



Oczyszczanie ścieków z przemysłu kosmetycznego za pomocą procesu koagulacji

*Jeremi Naumczyk, Piotr Marcinowski, Jan Bogacki, Piotr Wiliński
Politechnika Warszawska*

1. Wstęp

Kosmetyki, a zatem i ścieki kosmetyczne to mieszanina zawierająca w swoim składzie związki organiczne i nieorganiczne. Wśród związków organicznych można wymienić węglowodory, alkohole, fenole, aldehydy i ketony, kwasy karboksylowe, hydroksykwasy, estry, etery, tłuszcze, woski, węglowodany, białka, witaminy i inne. Substancje te spełniają w kosmetykach rozliczne funkcje między innymi są emulgatorami, barwnikami, substancjami zapachowymi, surfaktantami, konserwantami, antyutleniaczami, filtrami UV, odżywiają, dezynfekują, odświeżają, zakwaszają, nawilżają, łagodzą, kondycjonują, czyszczą, polewiają, zmiękczejają, pobudzają bądź wybielają [16–18].

Niektóre ze składników kosmetyków, w tym głównie pizma policykliczne (1,3,4,6,7,8-heksahydro- 4,6,6,7,8,8-heksametylocyklopenta-[g]-2-benzopyran – galaxolid, HHCB, 1-(3-etylo-5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetrametylo-2-naftenylo)etanon – tonalid, AHTN) i filtry UV ((3-fenylometyleno-1,7,7-trimetylo-bicyklo[2.2.1]heptan-2-on – 3-BC, 1,7,7-trimetylo-3-[(4-metylofenylo)metyleno]-bicyklo[2.2.1]heptan-2-on – 4-MBC), porównywane są do polichlorowanych dioksyn i furanów (PCDD/F) i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) pod względem szkodliwości usuwania dla środowiska [27]. Badania wykazały ich słabe oddziaływanie estrogenne [21, 22], i toksyczne [19, 21]. Z powodu tych właściwości notuje się wzrost zainteresowania tymi związkami [28]. W 1999 roku szacowano ich sumaryczne zużycie na 5600 ton [25], w tym HHCB 1400 ton [2]. Ze względu na potencjalne

i udowodnione zagrożenie jakie mogą stanowić piżma i filtry UV oraz ich negatywne oddziaływanie zarówno na człowieka, jak również środowisko naturalne, konieczne jest ich eliminowanie ze ścieków. Przyczyną uznania ich jako bardzo niebezpieczne jest ich masowe stosowanie, a przez to narażenie na długotrwałą ekspozycję [10].

Obecnie wszystkie zakłady kosmetyczne produkują szeroki asortyment produktów, z których wiele wytwarzanych jest sezonowo – jak np. kremy z filtrem UV produkowane w okresie wiosenno-letnim, czy ochronne kremy na zimę produkowane w okresie jesienno-zimowym. Właściwości fizyczno – chemiczne ścieków poprodukcyjnych ściśle zależą od profilu produkcji danego zakładu.

Ścieki kosmetyczne charakteryzują się bardzo dużymi wartościami ChZT (>10000 mg/l) i BZT₅ oraz dużą zawartością substancji ekstrahujących się eterem naftowym [1].

Zanieczyszczenia zawarte w ściekach z przemysłu kosmetycznego są w większości bardzo trudno biodegradowalne. Dotyczy to nie tylko surfaktantów i barwników organicznych, których właściwości zostały dawno opisane, ale również piżm [5, 23, 24] i niektórych składników kremów – tzw. filtrów przeciwsłonecznych UV [14]. Powoduje to, iż wskazane jest podczyszczanie tych ścieków przed oczyszczaniem biologicznym. Do podczyszczania ścieków kosmetycznych stosuje się metody fizykochemiczne, takie jak: koagulacja, flotacja i elektrokoagulacja. W niektórych przypadkach skuteczne może być zastosowanie wysokoelektrywnych procesów utleniania (AOPs). Procesy utleniania mogą być stosowane zamiast procesów fizykochemicznych, lub po nich, jako drugi stopień podczyszczania.

Badań nad zastosowaniem ww. metod do oczyszczania ścieków kosmetycznych przeprowadzono dotychczas niewiele, a ich wyniki zostały opublikowane w ostatnich kilku latach. El-Gohary i wsp. [8] porównywali klasyczny proces koagulacji zakończony sedymentacją z koagulacją sprzężoną z flotacją ciśnieniową. Wartość ChZT ścieków wynosiła 2276 mg/l. Jako koagulanty stosowano: Al₂(SO₄)₃, spolimeryzowany chlorek glinu, FeSO₄ i FeCl₃. Wszystkie koagulanty dały wyniki zbliżone, a ich kolejność pod względem efektywności była różna, zależna od właściwości badanych ścieków. Skuteczność usunięcia ChZT wynosiła około 76% za pomocą FeCl₃ i ok. 77% za pomocą Al₂(SO₄)₃. Zastosowanie flotacji ciśnieniowej po koagulacji nie poprawiło efektu oczysz-

czania, natomiast spowodowało zmniejszenie objętości powstającego osadu. Flotacja ciśnieniowa, przeprowadzona na surowych ściekach, bez dodatku koagulantu, dała znacznie gorsze wyniki od koagulacji wspomaganą flotacją ciśnieniową. Efekt flotacji był tym lepszy, im większa była zawartość olejów i tłuszczów. [8]. Nieco lepsze wyniki oczyszczania tych samych ścieków uzyskali Aloui i wsp. [1] stosując elektrokoagulację i proces elektro-Fentona. W obu przypadkach skuteczność usunięcia ChZT (początkowo 11423 mg/l) dochodziła do 80% i była lepsza od efektu samej koagulacji. W procesie koagulacji za pomocą $Al_2(SO_4)_3$ wartość ChZT zmniejszyła się tylko o 49,7% [1]. Badano też proces Fentona dla ścieków podczyszczanych w oczyszczalni za pomocą koagulacji. Uzyskano stopień usunięcia ChZT około 55% przy optymalnym pH 3,0 [3]. Ścieki kosmetyczne poddano też procesowi elektrokoagulacji i następnie fotokatalitycznemu utlenianiu z TiO_2 , uzyskując obniżenie wartości ChZT o 78–82% [6]. Bautista i wsp. [4] zastosowali też proces utleniania katalitycznego $Fe/\gamma Al_2O_3$, w obecności H_2O_2 . W temperaturze $85^\circ C$, stopień obniżenia wartości ChZT wynosił do 80% dla pierwszego cyklu pracy katalizatora, by w trzecim cyklu wynieść 60%. Po procesie wzrosła podatność ścieków podczyszczonych na dalsze oczyszczanie biologiczne.

