

Oczyszczanie ścieków kosmetycznych metodami fizykochemicznymi i chemicznymi

Jan BOGACKI, Jeremi NAUMCZYK, Piotr MARCINOWSKI, Małgorzata KUCHARSKA - Zakład Informatyki i Badań Jakości Środowiska, Politechnika Warszawska; Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 2, 94-97

Stan wiedzy dotyczący metod oczyszczania ścieków z przemysłu kosmetycznego jest ubogi, o czym świadczy niewielka ilość publikacji na ten temat. Przyczyną tego stanu rzeczy może być mylne założenie, że składniki ścieków kosmetycznych, ze względu na zastosowanie wytworzonego produktu, nie mają właściwości toksycznych i powinny ulegać biodegradacji.

Substancje znajdujące się w ściekach kosmetycznych należą do grupy tzw. PPCPs (*pharmaceuticals and personal care products*), w skład której wchodzi składniki leków i kosmetyków, suplementy diety oraz produkty ich przemian [10]. Substancje te mają w znacznym stopniu charakter toksyczny dla człowieka i środowiska [10, 17], kumulując się w wielu elementach ekosystemu [18].

Głównym źródłem przedostawania się PPCPs do środowiska są ścieki [13]. Na stężenia PPCPs odprowadzanych do odbiornika ma wpływ wiele czynników, m. in.: technologia oczyszczania ścieków, właściwości fizyko-chemiczne substancji (w tym biodegradowalność), warunki klimatyczne [13]. Ilość uwalnianych PPCPs zależy też od zamieszkiwalności społeczeństwa. Im bogatsze społeczeństwo, tym większa konsumpcja leków i kosmetyków.

W skład ścieków kosmetycznych wchodzi różne związki, zarówno organiczne jak nieorganiczne. Wśród związków organicznych, można wyróżnić przede wszystkim: węglowodory, białka, eter, estry, aldehydy i ketony, alkohole, kwasy karboksylowe, a także ich bardziej skomplikowane pochodne i produkty różnorodnych przemian chemicznych. Wśród związków nieorganicznych obecne są: kwasy, wodorotlenki, sole i tlenki oraz związki zawierające metale ciężkie.

Substancje te spełniają w kosmetykach różnorodne funkcje: mogą stanowić bazę (nośnik) kosmetyku, bądź być substancjami aktywnymi. W skład substancji aktywnych wchodzi substancje: nawilżające, zapachowe, powierzchniowo czynne, antyseptyczne, barwniki, witaminy, filtry UV i inne.

Ścieki kosmetyczne mogą charakteryzować się bardzo dużymi wartościami ChZT (>100000 mg/l) i BZT₅, OWO, stężeniami substancji ekstrahujących się eterem naftowym, organicznych związków azotu i fosforu.

Zanieczyszczenia zawarte w ściekach kosmetycznych są w większości bardzo trudno biodegradowalne. Dotyczy to nie tylko surfaktantów i barwników organicznych, których właściwości zostały dawno opisane, ale również substancji zapachowych i filtrów przeciwśonecznych. Substancje te są niepolarne i ulegają biodegradacji w niewielkim stopniu. Badania Chena i wsp. [7] wykazały, że stężenia pojedynczych substancji w ściekach nie przekraczają 0,1 mg/l. W biologicznej oczyszczalni ścieków usuwane są one głównie poprzez adsorpcję na osadzie czynnym [10, 12, 18]. Podczas fermentacji osadów ulegają znacznemu rozkładowi. Badania Zenga i wsp. [22] wykazały, że w miejskiej oczyszczalni ścieków w Guandong cashmeran (DPMI) usuwany był w 61-75%, galaxolid (HHCB) w 86-97%, a tonalid (AHTN) w 87-96%. Pozostałe ich ilości (odpowiednio do: 0,1; 2,05 i 0,14 µg/l) trafiają do wód powierzchniowych. Podobne wyniki otrzymali Rosal i wsp. [19], Reiff i wsp. [18] oraz Carballa i wsp. [6]. Zbliżone wartości uzyskano dla substancji stosowanych jako filtry przeciwśoneczne [15, 19]. Jak wykazały wyniki innych badań [9, 16], stężenia tych substancji w wodach powierzchniowych i ściekach oczysz-

