

Podczyszczanie ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne metodą koagulacji chlorkiem żelaza¹

*Barbara Juraszka, Tadeusz Piecuch
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

W przemyśle drzewnym oraz meblarskim powstają odpady stałe i ciekłe [9]. Urządzenia techniczne stosowane do oklejania [27] wymagają okresowego czyszczenia i mycia. Podczas tych operacji powstają ścieki, które są zbierane w różnego rodzaju zbiornikach lub odstojnikach, gdzie następuje wytrącanie się części stałych. Woda po sedymentacji osadów jest odprowadzana do kanalizacji, a otrzymane osady są składowane na wysypiskach [17÷21].

Do klejenia [31] elementów wielkowymiarowych używa się między innymi klejów wytwarzanych na bazie PVAC (polioctanu winylu). Z obserwacji wynika, że zużycie tego typu klejów ciągle rośnie z uwagi na łatwość stosowania, jak również na dobre właściwości uzyskanych spoin klejowych [26]. Polimery [22÷24, 30] i żywice wodorozcieńczalne [15,16], tj. rozpuszczalne lub dyspergowalne w wodzie, są spoiwami, które wykorzystuje się w produkcji klejów, lakierów i farb o zmniejszonej uciążliwości dla środowiska [2÷8].

Zalety polimerowych spoiw wodorozcieńczalnych powodują, że na rynek wprowadza się coraz szerszą gamę wodnych klejów, lakierów i farb. Oprócz ograniczenia emisji rozpuszczalników organicznych do zalet materiałów polimerowych w postaci rozcieńczalnej wodą można zaliczyć mniej szkodliwy wpływ na ludzi [29] mających z nimi kontakt jak również zmniejszenie zagrożenia pożarowego.

Zakłady przemysłowe, których ścieki charakteryzują się szczególną uciążliwością (np. ścieki z przemysłu chemicznego, z produkcji pestycydów,

¹ Praca finansowana z grantu KBN N207 003 31/0141

z farbiarni, czy ścieki zawierające kleje), odprowadzają je do kanalizacji miejskiej. Często zrzuty ścieków następują okresowo, w różnych ilościach. Gdy ścieki zawierają związki toksyczne i duże stężenie związków organicznych trudno biodegradowalnych wówczas niekontrolowane zrzuty ścieków mogą wywierać negatywny wpływ na pracę oczyszczalni ścieków. Celem przeciwdziałania, ścieki należy podczyszczać przed ich odprowadzeniem do kanalizacji lub zbiorników wód powierzchniowych.

Począwszy od roku 2001 Katedra Techniki Wodno Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej nawiązała współpracę z Przedsiębiorstwem DREWEXiM zajmującym się produkcją okien i drzwi oraz innych elementów drewnianych zlokalizowanym w miejscowości Nowe Bielice koło Koszalina.

Do tej pory DREWEXiM wprowadzał niewielkie ilości ścieków, ale o bardzo wysokim stężeniu substancji organicznych trudno rozkładalnych mierzonych wskaźnikami ChZT czy OWO (rzędu kilkudziesięciu tysięcy miligramów na liter) do kanalizacji zbiorczej. Ten fakt spowodował konsekwencje w postaci zniszczenia kultury bakteryjnej lokalnej oczyszczalni ścieków oraz groźbę wypowiedzenia umowy o odbiorze i utylizacji ścieków. Zakład produkcyjny podjął kroki zmierzające ku polepszeniu wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków odprowadzanych do systemu kanalizacji zbiorczej.

Na podstawie wielu badań prowadzonych w Katedrze Techniki Wodno – Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej zaproponowano układ technologiczny podczyszczania ścieków poprodukcyjnych w procesach mechanicznych i fizykochemicznych przedstawiony na rys. 1.

W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych jednego węzła układu technologicznego (według rys. 1) podczyszczania ścieków przemysłowych zawierających kleje organiczne. Badania tu przedstawione dotyczyły koagulacji chlorkiem żelaza. Wyniki badań podczyszczania ścieków klejowych w kolejnych węzłach zaproponowanego układu technologicznego (według rys.1) zostały opublikowane m.in.: [10÷13].

Badania podczyszczania ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne w procesie filtracji grawitacyjnej – *Gaz Woda Technika* 4/2008 [10].

Podczyszczanie ścieków zawierających kleje organiczne w procesie sorpcji, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, Tom 10, nr 3 [12].

Spalanie osadów pokoagulacyjnych zawierających kleje organiczne oraz utylizacja powstałych popiołów, *Polityka Energetyczna*, Tom 10, zeszyt 2 [13].

Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne w *Roczniku Ochrony Środowiska* Tom 9 [11]. Kilka kolejnych publikacji jest zgłoszonych do druku.

W warunkach laboratoryjnych przeprowadzono również badania podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne w procesie koagulacji z zastosowaniem innych odczynników tj. wodorotlenku wapna Ca(OH)_2 oraz

siarczanu glinu $Al_2(SO_4)_3$. Z przebadanych koagulantów najskuteczniejszym okazał się wodorotlenek wapna. Do kolejnego węzła zaproponowanego układu technologicznego (rys. 1) tj. filtracji grawitacyjnej podawano ciecz nadosadową po koagulacji z zastosowaniem $Ca(OH)_2$, gdzie pH sklarowanej cieczy wynosiło ok. 11 [14]. W związku z wysoką wartością odczynu, ścieki przed procesem filtracji grawitacyjnej poddano procesowi saturacji czyli napowietrzaniu ścieków, poprzez wprowadzenie CO_2 z powietrza atmosferycznego. Przepływ powietrza przez urządzenie napowietrzające wynosił $1800\text{ dm}^3/\text{h}$, czas napowietrzania wynosił około 2 godzin tj. do momentu uzyskania pH poniżej 9,0. Zużyte złoże filtracyjne poddano próbie płukania, ale ze względów ekonomicznych odstąpiono od tego założenia, ponieważ zużycie wody wodociągowej płuczącej (około 150 dm^3) było zbyt duże w stosunku do ilości ścieków podczyszczanych na złożu (około 35 dm^3), podczas jednego cyklu filtracji. Problem ten rozwiązano w taki sposób, że zużyte złoże filtracyjne stosowano jako kruszywo do mieszanki betonowej podczas prowadzenia procesu solidyfikacji [13].