Badano również procesy usuwania składników ścieków kosmetycznych. Carballa i wsp. [7] zastosowali koagulację z flotacją ciśnieniową do usuwania galaxolidu i tonalidu ze ścieków miejskich. Najlepszy efekt usuwania tonalidu (71%) i galaxolidu (63%) osiągnęli za pomocą koagulantu PAX. $FeCl_3$ i $Al_2(SO_4)_3$ dały wyniki nieznacznie gorsze. Obecność tłuszczów poprawiała efekt flotacji. Podobne badania przeprowadzili Suarez i wsp. [23]. Koagulacja z zastosowaniem $FeCl_3$ pozwoliła na usunięcie 83,4% tonalidu, 79,2% galaxolidu i 77,7% celestolidu. Felis i wsp. [9] zajmowali się usuwaniem piżm (m. in HHCB) z oczyszczonych ścieków miejskich i wody pitnej, za pomocą promieniowania UV (fotolizy) i procesu UV/ H_2O_2 . W wodzie uzyskali zmniejszenie ich zawartości o 99% po 8 min procesu. Dla próbek ścieków, po 8 min procesu fotolizy uzyskano 93%, a po 3 min procesu UV/ H_2O_2 uzyskano 99%, zmniejszenia zawartości piżm. Rosal i wsp. [20] usuwali piżma i filtry UV ze ścieków miejskich za pomocą ozonowania. Galaxolid został usunięty w 72%, a piżmo ketonowe (MK) tylko w 38%. Piżmo ksylenowe (MX) oraz filtry UV: (4-MBC, metoxycynamonian oktylu

i benzofenon-3 okazały się całkowicie odporne na ozonowanie. Triclosan został usunięty w 78%, a oktokrylen w 20%. Wysoką wydajność ozonowania tonalidu i galaxolidu uzyskali również Ternes i wsp. [25]. Li i wsp. [15] badali usuwanie ze ścieków miejskich 4 filtrów UV: benzofenonu-3, 4-MBC, metoksycynamonianu oktylu i oktokrylenu. Stopień usunięcia tych związków w trzech kolejnych procesach wyniósł odpowiednio: 7,6–21,0, 3,6–8,2 i 16–28%.

Przedstawiony wyżej przegląd literatury, dotyczący oczyszczania ścieków kosmetycznych świadczy, iż wiedza dotycząca tego zagadnienia jest bardzo skąpa. Celem badań, których wyniki przedstawione są w niniejszym artykule, było rozszerzenie tej wiedzy. Uwzględniając dużą zmienność składu i stężeń zanieczyszczeń ścieków kosmetycznych badania przeprowadzono z zastosowaniem aż pięciu próbek ścieków, znacznie różniących się między sobą. Do oczyszczania zastosowano koagulację solami Fe i Al, proces skuteczny w oczyszczaniu wielu ścieków przemysłowych [11, 12]

2. Metodyka badawcza

Badaniom poddano 5 próbek ścieków z dużych zakładów kosmetycznych. W ściekach surowych oznaczono wartości najważniejszych wskaźników (tabela 1) zgodnie z metodami opisanymi w Polskich Normach. Przed procesem koagulacji ścieki poddano 30 min wstępnej sedymentacji w lejach Imhoffa. Badania nad koagulacją prowadzono z zastosowaniem $Al_2(SO_4)_3$ i $FeCl_3$. Stosując dawki koagulantów w zakresie 100–1000 mg/l i wartości pH w zakresie 4,0–10,0, ustalono wartości optymalne obydwu parametrów. Kryterium wyboru było uzyskanie jak najmniejszej wartości ChZT. Proces realizowano bez flokulantów oraz z zastosowaniem flokulantów – Skanpol i Flopam AN913SH (Flopam). Zbadano wpływ dawki flokulantów (w zakresie 0,5–5,0 mg/l) na efekt koagulacji i ustalono dawkę optymalną. W procesie koagulacji czas szybkiego mieszania wynosił 5 min, a wolnego – 10 min. Badania prowadzono z wykorzystaniem reaktorów pojemności 0,5 l. Badania nad procesem koagulacji prowadzono dla wszystkich próbek, natomiast dla koagulacji z flokulantem dla próbek 2–5.

W próbce ścieków nr 4 – surowych oraz po procesie koagulacji oznaczono substancje organiczne metodą HS-SPME-GC-MS. Mikro-

sorpcję związków z 10 ml próbki prowadzono na włóknach firmy Supelco: PDMS 100 μm oraz Carboxen-PDMS 75 μm , przez 15 min, w temp. 70°C. Desorpcję prowadzono w dozowniku chromatografu w temp. 280°C, przez 2 min. Rozdział związków i ich oznaczenie wykonano przy użyciu chromatografu Finnigan GCQ z zamontowaną kolumną firmy Restek RTX-5MS, 30 m, 0,25 mm, 0,25 μm . W przypadku użycia włókna Carboxen-PDMS 75 μm program temperaturowy pracy chromatografu był następujący: 35°C, 4 min, 5°C/min do 280°C, 10 min, a włókna PDMS 100 μm : 50°C, 2 min, 5°C/min do 300°C, 10 min. Detektor pracował w warunkach jonizacji EI w temperaturze 185°C, 50-650 amu. Do identyfikacji wstępnej związków wykorzystano oprogramowanie Xcalibur, firmy Finnigan, z biblioteką widm NIST v 1.7. Dodatkowo obecność oznaczonych związków została potwierdzona na podstawie danych dotyczących profilu produkcji w zakładzie, w okresie bezpośrednio przed pobraniem próbek ścieków do badań (tabela 2).