czonych nie przekraczały kilku µg/l [7, 10, 11, 13, 17, 18]. Wśród nich w największych stężeniach wykrywane były HHCB i AHTN. Metodą najtańszą i najczęściej stosowaną do oczyszczania ścieków kosmetycznych jest oczyszczanie biologiczne. Uzyskany efekt oczyszczania nie zawsze jest zadowalający, w szczególności w przypadku ścieków o dużej zawartości olejów i tłuszczów [8]. Mała skuteczność oczyszczania biologicznego wynika z dużej zmienności w czasie składu zanieczyszczeń i wynikających z tego różnic właściwości związków (opisanych wartościami K_{ow} , pKa, D_{ow}) [10, 12, 18, 20]. Mała podatność na biodegradację wielu substancji zawartych w ściekach kosmetycznych powoduje, iż wskazane jest ich podczyszczanie przed oczyszczeniem biologicznym. Do podczyszczania ścieków kosmetycznych można stosować metody fizykochemiczne, takie jak: koagulacja, flotacja i elektrokoagulacja, utlenianie chemiczne oraz procesy membranowe [7, 10, 12]. W niektórych przypadkach skuteczne może być zastosowanie wysokoefektywnych procesów utleniania (AOPs – *advanced oxidation processes*). Procesy utleniania mogą być stosowane zamiast procesów fizykochemicznych, lub po nich, jako drugi stopień podczyszczania.

Dotychczas przeprowadzono niewiele badań nad zastosowaniem tych metod do oczyszczania ścieków kosmetycznych, a ich wyniki zostały opublikowane w ostatnich kilku latach. Najlepiej zbadanym procesem jest koagulacja; wyniki badań opublikowano w 3. artykułach [1, 5, 8]. W procesie stosowano: $Al_2(SO_4)_3$, spolimeryzowany chlorek glinu, $FeSO_4$ i $FeCl_3$. Wszystkie koagulanty dały wyniki zbliżone, a ich kolejność, pod względem efektywności, była różna, zależna od badanych ścieków. Wartość ChZT zmniejszyła się w granicach 48-77%. Nieco lepsze wyniki dała przeprowadzana równolegle elektrokoagulacja, a anoda żelazna okazała się lepsza niż glinowa [1]. Zastosowanie flotacji ciśnieniowej po koagulacji nie poprawiło efektu oczyszczania, natomiast zmniejszyło objętość osadu.

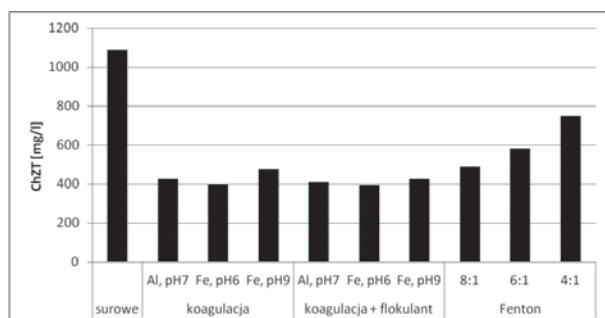
Flotacja ciśnieniowa przeprowadzona z surowymi ściekami, równolegle z koagulacją, dała znacznie gorsze wyniki [8]. Stężenie AHTN i HHCB zmniejszyło się o ok. 40% (70% po koagulacji). Efekt flotacji był tym lepszy, im większa była zawartość olejów i tłuszczów.