2. Propozycja układu technologicznego podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne

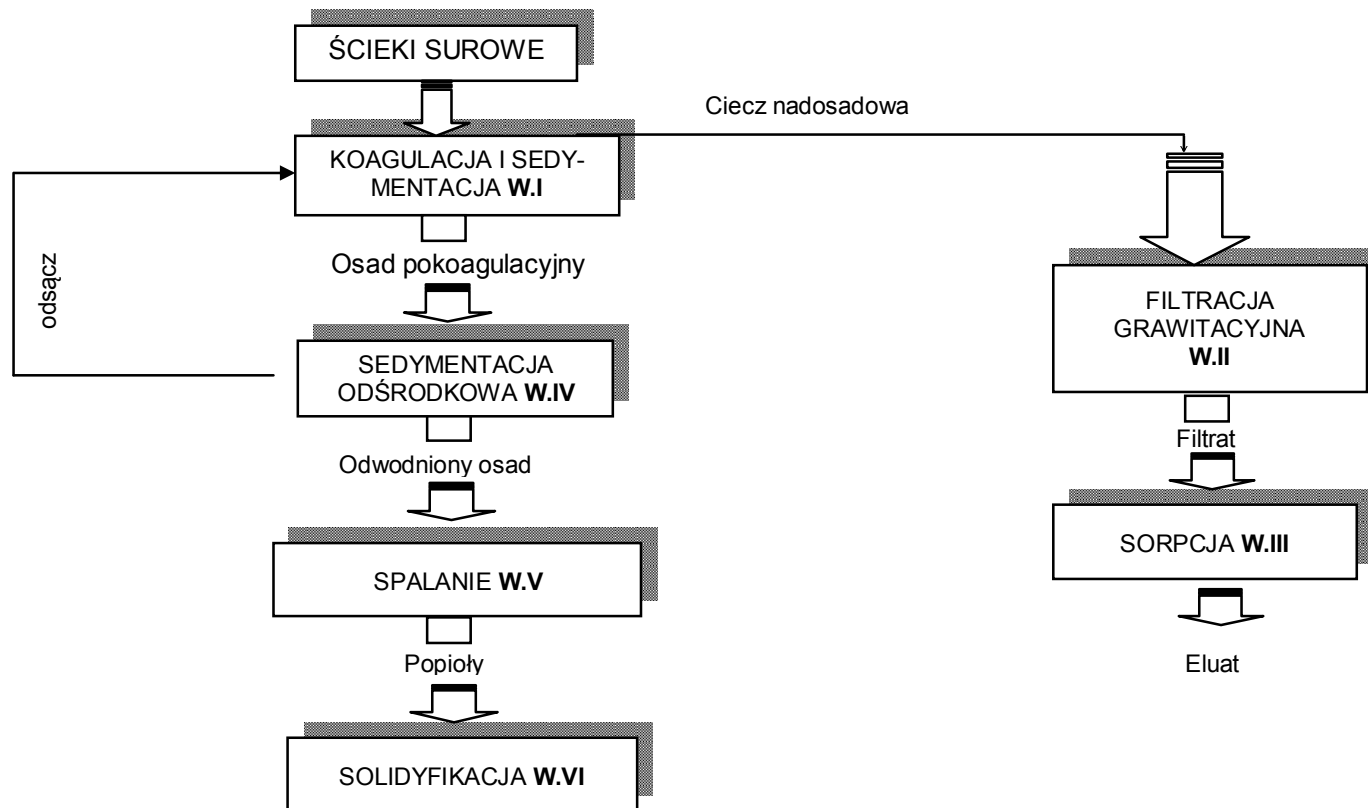
W pierwszym etapie badań ścieki surowe poddawano koagulacji (I węzeł technologiczny – rysunek 1). Koagulację prowadzono z zastosowaniem trzech różnych koagulantów:

- 18 hydrat siarczanu(VI) glinu(III), $FeCl_3 \cdot 18H_2O$,
- wodorotlenek wapnia $Ca(OH)_2$,
- 6 hydrat chlorku żelaza(III), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Ciecz nadosadowa po koagulacji, a następnie sedymentacji grawitacyjnej, podawana jest do kolejnego węzła technologicznego tj. filtracji grawitacyjnej (II węzeł technologiczny – rysunek 1). Powstający filtrat jest doczyszczany w procesie sorpcji – (III węzeł technologiczny – rysunek 1). Podczyszczone ścieki po procesie sorpcji mogą być zawracane do produkcji lub odprowadzane do sieci kanalizacyjnej.

Osady powstałe po procesach koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej, zostają podane do procesu sedymentacji odśrodkowej (IV węzeł technologiczny – rysunek 1). Odwodnione osady ze względu na właściwości klejące nie mogą być zagospodarowane (np. w celach rolniczych), kieruje się do procesu spalania (V węzeł – rysunek 1). Po spalaniu otrzymuje się popioły, które można utylizować poprzez ich solidyfikację (VI węzeł technologiczny – rysunek 1).

Obieg wodno-mułowy może pracować w układzie zamkniętym, co oznacza, że odsącz po procesie sedymentacji odśrodkowej można zawrócić do I węzła technologicznego, czyli do procesu koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej bez negatywnego skutku dla jakości tych procesów.



Rys.1. Schemat układu technologicznego podczyszczania ścieków z zakładu DREWEXiM

Fig. 1. Schema of the technological installation for pre-treatment of wastewater from the DREWEXiM Company

3. Metodyka badań

Badaniami objęto ścieki powstające w wyniku mycia i płukania instalacji klejowych, nazywane dalej ściekami klejowymi. W celu przeprowadzenia analiz ścieki pobierano w różnych dniach pracy Zakładu różniących się stopniem zanieczyszczenia. Ścieki przewożono w kanistrach i przechowywano w warunkach laboratoryjnych. Głównymi składnikami ścieków były resztki kleju dyspersyjnego oraz utwardzacza, zawierające m.in. polioctan i kopolimer winylu, chlorek glinu, oraz azotan glinu. Charakteryzowały się one wysoką lepkością oraz mleczną barwą.

W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę ścieków klejowych użytych w pięciu seriach badań procesu koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej.

W procesie koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej jako parametry zmienne niezależne przyjęto:

x_1 – dawkę koagulantu – D [g/dm^3],

x_2 – czas sedymentacji – t [h],

x_3 – stężenie badanego wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu – x_N [mg/dm^3].

Jako parametry wynikowe w procesie koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej przyjęto wskaźniki:

Jako parametry wynikowe przyjęto:

Y_1 – ogólny węgiel organiczny – OWO [$\text{mg C}/\text{dm}^3$],

Y_2 – chemiczne zapotrzebowanie tlenu – ChZT [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],

Y_3 – zawiesina ogólna – Z_O [mg/dm^3],

Y_4 – ekstrakt eterowy – E_E [mg/dm^3].

Proces koagulacji prowadzono równolegle w 5 kolbach stożkowych o objętości 500 ml, do których dodawano roztwór chlorku żelaza w zakresie stężeń od 0,0 do 1,5 g/dm^3 . Próby mieszano za pomocą urządzenia zwanego testerem flokulacji ET 720. Po dodaniu odczynników ścieki poddawano najpierw szybkemu mieszaniu przez 1 minutę, a następnie powolnemu mieszaniu przez 20 min przy obrotach 30 min^{-1} .

W pierwszym etapie jako parametr niezależny stały przyjęto czas sedymentacji grawitacyjnej wynoszący 2 godziny. Jego wartość stanowiła centralny punkt aproksymacji tego parametru. Jako parametr niezależny zmienny przyjęto dawkę koagulantu (x_1), która wynosiła: 0,3; 0,6; 1,0 i 1,5 g/dm^3 .