3. Wyniki badań

3.1. Charakterystyka ścieków

Wartości najważniejszych wskaźników oznaczonych w ściekach surowych i po sedymentacji zamieszczono w tabeli 1.

Badane ścieki bardzo różniły się między sobą składem, co wynika ze zmiennego profilu produkcji w zakładach kosmetycznych. Profil produkcji przedstawiono w tabeli 2.

Różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami są najbardziej widoczne pod względem wartości ChZT i zawartości zawiesin łatwo opadających. Najwyższą wartość ChZT (7293 mg/l) miała próbka nr 1. Charakteryzowała się ona dużą i największą zawartością (55 ml/l) zawiesin łatwo opadających, mających 84,4% udział w ogólnym ładunku ChZT, ale najniższą zawartością zawiesin drobnych, nie opadających w ciągu 30 min. Próbka nr 4 miała nieco mniejszą wartość ChZT, ale zawiesiny łatwo opadające stanowiły już „tylko” 63,8% udziału w całkowitej wartości ChZT. Dla porównania próbka nr 5 charakteryzowała się zdecydowanie najniższą wartością ChZT (1089 mg/l) i znikomą zawartością zawiesin łatwo opadających. W próbce tej zawiesiny drobne stanowiły 53,0% udziału w wartości ChZT. Znikoma ilość zawiesin łatwo opadających występowała również w próbce nr 3, w której udział zawiesin drob-

nych w wartości ChZT stanowił 30,0%. Próbkę nr 2 reprezentowała zbliżone do średniej wartości tych parametrów. Próbka ta zawierała najwięcej zawieszin drobnych (3587 mg/l), z czego zdecydowaną większość stanowiły substancje mineralne. Świadczy o tym ich udział w wartości ChZT, wynoszącej tylko 25% (810 mg/l). Ścieki po sedymentacji miały mniej zróżnicowane wartości ChZT (1089–3241 mg/l). Ta największa wartość odpowiadała próbce nr 3, mającej bardzo małą zawartość zawieszin łatwo opadających. Duża w nich była zawartość zawieszin drobnych. Na podstawie wizualnej oceny ścieków, można było określić profil produkcji fabryki – w ściekach obserwowane były resztki pudrów, maskar, tuszów do rzęs itp.

Tabela 1. Wyniki badań chemicznych ścieków poddanych sedymentacji w leju Imhoffa

Table 1. Chemical characteristics of wastewaters subjected sedimentation In Imhoff funnel

Wskaźnik	Jednostka	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Próbka 4	Próbka 5
ChZT surowe	mg/l	7293	3241	3241	5132	1089
ChZT po sedymentacji	mg/l	1134	2512	3241	1858	1089
ChZT rozpuszczone	mg/l	1053	1702	2269	1367	512
Chlorki	mg/l	1366	200	230	850	1040
Przewodność	mS/cm	4,6	1,21	1,1	3,5	3,23
pH	–	6,1	7,2	6,7	7,9	8,5
Zasadowość	mmol/l	3,1	5,1	5,0	4,4	4,4
Zawiesina	mg/l	69	3587	596	387	458
Zawiesina łatwoopadająca	ml/l	55	50	<0,5	30	<0,5
BZT ₅ po sedymentacji	mg/l	150	461	1500	560	499

Badane próbki różniły się znacznie pod względem podatności na oczyszczanie biologiczne. Stosunek ChZT/BZT₅ zawarty był w przedziale od 2,16, dla próbki nr 3 (podatna na oczyszczanie biologiczne) do 7,56, dla próbki nr 1, po sedymentacji (całkowicie niepodatna na oczyszczanie biologiczne).

Tabela 2. Profil produkcji zakładu kosmetycznego**Table 2.** Production profile of cosmetic factory

Próbka	Profil produkcji
1	maseczki i podkłady
2	podkłady i tusze do rzęs
3	kremy do ciała i kremowy scrub
4	maskary i pudry
5	serum odmładzające z antyoksydantami i filtrami UV

3.2. Ustalenie optymalnych parametrów prowadzenia procesu koagulacji

Bardzo mała zawartość zawiesin łatwo opadających była powodem, że koagulację próbek ścieków nr 3 i nr 5 prowadzono na ściekach surowych.

Dla wszystkich próbek ścieków i $Al_2(SO_4)_3$ określono optymalną wartość pH 7,0. W przypadku $FeCl_3$ stwierdzono istnienie dwóch wartości optymalnych pH – 6,0 i 9,0.

Dla obu flokulantów za dawkę optymalną uznano 2 mg/l. W przypadku flokulantu Flopam, poprawiał on efekt procesu i obniżał dawkę optymalną koagulantu, natomiast dodatek flokulantu Skanpol wyraźnie pogarszał efekt koagulacji. Z tego powodu zrezygnowano z dalszych badań nad wykorzystaniem flokulantu Skanpol i prezentacji wyników badań z jego udziałem. Czas sedymentacji przyjęto 15 min dla koagulacji wspomaganej flokulantem i 60 min, bez flokulantu – następowało pełne sklarowanie ścieków, a objętość osadów nie ulegała zmniejszeniu.

3.3. Koagulacja

Skuteczność oczyszczania ścieków w procesie koagulacji przedstawiono w tabeli 3, natomiast w procesie koagulacji z dodatkiem flokulantu w tabeli 4. Objętości osadów, identyczne w procesie z flokulantem i bez, przedstawiono w tabeli 5.