Do oczyszczania ścieków kosmetycznych stosowano też wysokoefektywne procesy utleniania. Najlepsze wyniki uzyskano stosując proces elektro-Fentona [1]. Wartość ChZT (1 1423 mg/l) zmalała o ok. 80%, a stężenie surfaktantów (3 148 mg/l) o 98%. Efekt oczyszczania był znacznie lepszy od osiągniętego w procesie koagulacji, w którym uzyskane wyniki wyniosły odpowiednio: ok. 50% i ok. 60%. Badano też proces Fentona dla ścieków podczyszczanych w oczyszczalni za pomocą koagulacji [2]. Optymalna wartość pH wyniosła 3. Wartość OWO (z 785 i 1 215 mg/l) spadła o 45%. Spadek wartości ChZT (nieoznaczanej) był przypuszczalnie znacznie wyższy. Inną próbkę ścieków, o wartości ChZT 1 753 mg/l, poddano procesowi elektrokoagulacji i następnie utlenianiu fotokatalitycznemu z TiO_2 [4]. Wartości ChZT uzyskane kolejno po tych procesach wyniosły odpowiednio: 160 i 50 mg/l. Bautista i wsp. [3] zastosowali też proces utleniania katalitycznego za pomocą H_2O_2 i katalizatora $Fe/\gamma-Al_2O_3$ w temp. 79-85°C. Po 4 h procesu wartość ChZT (początkowa 4 730 i 2 300 mg/l) spadła o blisko 80%. W procesie tym nastąpiła poprawa podatności ścieków na dalsze oczyszczanie biologiczne, czego dowodem jest wzrost wartości ilorazu BZT₅/ChZT z 0,22 do 0,53.

Substancje, takie jak: tłuszcze i oleje naturalne, barwniki organiczne oraz surfaktanty, obecne w każdym ściekach kosmetycznych, występują powszechnie również w innych ściekach przemysłowych. Ich podatność na usuwanie ze ścieków metodami fizykochemicznymi i w procesach utleniania jest dokładnie opisana w wielu publikacjach. Tłuszcze i oleje są skutecznie usuwane za pomocą koagulacji i flotacji. Skuteczne, ale w mniejszym stopniu, jest też utlenianie w procesach AOPs. Surfaktanty i barwniki ulegają utlenianiu w procesach AOPs [21], a produkty ich utleniania są łatwiej biodegradowalne. Skuteczna, ale w mniejszym stopniu, jest ich koagulacja [1]. Brak jest badań nad skutecznością wysokoefektywnych procesów utleniania w usuwaniu substancji zapachowych i filtrów przeciwsłonecznych ze ścieków kosmetycznych. Jedna, opublikowana praca poświęcona jest badaniom nad zastosowaniem ozonowania [20], przy czym proces ten okazał się mało skuteczny w przypadku badanych substancji zapachowych (ok. 38% usunięcia AHTN) i jeszcze mniej skuteczny w przypadku filtrów przeciwsłonecznych (ok. 20%).

Badania własne

Badane ścieki oczyszczano za pomocą procesu koagulacji z zastosowaniem $Al_2(SO_4)_3$ przy pH 7 i $FeCl_3$ przy pH 6 i 9 i flokulantu Flopam oraz za pomocą procesu Fentona, przy pH 3 i dawek $H_2O_2/Fe^{2+} - 1000/125, 1500/250, 1000/250$ mg/l [14]. Syntetyczne wyniki tych badań przedstawiono na rysunku 1. Pozwalają one stwierdzić, że w przy zastosowaniu procesu koagulacji, obniżenie wartości ChZT zmienia się w zakresie 56,4–63,9% w zależności od rodzaju i dawki koagulantu. Najlepsze efekty uzyskano dla $FeCl_3$ przy pH 6 z zastosowaniem flokulantu Flopam. W przypadku procesu Fentona ubytek wartości ChZT zmieniał się w zakresie 31,1–54,9%. Najlepsze efekty uzyskano dla dawki reagentów 1 000/125 mg/l.



Rys. 1. Skuteczność oczyszczania ścieków kosmetycznych za pomocą procesów koagulacji, koagulacji z flokulantem i Fentona [14]

Podsumowanie i wnioski

Wyniki uzyskane przez poszczególnych badaczy trudno porównać ze względu na bardzo dużą różnorodność składu i, co za tym idzie, wartości parametrów ścieków. Wybór procesu oczyszczania każdorazowo musi być poprzedzony badaniami technologicznymi. Zgodnie z opublikowanym wynikami badań, najlepszy efekt osiągnięto za pomocą utleniania katalitycznego – blisko 80% ubytku wartości ChZT.

Wyniki badań własnych wskazują, iż najlepszy efekt uzyskano stosując proces koagulacji za pomocą $FeCl_3$ w pH 6 z dodatkiem flokulantu Flopam – 63,9% zmniejszenia wartości ChZT.

Wstępne oczyszczanie może być zastosowane z celu poprawy podatności ścieków na oczyszczanie biologiczne.