Tabela 1. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych pobieranych losowo z Zakładu DREWEXiM
Table 1. Values of pollution indicators of in raw wastewater sampled randomly at the DREWEXiM Company

Wskaźnik	Jednostka	Wartości wskaźników zanieczyszczeń				
		Daty poboru prób				
		9 V 2006	30 V 2006	13 VI 2006	27 VI 2006	18 VII 2006
Odczyn	pH	4,18	4,25	4,02	4,00	4,40
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	0,9	0,7	0,4	0,7	0,3
ChZT	mg O ₂ /dm ³	45850	32500	28000	31200	56380
Zawiesina ogólna (Z _O)	mg/dm ³	16570	13980	21670	14600	20580
Ekstrakt eterowy (E _E)	mg/dm ³	120	185	98	78	112
Ogólny węgiel organiczny OWO	mg C/dm ³	18200	20700	15390	16820	11300
Substancje rozpuszczone S _r	mg/dm ³	6310	4280	7420	5850	6950

W kolejnym etapie badań jako parametr niezależnym stał przyjęto dawkę odczynnika, która wynosiła $0,6 \text{ g/dm}^3$. Wartość ta była jednocześnie centralnym punktem aproksymacji dla tego parametru. Jako parametr niezależny zmienny przyjęto czas sedymentacji grawitacyjnej (x_2), który wynosił 1; 2; 4 i 6 godzin.

W ostatnim etapie badań przyjęto jako parametry niezależne stałe – czas sedymentacji $t = 2 \text{ h}$ i dawkę odczynnika $D = 0,6 \text{ g/dm}^3$. Jako parametr niezależny zmienny przyjęto stężenie badanych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach nadawanych do procesu (x_3) $x_N [\text{mg/dm}^3]$.

Ciecz nadosadową zlewano, a następnie w klarownych próbkach wykonano oznaczenia analityczne. Badania przeprowadzono w trzech powtarzalnych seriach.

Na podstawie uzyskanych wyników badań wyznaczono, stosując metodę punktu centralnego, równania analityczno-empiryczne opisujące wpływ poszczególnych parametrów niezależnych na wartości parametrów wynikowych.

W celu weryfikacji otrzymanych równań matematycznych analityczno-empirycznych wykonano dodatkowo kilka losowych doświadczeń przy dowolnie wybranych wartościach poszczególnych zmiennych x_1 , x_2 , x_3 mieszczących się w badanych poprzednio przedziałach zmian, celowo dobranych w taki sposób, aby nie kojarzyły się te wartości z punktem centralnym aproksymacji, lecz tylko z przestrzenią wokół tego punktu – a więc przestrzenią, w której przyjmuje się, iż otrzymane równania można stosować.

4. Wyniki badań i dyskusja

Ogólny węgiel organiczny. Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu FeCl_3 od $0,00 \text{ g/dm}^3$ do $1,5 \text{ g/dm}^3$, stężenie OWO obniżyło się z 18200 mg C/dm^3 do 4580 mg C/dm^3 (dla najwyższej dawki koagulantu), co odpowiada sprawności koagulacji około 75 %. Wyniki eksperymentalne oraz przebieg krzywej – rysunek 2 – wskazują, że wraz ze wzrostem dawki FeCl_3 rośnie stopień usunięcia OWO, a zalecana dawka zastosowanego koagulantu powinna wynosić około $0,6 \text{ g/dm}^3$. Na podstawie przebiegu krzywej można stwierdzić, że stosowanie większych dawek koagulantu nie zmieni w sposób znaczący stężenia OWO w wodzie nadosadowej po koagulacji i sedymentacji.

Przy zmianie drugiej zmiennej niezależnej (x_2) tj. czasu sedymentacji od 0 do 6 h stężenie OWO obniżyło się z 18200 mg C/dm^3 do 5105 mg C/dm^3 . Analiza wyników badań pozwala stwierdzić, że wraz ze wzrostem czasu sedymentacji grawitacyjnej maleje wartość wskaźnika OWO w cieczy nadosadowej. Krzywa – rysunek 3 – obrazująca tę zależność jest krzywą wykładniczą (w badanym przedziale). W tym przypadku optymalny czas sedymentacji wyniósł $t = 1 \text{ h}$. Wydłużanie czasu sedymentacji powyżej 1 godziny nie miało znaczącego wpływu na stężenie OWO w cieczy nadosadowej.

Wyniki badań wpływu zmiany ostatniej zmiennej niezależnej (x_3) tj. stężenia OWO w ściekach nadanych do procesu na stężenie OWO w cieczy nadosadowej, przy stałej dawce FeCl_3 wynoszącej $0,6 \text{ g/dm}^3$ oraz stałym czasie sedimentacji $t = 2$ godziny, przedstawiono na wykresie – rysunek 4. Można zaobserwować liniową zależność między wartością OWO_N w ściekach nadanych do procesu, a wartością OWO w cieczy nadosadowej.

Równanie aproksymacyjne po pierwszym, drugim i trzecim stopniu, wyznaczone na podstawie wyników badań, ma następującą postać:

$$\text{OWO}(D,t,\text{OWO}_N) = \exp(9,52 - 5,38 \cdot D) + \exp(9,48 - 2,94 \cdot t) + 0,42 \cdot \text{OWO}_N - 2980 \quad (1)$$

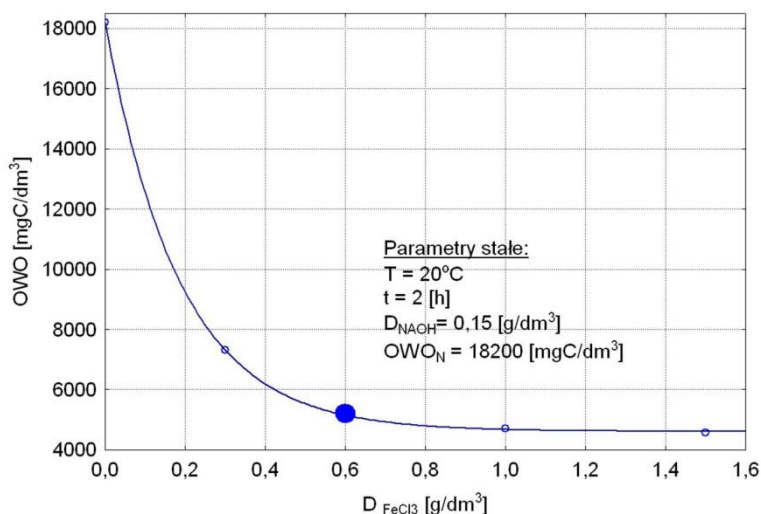
gdzie:

OWO – parametr wynikowy – ogólny węgiel organiczny [mg C/dm^3],

$D \text{ FeCl}_3$ – dawka FeCl_3 [g/dm^3],

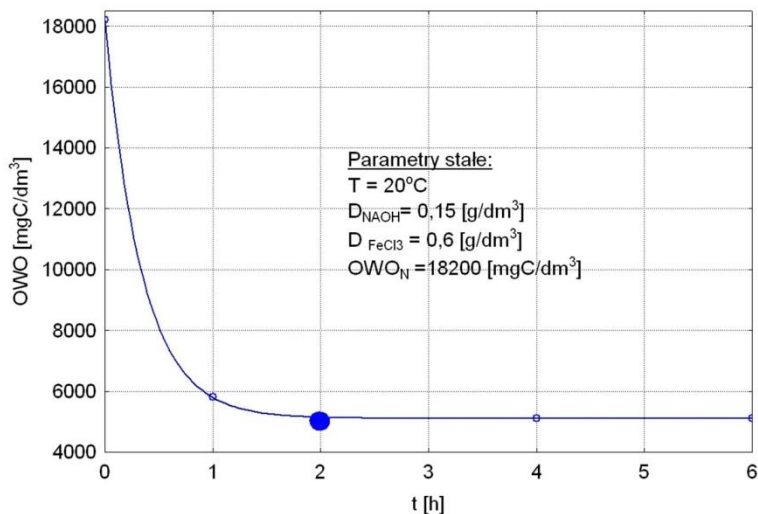
t_s – czas sedimentacji [h],

OWO_N – ogólny węgiel organiczny w ściekach nadawanych do procesu [mg C/dm^3].