W przypadku koagulacji $Al_2(SO_4)_3$ przy pH 7,0 optymalna dawka koagulantu, dla wszystkich próbek ścieków, mieściła się w zakresie 400–800 mg/l. W przypadku $FeCl_3$ przy pH 6,0 dawka optymalna była w zakresie 300–700 mg/l, a dla $FeCl_3$ przy pH 9,0 w zakresie 400–700 mg/l. Stopień zmniejszenia wartości ChZT wynosił 26,2–63,5%, w stosunku do ścieków po sedymentacji. Różnice w efekcie uzyskanym przez po-

szczególne koagulanty były zazwyczaj małe, zarówno pod względem dawki optymalnej, objętości osadu jak również końcowej wartości ChZT. Skuteczność koagulantów była zróżnicowana dla badanych próbek ścieków. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ trzykrotnie (próbki nr 1, 3 i 4) okazał się najlepszym koagulantem, FeCl_3 , przy pH 6,0 – dwukrotnie (próbki nr 2 i 5), a FeCl_3 przy pH 9,0 – tylko raz (ex equo z $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, próbka nr 1). Koagulacja z $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ powodowała zazwyczaj powstawanie największej ilości osadów, co mogło być związane z zazwyczaj wyższą dawką optymalną tego koagulantu, większym uwodnieniem i inną strukturą osadu. Dodatkowo, sedymentacja osadu powstającego po zastosowaniu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zachodziła wolniej. We wszystkich przeprowadzonych procesach koagulacji czas sedymentacji nie przekraczający 60 min spowodował pełne sklarowanie próbki i minimalną objętość osadu. Objętości osadów były najmniejsze (80 ml/l) w przypadku próbek nr 4 i 5, i z zastosowaniem FeCl_3 przy pH 9,0. Największa objętość osadu wystąpiła w przypadku próbki nr 3 (260 ml/l), przy zastosowaniu tego samego koagulantu. W przypadku tej próbki, pozostałe koagulanty dały niewiele mniejsze objętości osadów.

Tabela 3. Warunki i efekty procesu koagulacji

Table 3. Parameters and results of coagulation

Koagulant pH	Dawka optymalna [mg/l]					ChZT po procesie [mg/l] / spadek wartości ChZT [%]				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 7,0	700	500	800	400	500	689 /39,2	1215 /51,6	1296 /60,0	1239 /33,3	426 /60,8
FeCl_3 6,0	–	500	400	300	700	–	1134 /54,8	1782 /45,0	1283 /31,0	397 /63,5
FeCl_3 9,0	500	400	700	400	600	689 /39,2	1215 /51,6	1459 /55,0	1371 /26,2	474 /56,6

Dodatek flokulantu miał wpływ na skuteczność procesu koagulacji. Flopam dał znacznie lepsze wyniki niż Skanpol. Skanpol pogarszał efekt koagulacji, tworząc dużą ilość trudniej opadających kłaczków oraz zwiększając wartość ChZT w porównaniu z procesem koagulacji niewspomaganej flokulantem. Zastosowanie Flopamu powodowało natychmiastowe sklarowanie próbki i powstawanie szybko sedymentujących kłaczków, dających już po 5 min sedymentacji objętość minimalną osadu, co oznacza znaczne skrócenie czasu prowadzenia procesu. Zastoso-

wanie Flopamu nie wpłynęło jednak na zmianę końcowej objętości powstałego osadu. Powodowało ponadto zmniejszenie, zazwyczaj o 50 mg/l, optymalnej dawki koagulantu, przyczyniając się do dalszego spadku ChZT (z wyjątkiem próbki nr 2). Wpływ flokulantu był zazwyczaj większy dla FeCl_3 niż dla $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Dodatek flokulantu spowodował zmniejszenie ChZT o 45,3–63,9% w stosunku do ścieków po sedymentacji. W układzie koagulacja z flokulacją, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ okazał się najlepszym koagulantem tylko w przypadku próbki nr 3, FeCl_3 , przy pH 6,0 – w przypadku próbek nr 2 i 5, a FeCl_3 , przy pH 9,0 – w przypadku próbek nr 3 i 4. Efektem dodatkowym, oprócz zmniejszenia wartości ChZT było niemal całkowite usunięcie barwy i mętności. W przypadku koagulacji solami żelaza, zwłaszcza przy pH 9,0 obserwowano czasami wtórną barwę – pomarańczową.

Tabela 4. Warunki i efekty procesu koagulacji z dodatkiem flokulantu Flopam 2 mg/l

Table 4. Parameters and results of coagulation assisted by Flopam flocculant 2 mg/l

Koagulant pH	Dawka optymalna [mg/l]				ChZT po procesie [mg/l] / Spadek wartości ChZT [%]			
	2	3	4	5	2	3	4	5
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 7,0	450	550	350	350	1215 /51,6	1215 /62,5	1017 /45,3	410 /62,4
FeCl_3 6,0	400	300	250	650	1134 /54,8	1378 /57,5	973 /47,6	393 /63,9
FeCl_3 9,0	400	650	350	600	1215 /51,6	1215 /62,5	929 /50,0	426 /60,8

Tabela 5. Objętość osadu po procesie koagulacji

Table 5. Sludge volume after coagulation

Koagulant pH	Objętość osadu po procesie [ml/l]				
	1	2	3	4	5
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 7,0	110	240	210	140	140
FeCl_3 6,0	–	160	220	80	110
FeCl_3 9,0	100	160	260	80	80

Najlepszy efekt koagulacji uzyskano w przypadku próbki nr 5 i FeCl_3 przy pH 6,0, zarówno z flokulantem, jak i bez flokulanta. Próbka ta charakteryzuje się najmniejszą wartością ChZT, brakiem zawieszin łatwo opadających i stosunkowo dużą zawartością drobnych zawieszin (458 mg/l). Nieco mniejszy efekt koagulacji (62,5 i 60,0%) osiągnięto w przypadku próbki nr 3. Próbka ta również charakteryzowała się brakiem zawieszin łatwo opadających, ale w odróżnieniu od próbki nr 5 znacznie większa była wartość ChZT i mniejszy udział zawieszin drobnych (596 mg/l). Najgorszy efekt koagulacji uzyskano w przypadku próbki nr 4 – 33,3% za pomocą $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. W przypadku tych ścieków flokulant znacznie poprawił efekt procesu – do 50,0% zmniejszenia wartości ChZT. Niewiele lepszy efekt (39,2% zmniejszenia wartości ChZT) uzyskano w przypadku próbki nr 1. Nie badano dla niej wpływu flokulantu. Te najniższe wartości uzyskano dla ścieków o średniej (1858 i 1134 mg/l) wartości ChZT, z których usunięto największe ilości zawieszin łatwo opadających. Koagulacja próbki nr 2 dała „średnie” wyniki (do 54,8% obniżenia wartości ChZT) i wpływ flokulantu był minimalny.