Literatura

- Aloui F., Kchaou S., Sayadi S.: *Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability*. Journal of Hazardous Materials 2009, **164**, 353–359.
- Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J.: *Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment*. Journal of Hazardous Materials 2007, **143**, 128–134.
- Bautista P., Mohedano A.F., Menendez N., Casas J.A., Rodriguez J.J.: *Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts*. Catalysis Today 2010, **151**, 148–152.

- Boroski M., Rodrigues A. C., Garcia J. C., Sampaio L. C., Nozaki J., Hioka N.: *Combined electrocoagulation and TiO_2 photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries*. Journal of Hazardous Materials 2009, **162**, 448–454.
- Carballa M., Omil F., Lema J. M.: *Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment*. Water Research 2005, **39**, 4790–4796.
- Carballa M., Omil F., Lema J. M., Llompart M., Garcia-Jares C., Rodriguez I., Gomez M., Ternes T.: *Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant*. Water Research 2004, **38**, 2918–2926.
- Chen D., Zeng X., Sheng Y., Bi X., Gui H., Sheng G., Fu J.: *The concentrations and distribution of polycyclic musks in a typical cosmetic plant*. Chemosphere 2007, **66**, 252–258.
- 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 2010, **252**, 106–112.
- Ellis J.B.: *Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters*. Environmental Pollution 2006, **144**, 184–189.
- Esplugas S., Bila D. M., Krause L. G. T., Dezotti M.: *Ozonation and advanced oxidation technologies to remove disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents*. Journal of Hazardous Materials 2007, **149**, 631–642.
- Horii Y., Reiner J. L., Loganathan B. G., Kumar K. S., Sajwan K., Kannan K.: *Occurrence and fate of polycyclic musks in wastewater treatment plants in Kentucky and Georgia, USA*. Chemosphere 2007, **68**, 2011–2020.
- Joss A., Keller E., Alder A. C., Gobel A., McArdell C. S., Ternes T., Siegrist H.: *Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment*. Water Research 2005, **39**, 3139–3152.
- Kasprzyk – Hordern B., Dinsdale R. M., Guwy A. J.: *The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters*. Water Research 2009, **43**, 363–380.
- Marcinowski P., Kucharska M., Bogacki J., Naumczyk J., Wiliński P.: *Chemical pre-treatment of cosmetics wastewater, w trakcie recenzji*.
- Matamoros V., Arias C., Brix H., Bayona J. M.: *Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products*. Water Research 2009, **43**, 55–62.
- Moldovan Z.: *Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania*. Chemosphere 2006, **64**, 1808–1817.
- Miege C., Choubert J. M., Ribeiro L., Eusebe M., Coquery M.: *Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – conception of a database and first results*. Environmental Pollution 2009, **157**, 1721–1726.
- Reif R., Suárez S., Omil F., Lema J.M.: *Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage*. Desalination 2008, **221**, 511–517.
- Rosal R., Rodriguez A., Perdigon-Melon J.A., Mezcuca M., Hernando M.D., Leton P., Garcia-Calvo E., Aguera A., Fernandez-Alba A.R.: *Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O_3/H_2O_2 in a biotreated municipal wastewater*. Water Research 2008, **42**, 3719–3728.
- Rosal R., Rodriguez A., Perdigon-Melon J. A., Petre A., Garcia-Calvo E., Gomez J. M., Aguera A., Fernandez-Alba A. R.: *Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation*. Water Research 2010, **44**, 578–588.
- Wang X. – J., Song Y., Mai J.-S.: *Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate*. Journal of Hazardous Materials 2008, **160**, 344–348.
- Zeng X., Sheng G., Gui H., Chen D., Shao W., Fu J.: *Preliminary study on the occurrence and distribution of polycyclic musks in a wastewater treatment plant in Guangdong, China*. Chemosphere 2007, **69**, 1305–1311.

Dr hab. inż. Jeremi NAUMCZYK, prof. PW, Dr inż. Piotr MARCINOWSKI, Dr Małgorzata KUCHARSKA, Mgr Jan BOGACKI Obecnie pracują w Zakładzie Informatyki i Badań Jakości Środowiska Politechniki Warszawskiej. Zainteresowania naukowe: chemia środowiska, fizykochemiczne procesy oczyszczania ścieków, chromatografia gazowa.