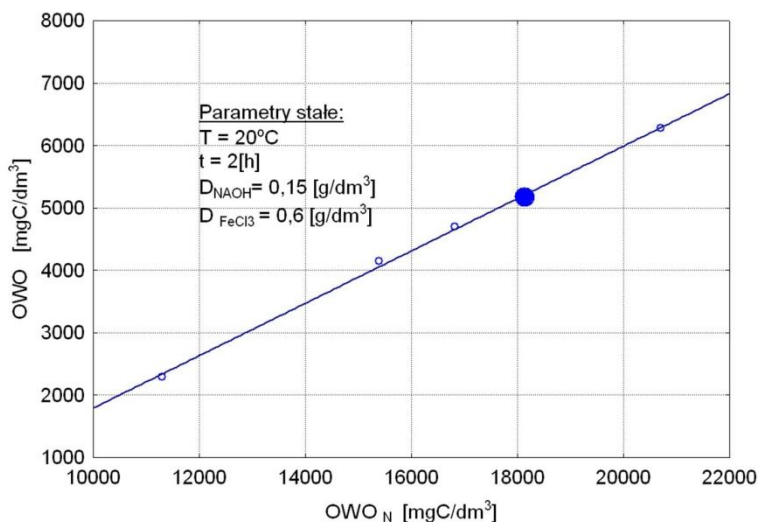
Rys. 2. Wpływ dawki FeCl_3 na stężenie węgla organicznego OWO w cieczy nadosadowej

Fig. 2. Influence of FeCl_3 dose on total organic carbon TOC concentration in wastewater after coagulation



Rys. 3. Wpływ czasu sedimentacji t_s na wartość węgla organicznego **OWO** w cieczy nadosadowej

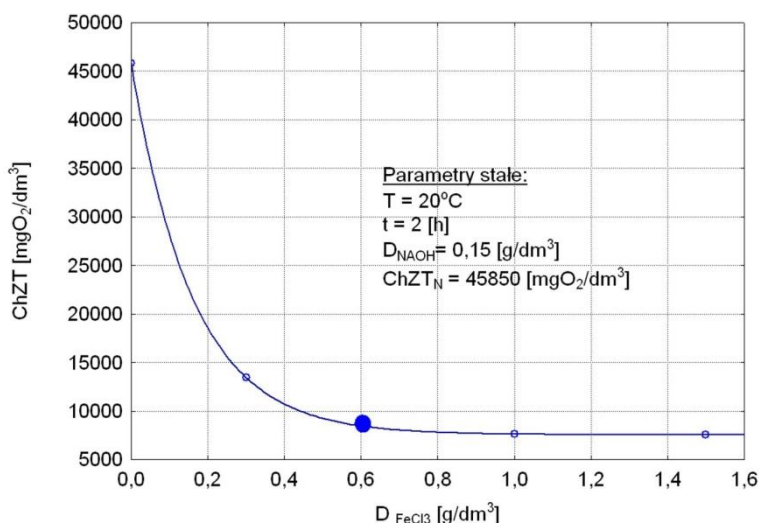
Fig. 3. Influence of sedimentation time t_s on organic carbon **TOC** value in wastewater after coagulation



Rys. 4. Wpływ stężenia węgla organicznego w ściekach nadawanych do procesu **OWO_N** na stężenie ogólnego węgla organicznego **OWO** w cieczy nadosadowej po koagulacji

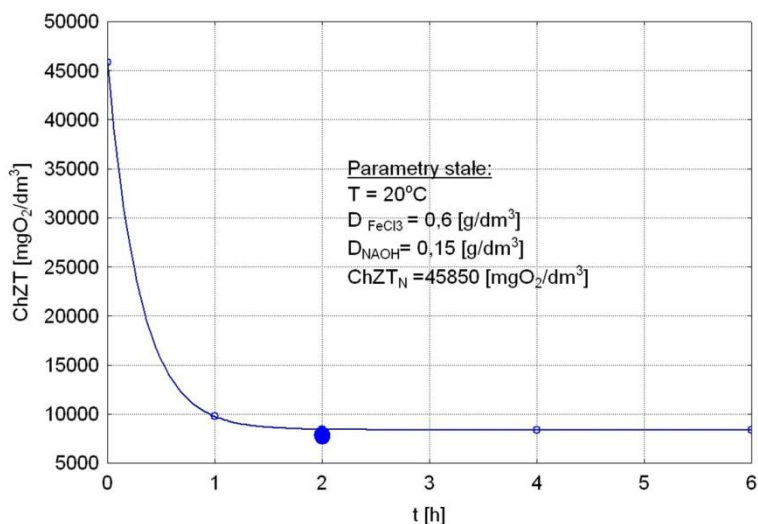
Fig. 4. Influence of total organic carbon value in inflow **TOC_N** on total organic carbon **TOC** value in wastewater after coagulation

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT). Analiza wyników badań (rysunek 5) wskazuje, że po zmianie dawki koagulantu FeCl_3 do $1,5 \text{ g/dm}^3$, przy czasie sedimentacji t wynoszącym 2 h wartość ChZT obniżyła się z $45850 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do $7570 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, czyli o 83%. Wyniki badań oraz przebieg krzywej wskazują, że wraz ze wzrostem dawki FeCl_3 rośnie stopień usunięcia ChZT, a optymalna dawka koagulantu wynosi $0,6 \text{ g/dm}^3$. Wraz ze wzrostem czasu sedimentacji grawitacyjnej maleje stężenie związków organicznych mierzonych wskaźnikiem ChZT w cieczy nadosadowej (rysunek 6). Zaobserwowano największy spadek wskaźnika ChZT w czasie pierwszej godziny sedimentacji. Wydłużanie czasu sedimentacji powyżej 1 godziny nie wpływało w sposób istotny na wartości wskaźnika ChZT w cieczy nadosadowej. Wartość substancji organicznych mierzonych wskaźnikiem ChZT w cieczy nadosadowej (rysunek 7) zależała ściśle od ich stężenia na wejściu, przy czym zależność ta (spadek) była liniowa.