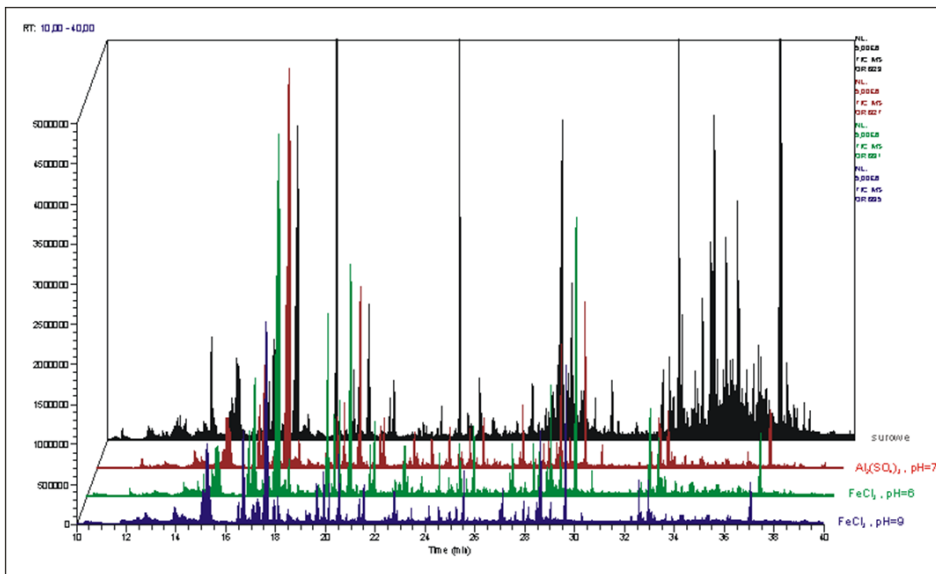
3.4. Badania chromatograficzne

Analiza otrzymanych wyników wskazuje, że ścieki surowe mają zróżnicowany skład jakościowy i ilościowy. We wszystkich analizowanych przypadkach ilość związków oznaczonych metodą HS-SPME-GC-MS w próbkach wynosiła ponad 110. Różnice w zawartości poszczególnych związków w próbce wynosiły nawet kilka rzędów wielkości.

Związkami dominującymi w próbce były dekametylocyklopentasiloksan (D5), 1,3,4,6,7,8-heksahydro- 4,6,6,7,8,8-heksametylocyklopenta[g]-2-benzopyran (HHCB). Siloksany w kosmetykach pełnią funkcję bazy kosmetycznej, zwilżają, zmiękczej. Są składnikami płynów i emulsji kosmetycznych. HHCB jest piżmem policyklicznym będącym składnikiem perfum.

Po procesie koagulacji stwierdzono zmniejszenie zawartości sumy związków oznaczonych metodą HS-SPME-GC-MS o 56,9% dla $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ przy pH 7,0, 57,3% dla FeCl_3 przy pH 6,0 i 66,3% dla FeCl_3 przy pH 9,0. Natomiast zmniejszenie zawartości dwóch związków dominujących w próbce ścieków surowych po procesie koagulacji, bez względu na rodzaj użytego koagulantu wyniosło 87,3–99,4%. Największy spadek zawartości zarejestrowano w przypadku związków o największym

udziale w próbce oraz związków o większych masach cząsteczkowych i wyższych temperaturach wrzenia (rys. 1). Na podstawie badań stwierdzono, iż stopień zmniejszenia zawartości poszczególnych składników po procesie koagulacji zawiera się w przedziale zmienności 0–99,4%, bez względu na rodzaj zastosowanej soli. Stopień zmniejszenia zawartości konkretnego związku po procesie koagulacji z wykorzystaniem różnych koagulantów może znacząco się różnić. Zmniejszenie zawartości zanieczyszczeń zawartych w ściekach kosmetycznych, w wyniku procesu koagulacji, z wykorzystaniem różnych koagulantów przedstawiono w tabeli 6. Zmianę zawartości związków organicznych pomiędzy w ściekach surowych i po procesie koagulacji przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Chromatogramy przedstawiające zmiany zawartości związków organicznych – w ściekach surowych i po procesie koagulacji

Fig. 1. Chromatograms presenting the changes of organics contents – in raw and coagulated wastewater

Tabela 6. Zmniejszenie [%] zawartości zanieczyszczeń zawartych w ściekach kosmetycznych (nr 4), w wyniku procesu koagulacji, z wykorzystaniem różnych koagulantów

Table 6. Decrease [%] of organics concentrations in cosmetics wastewater (no 4), coagulated by different coagulants

