

Joanna KARAŚ, Andrzej WINIARSKI, Jarosław MOLENDĄ

Państwowy Instytut Badawczy - Instytut Technologii Eksploatacji
ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom

Wpływ wstępnej koagulacji na skuteczność usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych w procesie odwróconej osmozy

Przedstawiono wyniki badań usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych w układzie hybrydowym koagulacja-odwrócona osmoza. Obiektem badań była przetworzona wodno-olejowa ciecz chłodząco-smarująca stosowana w użytkowej obróbce detali. Celem wykonanych badań była ocena wpływu wstępnej koagulacji przetworzonej cieczy chłodząco-smarującej na skuteczność usuwania pozostałości organicznych i jonowych z wód poemulsyjnych w procesie odwróconej osmozy. Proces koagulacji przeprowadzono za pomocą koagulantów o jednakowej reszcie anionowej, tj.: siarczanu glinu(III) oraz siarczanu żelaza(II) z nadtlaniem wodoru. Z uzyskanej wody poemulsyjnej usuwano zanieczyszczenia organiczne i jonowe za pomocą odwróconej osmozy. Zastosowano komercyjną membranę poliamidową o symbolu technicznym RO 75GPD wyprodukowaną przez GE Osmonics. Proces filtracji membranowej prowadzono przy stałym ciśnieniu, wynoszącym 9 bar. Zmiany właściwości fizykochemicznych permeatu rejestrowano w ciągu pięciogodzinnych badań. Przeprowadzony monitoring pozwolił na określenie optymalnego czasu trwania procesu, umożliwiającego skuteczne usunięcie zanieczyszczeń z wody. Proces filtracji membranowej prowadzono w układzie półotwartym, tzn. uzyskany permeat odprowadzano na zewnątrz, bez uzupełniania nadawy.

Przeprowadzone badania wykazały, że skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody poemulsyjnej w procesie odwróconej osmozy zależy od rodzaju zastosowanego koagulantu w etapie deemulgacji przetworzonej wodno-olejowej cieczy chłodząco-smarującej. Większą skuteczność, a także wydajność procesu uzyskano w przypadku zastosowania podczas koagulacji siarczanu żelaza(II), wspomaganego nadtlaniem wodoru.

Słowa kluczowe: ciecz chłodząco-smarująca, koagulacja, odwrócona osmoza, chemiczne zapotrzebowanie tlenu, ogólny węgiel organiczny, absorbancja, siarczany, przewodność właściwa

Wstęp

Zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju zakłady przemysłowe powinny prowadzić gospodarkę wodno-ściekową w taki sposób, aby nie wpływała negatywnie na środowisko naturalne. Dlatego dla ochrony zasobów naturalnych ważne jest, aby ścieki poprodukcyjne były oczyszczane w stopniu dostatecznym bezpośrednio u użytkownika, a w miarę możliwości odzyskana woda dała się wprowadzić ponownie do cyklu produkcyjnego.

Jednym z wielu typów ścieków przemysłowych, powstających w sektorze przemysłu maszynowego, są przetworzone emulsje obróbkowe. Zawierają one w swym

składzie ponad 90% wody, która po odpowiednim oddzieleniu i uzdatnianiu może być ponownie wykorzystana lub odprowadzona do odbiorników otwartych [1]. Utylizacja tego typu ścieków w pierwszej kolejności sprowadza się do rozdzielania fazy wodnej i olejowej, a następnie zagospodarowania części olejowych wraz z zanieczyszczeniami oraz uzdatniania wyodrębnionej fazy wodnej, zawierającej zanieczyszczenia organiczne i jonowe. W ostatnim czasie do systemów oczyszczania wód wprowadza się techniki membranowe. Pierwsze aplikacje tej technologii pojawiły się po II wojnie światowej, jednak dopiero od dwudziestu lat są wdrażane na większą skalę [2]. Wzrost zainteresowania tego typu technikami oraz dynamiczne wprowadzenie ich do zastosowań przemysłowych wynika przede wszystkim z różnorodności membran, pozwalającej na ich dobór do określonych zastosowań. Wiadomo także, iż dzięki technikom membranowym gwarantowane jest praktycznie całkowite usunięcie mikroorganizmów, zawiesiny, wielkocząsteczkowych substancji organicznych i koloidalnych [3-5]. W związku z tym oczyszczona woda (permeat) może być ponownie wykorzystana jako bezpieczna mikrobiologicznie woda przemysłowa, np. do podlewania terenów zielonych, do mycia parku maszynowego.