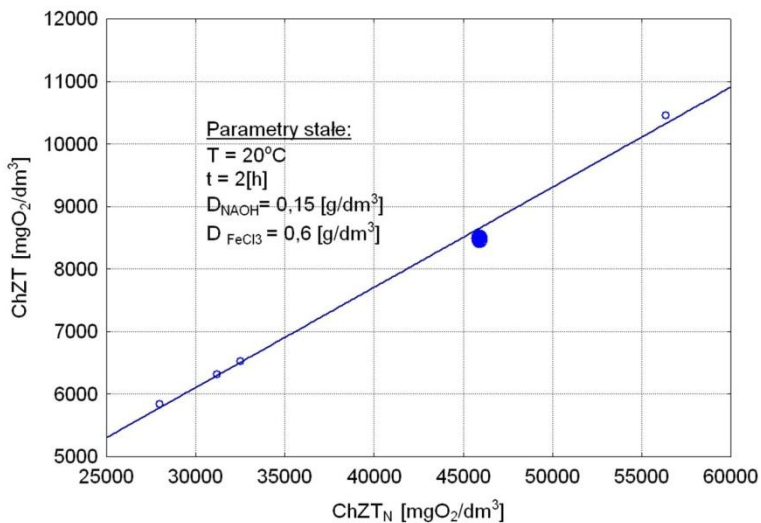
Rys. 5. Wpływ dawki FeCl_3 na wartość ChZT w cieczy nadosadowej

Fig. 5. Influence of FeCl_3 dose on COD value ChZT value in wastewater after coagulation



Rys. 6. Wpływ czasu sedimentacji t_s na wartość ChZT w cieczy nadosadowej po koagulacji

Fig. 6. Influence of sedimentation time t_s on COD value ChZT value in wastewater after coagulation



Rys. 7. Wpływ stężenia substancji organicznych (ChZT) w ściekach nadawanych do procesu $ChZT_N$ na wartość ChZT w cieczy nadosadowej po koagulacji

Fig. 7. Influence of COD value in inflow $ChZT_N$ on COD value ChZT in wastewater after coagulation

Równanie aproksymacyjne po pierwszym, drugim i trzecim stopniu ma postać:

$$\text{ChZT}(D,t,\text{ChZT}_N) = \exp(10,55-6,23 \cdot D) + \exp(10,53-3,31 \cdot t) + 0,16 \cdot \text{ChZT}_N + 345 \quad (2)$$

gdzie:

ChZT – parametr wynikowy – chemiczne zapotrzebowanie na tlen [mg O₂/dm³],

D FeCl₃ – dawka FeCl₃ [g/dm³],

t_S – czas sedymentacji [h],

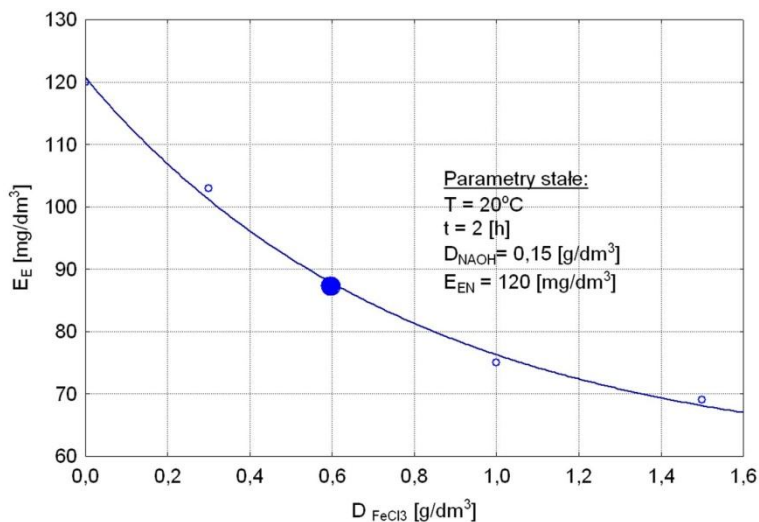
ChZT_N – ChZT w ściekach nadawanych do procesu [mg O₂/dm³].

Ekstrakt eterowy. Przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x₁) tj. dawce koagulantu FeCl₃ w przedziale od 0,00 g/dm³ do 1,5 g/dm³, oraz przy czasie sedymentacji t wynoszącym 2 h wartość E_E obniżyła się z 120 mg/dm³ do 69 mg/dm³ – (dla największej dawki koagulantu), co odpowiada sprawności około 43%.

Można to wytłumaczyć tym, że koagulant powoduje powstawanie kłaczków o dużej powierzchni właściwej, na której adsorbują się substancje ekstrahujące eterem naftowym [1].

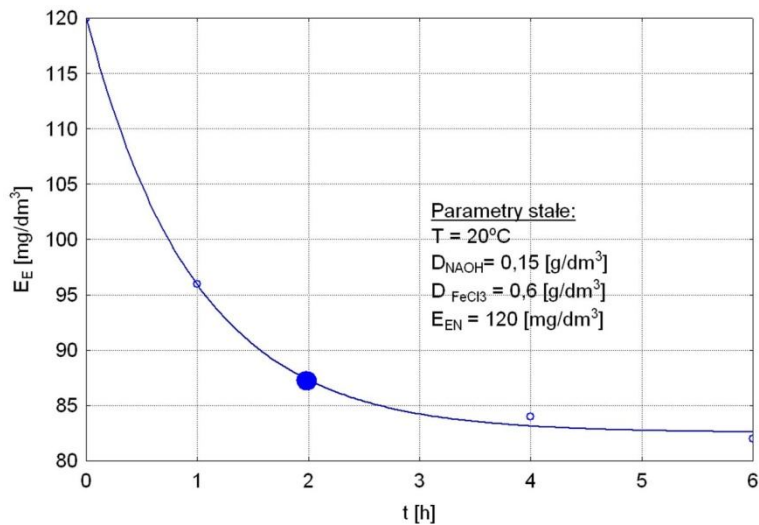
Przy zmianie drugiej zmiennej niezależnej (x₂) tj. czasu sedymentacji w przedziale od 0 do 6 godzin wartość E_E obniżyła się z wartości 120 mg/dm³ do 82 mg/dm³ po 6 godzinach sedymentacji. Ze wzrostem czasu sedymentacji grawitacyjnej maleje wartość wskaźnika E_E w cieczy nadosadowej. Przy czym wyraźne obniżenie się tej wartości nastąpiło po czasie wynoszącym 2 godziny.

Wyniki badań wpływu zmiany ostatniej zmiennej niezależnej (x₃) tj. wartości E_E w ściekach nadanych do procesu na wartość E_E w cieczy nadosadowej, przy stałej dawce FeCl₃= 0,6 g/dm³ oraz stałym czasie sedymentacji t wynoszącym 2 godziny przedstawiono na rysunku 10. Analiza wyników wskazuje, że wraz ze spadkiem wskaźnika E_E w ściekach nadanych do procesu jego wartość w cieczy nadosadowej maleje, przy czym zależność ma liniowy przebieg w badanym przedziale stężeń E_{EN}.



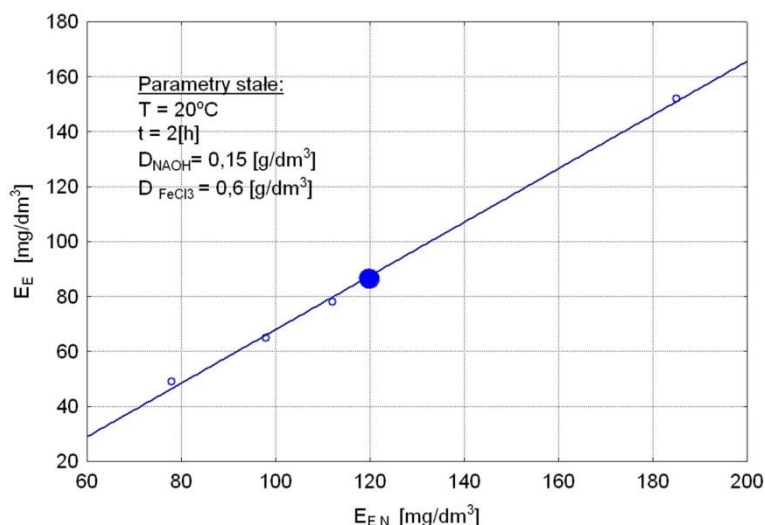
Rys. 8. Wpływ dawki FeCl₃ na stężenie ekstraktu eterowego E_E w cieczy nadosadowej po koagulacji