Nazwa związku	Koagulant pH		
	Al ₂ (SO ₄) ₃ , 7,0	FeCl ₃ 6,0	FeCl ₃ 9,0
dekametylocyklopentasiloksan	99,2	99,4	99,4
1,3,4,6,7,8-heksahydro-4,6,6,7,8,8-heksametylocyklopenta[g]-2-benzopyren (HHCB)	88,8	87,3	92,2
2-metylo-6-metyleno- 1,7-oktadien	0,0	0,0	0,0
5-trideken	94,0	92,2	95,1
6-tetradekanol	98,2	97,9	97,4
tetradekametyloheksasiloksan	92,3	91,4	96,8
9-heptadekanol	97,9	97,6	98,2
5,8-dietylo-6-dodekanol	97,2	96,6	97,6
1-butylo-1-metylo-2-propylocyklopropan	97,5	96,5	97,5
3,7-dimetylookta-1,6-dien-3-ol	92,8	94,3	94,8
2-metylo-6-metyleno-2-oktanol	0,0	0,0	16,8
4-(2,6,6-trimetylo-1-cykloheksen-1-yl)-3-buten-2-on (β-lanon)	7,5	20,6	41,4
2,5-dimetylo-3-winylo-1,4-heksadien (Trien santoliny)	0,0	0,0	0,0
9-heptadekanol	96,4	94,7	96,8
ester metylowy kwasy 3-oksy-2-pentylocyklopentaoctowego	44,0	48,5	56,0
E-2-oktadeken-1-ol	98,5	98,5	98,7
ester dibutylowy kwasu 1,2-benzenodicarboksylowego	81,7	83,8	92,7
6,7-dietylo-1,1,4,4-tetrametylo-1,2,3,4-tetrahydronaftalen	78,9	88,5	89,7

Tabela 6. cd.

Table 6. cont.

5-metylo-2-(1-metyloetylo)cykloheksanol	0,0	0,3	13,9
salicylan 2-etyloheksylu	93,1	91,8	96,8
1,2-dimetylo-3-(1-metyloetylo)cyklopentan	44,1	38,3	76,3
mentol	0,0	0,0	57,7
2,2-dimetylo-3-metylenobicyklo[2.2.1]heptan	0,0	0,0	0,0
8,8-dimetylo-9-metyleno-1,5-cykloundekadien	65,8	57,5	87,0
3-nonyl	21,2	0,0	26,8
4-(2,6,6-trimetylo-2-cykloheksen-1-yl)-3-buten-2-on	4,3	22,8	33,5
2-fenoksyetanol	0,0	0,0	0,0
1-(3-metylobutylo)cyklopenten	10,8	43,3	56,2
2-metylo-3-(p-tertbutylofenylo)propanal liliał	55,4	57,3	59,5
1-(3-etylo-5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetrametylo-2-naftenylo)etanon (AHTN)	95,8	86,5	91,1
2-metyloheksadekan-1-ol	79,8	63,4	71,7

4. Dyskusja wyników

Wyniki analiz badanych próbek ścieków świadczą o dużym zróżnicowaniu i bardzo szerokim asortymencie produkcji w dużym zakładzie kosmetycznym, w okresie trzech miesięcy. Wyniki analiz 10 innych próbek ścieków z tego samego zakładu mieszczą się w granicach wyników zaprezentowanych wyżej. Można więc uznać, że wyniki te są reprezentatywne dla przemysłu kosmetycznego. Drugim wnioskiem z prezentowanych badań jest fakt, iż trudno jest zaproponować jeden określony i najbardziej efektywny proces oczyszczania ścieków z takich zakładów i stałe, określone parametry tego procesu. Inne, nie opublikowane jeszcze wyniki badań własnych świadczą, iż optymalnym procesem może być koagulacja z sedymentacją, koagulacja z flotacją ciśnieniową lub proces

Fentona/foto-Fentona, zależnie od składu i stężeń zanieczyszczeń. Ścieki powstające w pewnych procesach produkcyjnych mogą być nawet oczyszczane biologicznie.

Otrzymane wyniki badań są bardzo zróżnicowane. Obecność dużej ilości łatwo opadającej i łatwo usuwanej zawiesiny powoduje, że w przypadku takich ścieków sumaryczny efekt oczyszczania, obejmujący efekt wstępnej sedymentacji i koagulacji jest bardzo wysoki. W przypadku próbki nr 1 wyniósł on 90,6%, a próbki nr 4 – 76,3%.

Wyniki badań nad koagulacją można porównać jedynie z wynikami badań El-Gohary i wsp. [8] oraz Aloui i wsp. [1]. W szczególności można porównać wyniki uzyskane dla próbki nr 2 i wyniki uzyskane przez El-Gohary i wsp. [8], ponieważ podobne były wartości ChZT. Otrzymane w niniejszych badaniach wyniki są gorsze o ok. 11% od otrzymanych przez El-Gohary i wsp. [8]. Prawdopodobną przyczyną znacznie lepszych wyników uzyskanych przez ww. autorów była znacznie większa zawartość zawiesin w ściekach, przekraczająca 40% udziału w wartości ChZT. Podobnie jak w cytowanych wyżej badaniach, różnice w efektywności, uzyskane za pomocą stosowanych koagulantów były niewielkie. Świadczy to o mieszanym mechanizmie procesu. Charakterystyczną cechą otrzymanych wyników jest zdecydowanie lepszy i dobry efekt uzyskany dla ścieków nie posiadających zawiesin łatwo opadających. Świadczy to o dużym udziale w wartości ChZT zawiesin drobnych, łatwo koagulujących. W szczególności dotyczy to próbki nr 5, dla której osiągnięto najlepszy efekt zmniejszenia wartości ChZT i w której udział zawiesin drobnych w wartości ChZT był największy. W przypadku tej próbki najlepszy efekt uzyskany za pomocą FeCl_3 przy pH 6,0 świadczy o przewadze procesu opartego na zobojętnianiu ładunków elektrycznych [13], a więc o obecności związków o powierzchniowym ładunku ujemnym. W przypadku próbki nr 3 najlepszy efekt uzyskany za pomocą $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, a najgorszy za pomocą FeCl_3 przy pH 6,0 świadczy o przewadze procesu sorpcji i współstrąceniu drobnych zawiesin z kłaczkami $\text{Al}(\text{OH})_3$. Znacznie gorsze wyniki uzyskane dla próbek po sedymentacji, zawierających duże ilości zawiesin łatwo opadających, są spowodowane usunięciem w procesie sedymentacji znacznej ilości substancji podatnych na koagulację, również drobnych zawiesin. W ściekach tych udział zawiesin drobnych w wartości ChZT był najniższy.

