymańska I., Kujawa R.:** *Wpływ ścieków przemysłowych z parzenia drewna bukowego na pracę oczyszczalni ścieków w Złotowie*. Wydawnictwo Czasopism i Książek Technicznych SIGMA-NOT Sp. z o.o. Gaz, Woda i Technika Sanitarna. Warszawa 2008.
27. **Żak S., Zabłocki L., Żółtowski D.:** *Technologia podczyszczania ścieków z produkcji klejów wytwarzanych na bazie żywic mocznikowo – formaldehydowych*. Lublin PAN, II Kongres Inżynierii Środowiska materiały tom I. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, vol. 32 s. 1007÷1014. 2005.

Pretreatment of Wastewater Containing Organic Adhesives Using Coagulant PIX 113 and Flocculant Flopam DW 2160

Abstract

Research carried out so far on pretreatment of wastewater from the DREWEXiM company aimed at determining the optimum parameters of each unit process at of the proposed technological system.

The paper presents results and interpretation of own research and literature of pretreatment of wastewater in the process of coagulation.

Z przeprowadzonych badań własnych oraz na podstawie doniesień literaturowych można sformułować następujące wnioski:

On the basis of own study, and literature data the following conclusions may be drawn:

- Raw production wastewater from wood processing plants are harmful to the environment because of the viscosity. They are characterized by high levels pollutants, among others: high loads of total suspended solids, COD and an unfavourable ChZT/BZT₅ ratio. Wastewater is white, turbid and is not susceptible to biodegradation.
- On the basis of technological research it was shown that the treatment process the decisive role is played by coagulation and gravitational sedimentation, which are the first stage of treatment.
- The results showed that the dosage of PIX with the polyelectrolyte to the coagulation process has a positive effect on reduction of concentrations of analyzed pollutants in the process of coagulation. In bigger or smaller degree, decrease of concentrations of all tested contaminants takes place. The highest degree of removal of 76.8% was obtained for total organic carbon (for the highest dose = 2.0 g/dm³) and 67.6% for total suspended solids (for the highest dose of 2.0 g/dm³). Decrease of BOD₅ was also obtained. Reduction of the remaining concentration of pollutants is also satisfactory. The concentration of dissolved substances was reduced by 50.6% and dry residue of 55.7%.
- Wastewater after coagulation requires further treatment in subsequent technological processes.