Fig. 8. Influence of FeCl₃ dose on ether extract E_E value in wastewater after coagulation



Rys. 9. Wpływ czasu sedimentacji t_S na stężenie substancji ekstrahujących się eterem E_E w cieczy nadosadowej po koagulacji

Fig. 9. Influence of sedimentation time t_S on ether extract E_E value in wastewater after coagulation



Rys. 10. Wpływ stężenia substancji ekstrahujących się eterem w ściekach nadawanych do procesu E_{EN} na wartość ekstraktu eterowego E_E w cieczy nadosadowej po koagulacji

Fig. 10. Influence of ether extract value in inflow E_{EN} on ether extract E_E value in wastewater after coagulation

Równanie aproksymacyjne po pierwszym, drugim i trzecim stopniu, wyznaczone na podstawie wyników badań, przyjęło następującą postać:

$$E_E(D, t, E_{EN}) = \exp(4,12 - 1,27 \cdot D) + \exp(3,62 - 1,03 \cdot t) + 0,98 \cdot E_{EN} - 63 \quad (3)$$

gdzie:

E_E – parametr wynikowy – ekstrakt eterowy [mg/dm³],

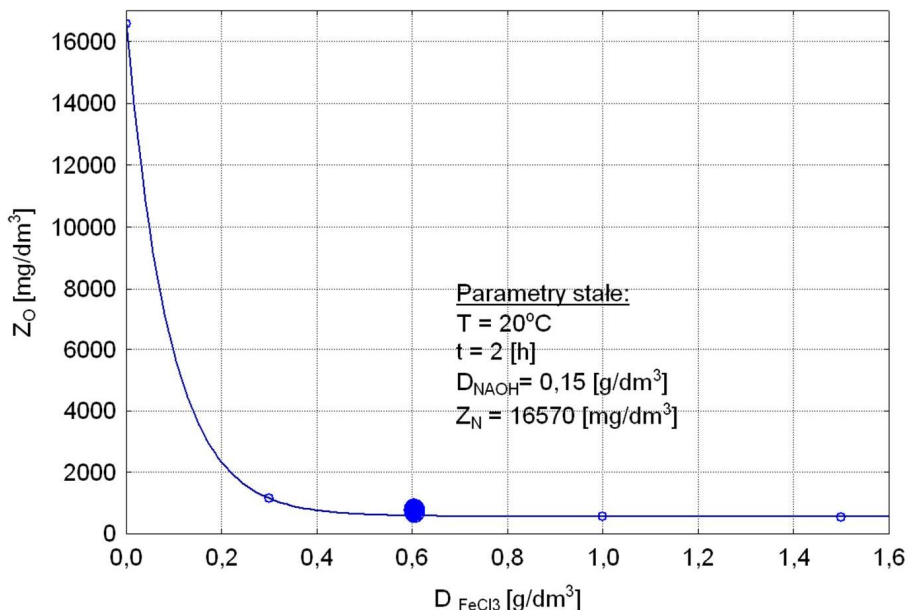
D_{FeCl_3} – dawka $FeCl_3$ [g/dm³],

t_S – czas sedymentacji [h],

E_{EN} – ekstrakt eterowy w ściekach nadawanych do procesu [mg/dm³].

Zawiesina ogólna. Analiza wyników badań (rysunek 11) wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tj. dawce koagulantu $FeCl_3$ w przedziale od 0,00 g/dm³ do 1,5 g/dm³, wartość Z_O obniżyła się z 16570 mg/dm³ do 540 mg/dm³ (dla największej dawki koagulantu). Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o 97%. Przy zmianie drugiej zmiennej niezależnej (x_2) tzn. czasu sedymentacji w przedziale od 0 do 6 godzin wartość Z_O obniżyła się z wartości 16570 mg/dm³ do 580 mg/dm³. Z analizy przebiegu krzywej (rysunek 12) wynika, że w przypadku tego wskaźnika czas sedymentacji wyno-

szący 1h okazał się wystarczający. Wydłużanie czasu sedymentacji powyżej 1 godziny nie wpływa znacząco na stężenie zawiesiny w cieczy nadosadowej. Stężenie zawiesin Z_0 w cieczy nadosadowej (rysunek 13) zależy od ich stężenia na wejściu, przy czym zależność ta (spadek) ma liniowy charakter.



Rys.11. Wpływ dawki $FeCl_3$ na stężenie zawiesiny ogólnej w cieczy nadosadowej Z_0

Fig. 11. Influence $FeCl_3$ dose on total suspension Z_0 value in wastewater after coagulation

Równanie po aproksymacji na pierwszym, drugim i trzecim stopniu przyjmie postać:

$$Z_0(D,t,Z_{ON}) = \exp(9,68-11,01 \cdot D) + \exp(9,68-4,0 \cdot t) + 0,52 \cdot Z_{ON} - 252 \quad (4)$$

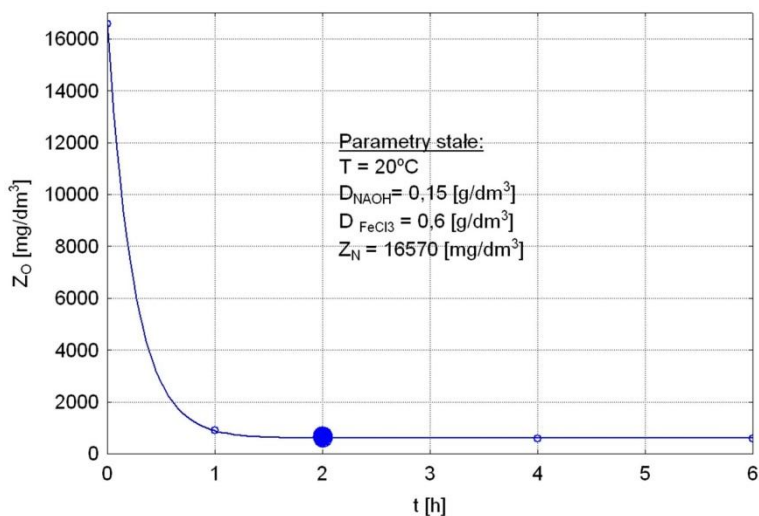
gdzie:

Z_0 – parametr wynikowy – zawiesina ogólna [mg/dm³],

D_{FeCl_3} – dawka $FeCl_3$ [g/dm³],

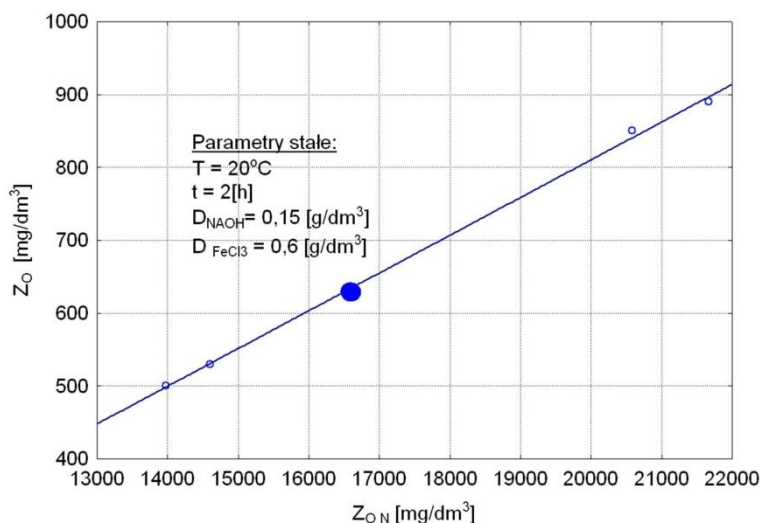
t_s – czas sedymentacji [h],

Z_N – zawiesina ogólna w ściekach nadawanych do procesu [mg/dm³].