Trudniejsze jest porównanie wyników niniejszych badań z wynikami badań Aloui i wsp. [1]. Uzyskali oni gorszy wynik obniżenia wartości ChZT (49,7%), ale badali ścieki znacznie różniące się pod względem stężenia (ChZT 11 423 mg/l) i składu zanieczyszczeń. W badanych przez nich ściekach mała była zawartość zawiesin, natomiast wysokie było stężenie surfaktantów (3248 mg/l). Były to ścieki z produkcji środków myjących.

Otrzymany w niniejszych badaniach efekt usunięcia galaxolidu (87,3–92,2%) i tonalidu (86,5–95,8%) jest znacznie większy od uzyskanego przez Carballę i wsp. [7], Rosala i wsp [20] oraz Suarez i wsp. [23]. Jednakże prowadzili oni badania nad usuwaniem piżm ze ścieków miejskich, a nie z przemysłu kosmetycznego. Różnice otrzymywanych wyników związane są z różnymi właściwościami badanych ścieków.

Zróżnicowane objętości osadów po koagulacji otrzymane w niniejszych badaniach oraz optymalne dawki koagulantów można powiązać ze stężeniem zanieczyszczeń organicznych (ChZT) badanych próbek. Prawdopodobnie, duży wpływ na to miał skład jakościowy tych zanieczyszczeń.

5. Wnioski

Ścieki z dużego zakładu kosmetycznego charakteryzują się bardzo dużą zmiennością, zarówno pod względem składu jakościowego, jak i stężeń zanieczyszczeń. Próbka o najmniejszym stężeniu zanieczyszczeń organicznych charakteryzowała się wartością ChZT 1089 mg/l i brakiem zawiesin łatwo opadających. Próbka o największej zawartości tych zanieczyszczeń miała wartość ChZT równą 7293 mg/l, a zawiesiny łatwo opadające stanowiły 84,4% udziału w tej wartości.

Koagulacja 5 próbek ścieków pozwoliła na zmniejszenie wartości ChZT o 39,9–63,5%. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ okazał się najbardziej skutecznym dla 3 próbek ścieków, FeCl_3 przy pH 6,0 dla 2 próbek, a FeCl_3 przy pH 9,0 dla 1 próbki (ex quo z $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Różnice w efektywności między koagulantami były niewielkie.

Zastosowanie flokulantu Flopam poprawiło nieznacznie efekt obniżenia wartości ChZT, natomiast znacznie skróciło czas sedymentacji osadu. Zastosowanie flokulantu Skanpol nie poprawiło efektu flokulacji. Większy wpływ miał Flopam na efekt osiągnięty za pomocą FeCl_3 , za-

równy przy pH 6,0 jak i 9,0. Najlepszy efekt koagulacji uzyskano w przypadku próbki nr 5 i FeCl_3 przy pH 6,0, zarówno z flokulantem (63,9%, jak i bez flokulanta (63,9%). Ten najlepszy efekt koagulacji ścieków po wstępnej sedymentacji osiągnięto dla ścieków nie posiadających zawiesin łatwo opadających. Powodem tego była obecność dużej ilości łatwo koagulujących drobnych zawiesin, które, prawdopodobnie, w przypadku ścieków o dużej zawartości zawiesin łatwo opadających ulegały razem z nimi wstępnej sedymentacji.

Sumaryczny efekt oczyszczania, obejmującego wstępną sedymentację i koagulację, wyniósł 90,6% i został osiągnięty dla ścieków o największej zawartości zawiesin łatwo opadających.

Zarówno koagulacja, jak również koagulacja wspomagana flokulantem mogą być z powodzeniem wykorzystywane w oczyszczaniu ścieków kosmetycznych. Bardziej skuteczną metodą oczyszczania ścieków kosmetycznych jest koagulacja z zastosowaniem flokulantów.

Koagulanty wykazują podobną skuteczność pod względem oczyszczania ścieków, wyrażaną w postaci zmniejszenia ChZT. Zmienna skuteczność koagulantów jest zdeterminowana zmiennym składem ścieków. Flokulant Flopam jest bardziej skuteczny niż Skanpol.

Skuteczność procesu oczyszczania ścieków zależy w głównym stopniu od ich składu, w mniejszym od rodzaju koagulantu oraz jego dawki. Różne związki usuwane są ze ścieków w zakresie od 0 do 99,4% zmniejszenia ich zawartości. O skuteczności procesu można prognozować na podstawie znajomości składu chemicznego ścieków.

Literatura

1. **Aloui F., Kchaou S., Sayadi S.:** *Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability.* Journal of Hazardous Materials, 164, 353–359 (2009).
2. **Balk F. i Ford R. A.:** *Environmental Risk Assessment for polycyclic musks AHTN and HHCb in EU I. Fate and exposure assesment.* Toxicology Letters, 111, 57–59 (1999).
3. **Bautista P., Mohedano A. F., Gilarranz M. A., Casas J., Rodriguez J.:** *Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment.* Journal of Hazardous Materials, 143, 128–134 (2007).
4. **Bautista P., Mohedano A., Menendez N., Casas J., Rodriguez J. J.:** *Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts.* Catalysis Today, 151, 148–152 (2010).