Celem badań prowadzonych w niniejszej pracy była ocena wpływu wstępnej koagulacji przepracowanej cieczy chłodząco-smarującej na skuteczność usuwania pozostałości organicznych i jonowych z wód poemulsyjnych w procesie odwróconej osmozy.

1. Część doświadczalna

Obiektem badań była przepracowana wodno-olejowa emulsja, stosowana jako czynnik chłodząco-smarujący w ubytkowej obróbce materiałów. Przepracowana emulsja została poddana procesowi koagulacji, w wyniku którego została wydzielona woda, zwana dalej wodą poemulsyjną. Koagulację przeprowadzono poprzez dodawanie elektrolitu, który zmniejsza potencjał elektrokinetyczny ξ i ułatwia aglomerację kropelek oleju obecnego w wodzie [6, 7]. Proces prowadzono za pomocą koagulantów, które ulegają hydrolizie, a produkty ich hydrolizy powodują oddziaływanie elektrolityczne koloidu o znaku przeciwnym w stosunku do koloidów usuwanych.

Rozdział zużytej emulsji obróbkowej przeprowadzono za pomocą dwóch wytypowanych koagulantów [8, 9]:

- siarczan(VI) żelaza(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, wspomagany utleniaczem H_2O_2 ,
- siarczan(VI) glinu(III) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.

Są to typowe koagulanty stosowane w procesie usuwania zanieczyszczeń z wody.

Koagulantu dodawano do zbiornika reakcyjnego, w którym mieszano go z przepracowaną emulsją. Kłaczkę powstałą po procesie koagulacji i sedymentacji opadały na dno osadnika, a wydzielony olej gromadził się na powierzchni wody. Czas sedymentacji wynosił 24 godziny. Uzyskaną wodę z rozdziału emulsji przepompowywano do zbiornika pośredniego, a następnie do modułu membranowego. Dawki koagulantów wprowadzane do emulsji ustalono doświadczalnie (tab. 1).

Tabela 1

**Ilość i rodzaj zastosowanych koagulantów do destabilizacji
poeksploatacyjnych cieczy obróbkowych**

Ilość koagulantu użytego do destabilizacji emulsji		
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
0,1% _{m/m}	1,0% _{v/v}	0,09% _{m/m}

Proces obróbki membranowej uzyskanej wody poemulsyjnej przeprowadzono w układzie półotwartym, w którym permeat odprowadzany był na zewnątrz układu, a zasilanie zbiornika nadawy odbywało się poprzez zawracanie retentatu. W badaniach zastosowano komercyjną cienkowarstwową membranę poliamidową o symbolu technicznym RO 75GPD, produkowaną przez GE Osmonics, składającą się z ultracienkiej błony utworzonej na mikroporowatym podłożu sulfonowym. Proces prowadzono w stałych warunkach ciśnienia transmembranowego - 9 bar w czasie pięciu godzin. Pierwsza próbka permeatu została pobrana po 20 minutach pracy membrany, następnie pobierano w odstępach jednogodzinnych.

Parametrami, jakie oznaczono dla uzyskanych permeatów, były: absorbancja $\text{UV}_{254\text{nm}}$, ogólny węgiel organiczny (OWO), chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), zawartość siarczanów, przewodność właściwa oraz wartość wskaźnika pH.

Absorbancję oznaczano za pomocą spektrofotometru UV-VIS DR/4000 firmy HACH, stosując kuwety kwarcowe o grubości warstwy absorbującej 1 cm. Pomiar absorbancji wykonywano przy długości fali $\lambda = 254 \text{ nm}$, charakterystycznej dla związków aromatycznych oraz alkenów [10]. Pomiar absorbancji znajduje zastosowanie jako szybki wskaźnik opisujący skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w operacjach procesowych.

Do oznaczania zawartości ogólnego węgla organicznego, chemicznego zapotrzebowania tlenu i zawartości siarczanów stosowano także spektrofotometr DR/4000, badania kolorymetryczne przeprowadzono w fiolkach testowych według metodyki opracowanej przez firmę HACH. W metodzie oznaczania zawartości OWO konieczne jest wcześniejsze usunięcie węgla nieorganicznego poprzez mineralizację w środowisku słabo kwaśnym. Podstawą metody oznaczania zawartości węgla organicznego jest utlenienie związków organicznych do ditlenku węgla, a następnie ilościowe oznaczenie wytworzonego ditlenku węgla. Węgiel organiczny pod wpływem nadsiarczanu i kwasu zostaje zmineralizowany do ditlenku węgla. Ditlenek węgla dyfunduje do wewnętrznej ampułki zawierającej wskaźnik pH, gdzie zostaje zaabsorbowany, tworząc kwas węglowy, który powoduje zmianę odczynu pH oraz barwy roztworu wskaźnika. Stopień zmiany zabarwienia jest proporcjonalny do zawartości węgla w próbce. Wartość absorbancji mierzono przy długości fali 430 nm, stosując jako roztwór odniesienia wodę dejonizowaną ze wskaźnikiem.