Rys. 12. Wpływ czasu sedymentacji grawitacyjnej t_s na stężenie zawiesiny ogólnej w cieczy nadosadowej Z_0 po koagulacji

Fig. 12. Influence of sedimentation time t_s on total suspension Z_0 value in wastewater after coagulation



Rys. 13. Wpływ stężenia zawiesiny ogólnej w ściekach nadawanych do procesu Z_N na stężenie zawiesiny ogólnej w cieczy nadosadowej Z_0 po koagulacji

Fig. 13. Influence of total suspension value in inflow Z_N on total suspension value Z_0 in wastewater after coagulation

5. Weryfikacja uzyskanych równań

Celem sprawdzenia dokładności równań, wykonano badania dla dowolnie losowo wybranych wartości poszczególnych parametrów zmiennych niezależnych x_1 , x_2 , x_3 mieszczących się w badanych uprzednio przedziałach, celowo dobranych w taki sposób, aby wartości nie kojarzyły się z punktem centralnym aproksymacji, lecz z przestrzenią wokół tego punktu, w której otrzymane równania można stosować.

W tabeli 2 przedstawiono rezultaty badań laboratoryjnych oraz wartości obliczone na podstawie równań. Z porównania danych wynika, że różnice są niewielkie i wynoszą od kilku do kilkunastu procent.

Dokładność równań oceniono testem t-studenta. Dla $n - 1 = 6$ stopni swobody i przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ z tablic rozkładu t-studenta odczytano wartość graniczną t_α wynoszącą $t_{0,05} = 2,447$.

Porównując uzyskane wartości poszczególnych funkcji testowych t z wartością graniczną $t_{0,05}$ można stwierdzić, że wszystkie wartości są mniejsze od wartości granicznej. Oznacza to, że nie znajdujemy się w obszarze krytycznym, zatem różnice między wartościami uzyskanymi z doświadczeń a obliczonych wzorami nie są w stosunku do wartości hipotetycznej (0) statystycznie istotne, tzn. da się je usprawiedliwić przypadkiem [25, 28]. Można więc stwierdzić, że przy 95% ufności zaproponowane równania są prawidłowe, a wyniki obliczone na ich podstawie zgodne (w przybliżeniu) z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi w warunkach laboratoryjnych.

6. Wnioski

Podczyszczanie ścieków klejowych metodą koagulacji chlorkiem żelaza umożliwia zmniejszenia stężenia trudno rozkładalnych związków organicznych oraz umożliwia doczyszczanie ścieków w kolejnych węzłach zaproponowanego przez Autorów układu technologicznego (rysunek 1) tj. w procesie filtracji grawitacyjnej oraz sorpcji.

Podczas prowadzenia badań ustalono optymalne warunki procesu tj. dawkę koagulanta $\text{FeCl}_3 - 0,6 \text{ g/dm}^3$, czas sedymentacji $t_s = 2$ godziny, dla których odnotowano następującą obniżkę stężenia badanych wskaźników zanieczyszczeń: 75% ogólnego węgla organicznego (dla początkowej wartości 18200 mg C/dm^3), 80% substancji organicznych wyrażonych ChZT (dla stężenia początkowego $45850 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$), 20% substancji ekstrahujących się eterem (dla stężenia początkowego 120 mg/dm^3), 95% zawiesiny ogólnej (dla początkowej wartości 16570 mg/dm^3) oraz stężenia glinu o 67%.

Tabela 2. Analiza statystyczna istotności różnic parametrów wynikowych uzyskanych na podstawie doświadczeń laboratoryjnych i obliczonych na podstawie równań analityczno-empirycznych w procesie koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej

Table 2. Statistical analysis of significance of differences in values of resulting parameters gained during laboratory experiments and calculated using equations in the process of coagulation and sedimentation

Wskaźnik	Jednostka	Parametry niezależne			Równanie	Laboratorium	d	Średnia \bar{d}	Suma kwadratów $\sum d^2$	Wariancja s	Odchylenie standardowe s^2	Wartość testu t
		X_N	D_{FeCl_3}	t [h]								
ChZT	mg O ₂ /dm ³	37200	0,35	1,5	14321	14400	79	137,43	275108	142,88	20414	2,3560
		32500	0,45	1,5	11272	11220	52					
		28000	0,65	1,5	8415	8510	95					
		31200	0,85	1,5	8692	8700	8					
		42700	1,05	1,5	11535	11520	15					
		56380	1,15	1,5	15103	14710	393					
		45850	1,25	1,5	12300	11980	320					
Z ₀	mg/dm ³	10250	0,35	1,5	2031	2000	31	40,00	23814	42,45	1802	2,3081
		13980	0,45	1,5	1728	1590	138					
		15970	0,65	1,5	1398	1440	42					
		13900	0,85	1,5	1138	1120	18					
		9100	1,05	1,5	810	810	0					
		20580	1,15	1,5	1489	1500	11					
		21670	1,25	1,5	1550	1510	40					

Tabela 2. cd.

Table 2. cont.

Wskaźnik	Jednostka	Parametry niezależne			Równanie	Laboratorium	d	Średnia \bar{d}	Suma kwadratów $\sum d^2$	Wariancja s	Odchylenie standardowe s^2	Wartość testu t
		X_N	D_{FeCl_3}	t [h]								
OWO	mgC/dm ³	18200	0,35	1,5	13462	13500	38	69,43	74186	76,01	5777	2,2374
		20700	0,45	1,5	14875	15100	225					
		15390	0,65	1,5	10667	10680	13					
		16820	0,85	1,5	11134	11100	34					
		11300	1,05	1,5	6878	6900	22					
		14650	1,15	1,5	8958	9100	142					
		12680	1,25	1,5	7398	7410	12					

Z analizy danych wynika, że wraz ze wzrostem dawki FeCl_3 stopień usunięcia zanieczyszczeń testowanych wskaźników zanieczyszczeń ulegał zwiększeniu. Stosowanie większych dawek koagulanta od określonych przez Autorów za optymalną nie zmienia w sposób znaczący stężenia wskaźników zanieczyszczeń pozostających w ściekach po procesie koagulacji, podobnie jak wydłużanie czasu sedymentacji powyżej 2 godzin. Wartości badanych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach po koagulacji zależały od ich stężenia na wejściu, przy czym zależność ta (spadek) była liniowa.