5. **Bester K.:** *Retention characteristics and balance assessment for two polycyclic musk fragrances (HHCB and ATHN) in a typical German Sewage treatment plant.* Chemosphere, 57, 863–870 (2004).
6. **Boroski M., Rodrigues A. C., Garcia J. C., Sampaio L. C., Nozaki J., Hioka N.:** *Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries.* Journal of Hazardous Materials, 162, 448–454 (2009).
7. **Carballa M., Omil F., Lema J. M.:** *Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment.* Water Research, 39, 4790–4796 (2005).
8. **El-Gohary F., Tawfik A., Mahmoud U.:** *Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater.* Desalination, 252, 106–112 (2010).
9. **Felis E., Alder A., Surmacz-Górska J., Miksch K.:** *Advanced oxidation of the polycyclic musk fragrances with using UV and UV/H₂O₂ processes.* Archives of Environmental Protection, 34, 13–23 (2008).
10. **HERA.:** *Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of Household Cleaning Products Polycyclic musks AHTN (CAS 1506-02-1) and HHCB (CAS 1222-05-05), 2004.*
11. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Podczyszczanie ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne metodą koagulacji chlorkiem żelaza, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 10, 221–242 (2008).*
12. **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 Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 12, 221–242 (2010).*
13. **Kowal A.L., Świdarska-Bróż M.:** *Oczyszczanie wody. Podstawy techniczne i technologiczne, procesy i urządzenia.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009
14. **Kupper T., Plagellat C., Brandli R., Alencastro D., Grandjean D., Tarradellas J.:** *Fate and removal of polycyclic musks, UV filters, and biocides during wastewater treatment.* Water Research, 40, 2603–2612 (2006).
15. **Li W., Ma Y., Guo C., Hu W., Liu K., Wang Y., Zhu T.:** *Occurrence and behavior of the most used sunscreen UV filters In a wastewater reclamation plant fragrances from wastewater.* Water Research, 37 (80), 1976–1982 (2007).
16. **Malinka W.:** *Zarys chemii kosmetycznej.* Volumed, Wrocław, 1999.
17. **Marzec A.:** *Chemia kosmetyków.* Dom Organizatora, Toruń, 2009.
18. **Molski M.:** *Chemia piękna.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009.

19. **Ricking M., Schwarzbauer J., Hellou J., Svenson A., Zitko V.:** *Polycyclic aromatic musk compounds in sewage treatment plant effluents of Canada and Sweden – first results.* Marine Pollution Bulletin, 46, 410–417 (2003).
20. **Rosal R., Rodriguez A., Perdignon-Melon J. A., Petre A., Garcia-Calvo E., Gomez M. J., Aguera A., Fernandez-Alba R.:** *Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation.* Water Research, 44 (20), 578–588 (2009).
21. **Schlumpf M., Schmid P., Durrer S., Conscience M., Maerkel K., Henseler M., Gruetter M., Herzog I., Reolon S., Ceccatelli R., Faass O., Stutz E., Jarry H., Wuttke W., Lichtensteiger W.:** *Endocrine activity and developmental toxicity of cosmetic UV filters – an update.* Toxicology, 205, 113–122 (2004).
22. **Seinen W., Lemmen J. C., Pieters R. H. H., Verbruggen E. M. J., van der Burg B.:** *ATHN and HHCB show weak estrogenic – but no etherotropic activity.* Toxicol. Letter., 111, 161–168 (1999).
23. **Suarez S., Lema J. M., Omil F.:** *Pretreatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation,* Bioresource Technology, 2138–2146 (2009).
24. **Suarez S., Lema J., Omil F.:** *Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions.* Water Research, 44, 3214–3224 (2010).
25. **Ternes T., Bonerz M., Herrmann N., Loffler D., Keller E., Lacida B.:** *Determination of pharmaceutical, iodinated contrast media and musk fragrances in sludge by LC/tandem MS and GC/MS.* Journal of Chromatography A, 1067, 213–223 (2005).
26. **Ternes T. A., Stuber J., Hermann N., McDowell D., Ried A., Kapman M., Teiser B.:** *Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater,* Water Research, 37(80), 1976–1982 (2003).
27. **Thornton I., Butler D., Docx P., Hession M., Makropoulos C., McMullen M.:** *Pollutants in urban wastewater and sewage sludge.* Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2001.
28. **Zeng X., Sheng G., Xiong Y., Fu J.:** *Determination of polycyclic musks in sewage sludge from Guangdong, China using GC – EI –MS.* Chemosphere, 60, 817–823 (2005).

Cosmetic Wastewater Treatment by Coagulation

Abstract

In this study the coagulation process of five cosmetics wastewater types has been investigated. All samples were collected from big cosmetic factory in Poland. Due to changeable production profile, also significant changeability of the wastewater composition and the concentration of pollutants were observed. COD values of raw wastewaters samples 1, 2, 3, 4 and 5 were as follows: 7293, 3241, 3241, 5132 and 1089 mg/l, respectively. Before coagulation easily settleable suspended solids were removed by 30 min primary sedimentation. After sedimentation COD values were decreased to 1134, 2512, 3241, 1858 and 1089 mg/l, respectively. Coagulation with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ at pH 7.0 and FeCl_3 at pH 6.0 and 9.0 allowed to achieve COD removal in the range of 33.0–63.5%. The effect of coagulation was better for the samples of lower contents of easily settleable suspended solids and higher content of fine suspended solids. The best effects of COD removal by coagulation achieved for investigated wastewaters were as follow: sample 1 – 39.2%, by $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and FeCl_3 at pH 9.0; sample 2 – 54.8%, by FeCl_3 at pH 6.0; sample 3 – 60.0%, by $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; sample 4 – 33.3%, by $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; sample 5 – 63.5%, by FeCl_3 at pH 6.0. The differences in coagulants effectiveness were not significant. Flopam flocculant improved the effect of coagulation – shortened the clarification time from 60 min to 5 min, reduced the coagulant doses by about 50 mg/l and increased COD removal. In the coagulation assisted by Flopam flocculant, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ proved to be the best coagulant for sample 3 (62.5%), FeCl_3 at pH 6.0 was the best for sample 2 (54.8%) and sample 5 (63.9% – the best result of all) and FeCl_3 at pH 9.0 for sample 4 (50.0%). The best effect of coagulation was achieved for sample no 5, which had no easily settleable suspended solids.

The total effect of COD removal, including primary sedimentation and coagulation ranged from 63.9 to 90.6%.

GC-MS analysis allowed to identify 110 compounds. The predominant compounds identified by GC-MS were: cyclopentasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane and synthetic musk – galaxolide (HHCB). HHCB concentration was decreased in the coagulation by 87.3–92.2%. The degree of other compounds removal varied in the range 0–99.4%.