Wartość indeksu ChZT wyznaczono metodą dichromianową. Określono ilość tlenu potrzebną do utlenienia obecnych w zanieczyszczonych wodach i ściekach związków organicznych i niektórych nieorganicznych za pomocą dichromianu potasowego. Mineralizację próbki przeprowadzono w środowisku kwaśnym w obecności

ści katalizatora (srebra) i czynnika kompleksującego chlorki (rtęci). Związki organiczne redukują jon dichromowy(VI) do zielono zabarwionego jonu chromu(III). W przypadku stosowania tej metody dla zakresu ChZT $0\div 150\text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ określa się ilość nieprzereagowanego chromu(VI) przy długości fali 420 nm. Przy dużej wartości tego parametru w próbce (do $1500\text{ mgO}_2/\text{dm}^3$) mierzy się ilość powstającego chromu(III) przy 620 nm.

Zawartość siarczanów oznaczano spektrofotometrycznie z wykorzystaniem odczynników firmy HACH. Pobraną próbkę przed wykonaniem pomiaru należy przesączyć, ponadto rozcieńczyć w zależności od zawartości siarczanów. Jony siarczanowe zawarte w próbce reagują z barem występującym w odczynniku Sulfa Ver 4, tworzą nierozpuszczalny siarczan baru, powodujący mętność. Utworzone zmętnienie jest proporcjonalne do stężenia siarczanów. Pomiar absorbancji badanych wód wykonano przy określonej długości fali - 450 nm.

Przewodnictwo właściwe oraz pH wody oznaczano, stosując miernik CX-701 (prod. Elmetron, Polska). Pomiary pH przeprowadzono, stosując zespoloną elektrodę pH-metryczną, w temperaturze 20°C . Przed pomiarem wskaźnika pH przeprowadzono kalibrację elektrody za pomocą wzorcowych roztworów buforowych, które były tak dobrane, aby odpowiadały zakresowi pomiarowemu badanej wody. Do kalibracji elektrody zastosowano trzy roztwory buforowe o $\text{pH} = 4, 7$ i 9 .

2. Omówienie wyników badań

W tabeli 2 przedstawiono parametry fizykochemiczne przetworzonej emulsji oraz wody poemulsyjnej uzyskanej po obróbce koagulacyjnej za pomocą wytypowanych koagulantów.

Tabela 2

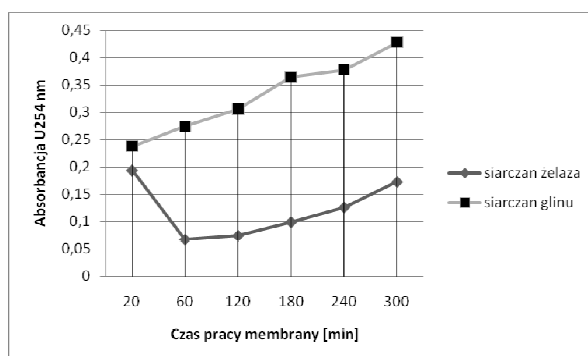
**Parametry przetworzonej emulsji oraz wody poemulsyjnej
uzyskanej w procesie koagulacji**

Parametr	Przetworzona emulsja	Woda poemulsyjna	
		koagulacja $\text{FeSO}_4, \text{H}_2\text{O}_2$	koagulacja $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Wartość wskaźnika pH	9,5	8,60	8,75
Zawartość siarczanów, $\text{mgSO}_4^{2-}/\text{dm}^3$	608	1580	1460
Przewodność właściwa, mS/cm	5,67	5,42	6,68
Ogólny węgiel organiczny, mg/dm^3	98 000	9200	13 275
Indeks chemicznego zapotrzebowania tlenu, mg/dm^3	430 000	31 400	46 000