Literatura

1. **Anielak A.M.:** *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
2. **Backman A.C., Lindberg K.A.H.:** *Interaction Between Wood and Polyvinyl Acetate Glue Studied with Dynamic Mechanical Analysis and Scanning Electron Microscopy*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, pp. 3009-3015, 2004.
3. **Bogdanffy MS, Valentine, R.:** *Differentiating between local cytotoxicity, mitogenesis, and genotoxicity in carcinogen risk assessments the case of vinyl acetate*. Toxicol. Lett. 140/141, pp. 83-98, 2003.
4. **Bogdanffy MS.:** *Vinyl acetate-induced intracellular acidification: Implications for risk assessment*. Toxicol. Sci. 66, pp. 320-326, 2002.
5. **Cagle'a Ch. V.:** *Kleje i kjejenie*. Poradnik inżyniera i technika. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1977.
6. **Chattopadhyay S., Madras G.:** *Degradation kinetics of poly(vinyl acetate) in the presence of aluminum chloride*. Polymer Degradation and Stability 73, pp. 83-86, 2001.
7. **Chattopadhyay S., Madras G.:** *Thermal degradation kinetics of poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate)*. Polymer Degradation and Stability 78, pp. 519-524, 2002.
8. **Costa L., Avataneo M., Bracco P., Brunella V.:** *Char formation in polyvinyl polymers I. Polyvinyl acetate*. Polymer Degradation and Stability 77, pp. 503-510, 2002.
9. **Gniady J., Hehn Z.:** *Oczyszczanie ścieków pochodzących z przemysłu meblarskiego*. Chemia i inżynieria ekologiczna Tom 5 nr 1-2; s. 41-44, Opole 1998.
10. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Badania podczyszczania ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne w procesie filtracji grawitacyjnej*. Gaz woda technika 4/2008, s. 10-14.
11. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne*. Rocznik Ochrony Środowiska Tom 9, s. 107-131, Koszalin 2007.
12. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Podczyszczanie ścieków zawierających kleje organiczne w procesie sorpcji*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, Tom. 10, NR 3, s. 173 – 192, Częstochowa 2007.
13. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Spalanie osadów pokoagulacyjnych zawierających kleje organiczne oraz utylizacja powstałych popiołów*. Polityka Energetyczna, Tom 10 zeszyt 2, s. 85-101. Wydawnictwo IGSMiE PAN Kraków 2007.

14. **Juraszka B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych pochodzących z klejenia w produkcji drzwi i okien drewnianych*. Rozprawa doktorska. Koszalin 2007.
15. **Kesel C.De., Vander Wauven C., David C.:** *Biodegradation of polycaprolactone and its blends with poly(vinyl alcohol) by microorganisms from a compost of house – hold refuse*. *Polymer Degradation and Stability* 55, pp. 107-113, 1997.
16. **Kim S., Kim H.J.:** *Effect of addition of polyvinyl acetate to melamine-formaldehyde resin on the adhesion and formaldehyde emission in engineered flooring*. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 25, pp. 456-461, 2005.
17. **Królikowski A. J., Bartkowska I., Oredowska M.:** *Gospodarka wodno-ściekowa w zakładach przemysłowych*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej. Białystok 1991.
18. **Królikowski A.J.:** *Gospodarka wodno-ściekowa na obszarach niezurbanizowanych*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej. Białystok 1994.
19. **Królikowski A.J.:** *Pozyskiwanie i uzdatnianie wody*. NOT, Łódź 1993.
20. **Królikowski A. J.:** *Problemy zaopatrzenia w wodę*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej. Białystok 1990.
21. **Magrel L.:** *Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków, urządzenia, procesy, metody*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2000.
22. Ministerstwo Środowiska: *”Najlepsze Dostępne Techniki (BAT)”*. Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce, Przemysł Polimerów, Warszawa 2005.
23. **Mucha M.:** *Polimery a ekologia*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
24. **Nakamae M., Yuki K., Sato T., Maruyama H.:** *Preparation of polymer emulsions using a poly (vinyl alcohol) as protective colloid*. *Physiochemical and Engineering Aspects* 153, pp. 367-372, 1999.
25. **Nalimow W., Czernowa.:** *Statystyczne metody planowania doświadczeń ekstremalnych*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1967.
26. **Sedlačik J., Kovačik J., Jabłoński M.:** *Kleje typu PVAC do drewna*. *Przemysł Drzewny*, Nr 4, s.25-27, 2003.
27. **Spychaj T., Spychaj S.:** *Farby i kleje wodorozcieńczalne*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 1996.
28. **Stanisz A.:** *Przystępny kurs statystyki*. StatSoft Polska, Kraków 1998.
29. **Umeda Y., Matsumoto M., Yamazaki K., Ohnishi M., Arito H., Nagano K., Yamamoto S., Matsushima T.:** *Carcinogenicity and Chronic Toxicity in Mice and Rats Administered Vinyl Acetate Monomer in drinking Water*. *J Occup Health* 46, pp. 87-99, 2004.
30. **Uyar T., Rusa C., Hunt M., Aslan E., Hacıoğlu J., Tonelli A.:** *Reorganization and improvement of bulk polymers by processing with their cyclodextrin inclusion compounds*. *Polymer* 46, pp. 4762–4775, 2005.
31. **Zenktelek M.:** *Kleje i klejenie drewna*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 1984.

Pre-treatment of Post-production Wastewater Containing Organic Adhesives Using Method of Coagulation with Iron Chloride

Abstract

Since 2001 Division of Water-Sludge Technology and Waste Utilization of Koszalin University of Technology established co-operation with DREWEXiM Company which products Windows and doors and other wooden components, located in Nowe Bielice near Koszalin, Poland.

DREWEXiM emitted to sewage system small amounts of wastewater, but with very high concentration of organic substances, hardly digestible, measured by COD and TOC (values are several dozens of thousands of milligrams per liter). This caused destruction of bacteria culture in the biological stage of local sewage treatment plant. Therefore company started to look for solutions allowing to increase quality of wastewater piped off to sewage system.

This paper presents results of laboratory investigations on one node of proposed technological setup (presented in Figure 1) for pre-treatment of industrial wastewater, which contain mainly residual adhesive and hardener. The investigations concern coagulation process with application of FeCl_3 and sedimentation process. Authors estimated influence of coagulant dose, sedimentation time and initial concentration of contaminants on process effectiveness.

Applied process of coagulation with FeCl_3 reduces concentration of organic substances hardly digestible (COD) almost 83% at its initial value of $45\ 850\ \text{mgO}_2/\text{dm}^3$ and 75% of organic carbon content at its initial concentration of $18\ 200\ \text{mgC}/\text{dm}^3$. The investigations allowed to determine optimal values of process parameters: FeCl_3 dose – $0.6\ \text{g}/\text{dm}^3$, sedimentation time – 2 hours. The values of contamination parameters in wastewater after sedimentation depended strictly on their concentration before process, and this dependence (decrease) was linear.

Pre-treatment of wastewater containing adhesive using coagulation with FeCl_3 allowed to decrease concentrations of all contamination parameters, which were investigated in this work. However, when compared with requirements for wastewater inflowing to sewage system, wastewater after coagulation should undergo next processes proposed in technological setup (Figure 1), including filtration and sorption.

On the basis of investigation results, analytical and empirical equations, which describe influence of individual independent parameters on resulting parameters, were determined using method of central point.

In order to verify determined equations, additional random tests were carried out. Values of individual variables x_1 , x_2 , x_3 were within the previously tested range but not close to values of central points of approximation. So, those values were within the space in which it is accepted that obtained equations can be used.