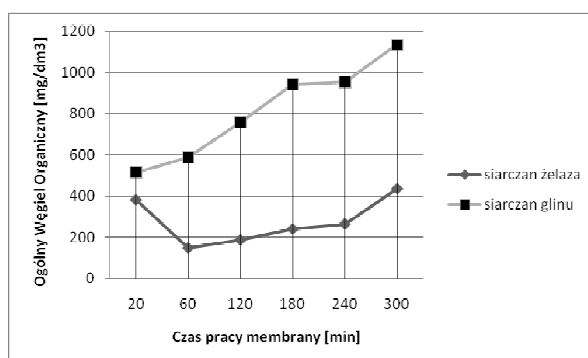
Pozyskana woda charakteryzowała się dużo lepszymi parametrami niż emulsja, ale nie może być stosowana przemysłowo ze względu na duże zasolenie i zanieczyszczenia organiczne. Wysoki poziom jonów siarczanowych wynika z zastosowania koagulantów do rozwarstwienia emulsji. W związku z powyższym niezbędne

jest usunięcie tych jonów oraz substancji organicznych, co zrealizowano technikami filtracji membranowej.

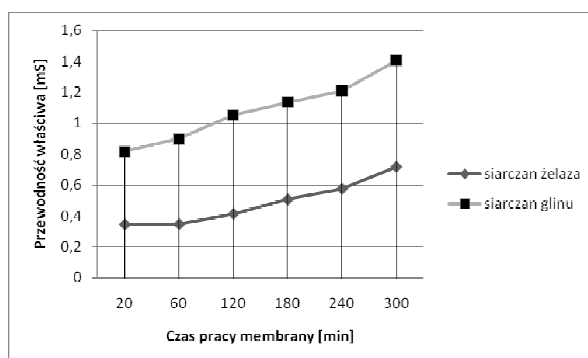
Na rysunkach 1-3 porównano parametry uzyskanych permeatów z wód po koagulacji emulsji siarczanem żelaza i nadtlenku wodoru lub siarczanem glinu.



Rys. 1. Porównanie wartości absorbancji odpowiedzialnych za obecność substancji organicznych w wodzie



Rys. 2. Porównanie zawartości ogólnego węgla organicznego odpowiedzialnego za obecność substancji organicznych w wodzie



Rys. 3. Porównanie wartości przewodności właściwej odpowiedzialnej za obecność substancji jonowych w wodzie

Jak wynika z rysunków, rodzaj zastosowanego koagulantu ma wpływ na jakość uzyskiwanych permeatów oraz czas realizacji operacji filtracji wymaganej do usunięcia zanieczyszczeń. Jednoznacznie lepsze efekty uzyskano w wyniku koagulacji siarczanem żelaza wspomaganego nadtlenkiem wodoru. Na podstawie otrzymanych wartości określanych parametrów stwierdzono lepszą przydatność siarczanu żelaza do redukcji zanieczyszczeń obecnych w badanej wodzie poemulsyjnej. Ponadto wodę poemulsyjną uzyskaną w wyniku koagulacji emulsji siarczanem żelaza można w sposób stosunkowo prosty uzdatnić metodami membranowymi, stosując odwróconą osmozę przez okres nie dłuższy niż 60 minut. W tym czasie obserwuje się obniżenie zawartości związków organicznych oraz jonów odpowiedzialnych za przewodność właściwą.

Wydłużenie czasu pracy membrany osmotycznej powyżej 60 minut powoduje pogorszenie się parametrów fizykochemicznych wody. Kluczową rolę odgrywa zjawisko polaryzacji stężeniowej. W pobliżu membrany powstała zapewne warstwa graniczna roztworu o stężeniu przewyższającym średnie stężenie zanieczyszczeń zawartych w wodzie zastosowanej do badań. Wywołało to zmianę właściwości separacyjnych membrany, co skutkowało pogorszeniem właściwości uzyskanego permeatu.

Ważnym problemem w eksploatacji technik membranowych jest więc optymalizacja parametrów procesu, aby uzyskane permeaty charakteryzowały się stabilnymi właściwościami fizykochemicznymi. Przeprowadzono monitoring właściwości fizykochemicznych permeatu, by określić kryterium przerwania procesu w odpowiednim momencie i przeprowadzić regenerację membrany. Właściwości fizykochemiczne permeatu zmieniały się w trakcie prowadzonego procesu. W przypadku wód koagulowanych siarczanem glinu od momentu startu rejestracji do jej zakończenia stwierdzono pogorszenie jej właściwości.

W tabeli 3 zestawiono dane w celu zobrazowania wydajności i efektywności oczyszczania wód poemulsyjnych w układzie hybrydowym, kojarzącym procesy koagulacji i odwróconej osmozy. Uzyskane wyniki potwierdzają znaczący wpływ rodzaju koagulantu na wydajność procesu oraz jakość uzyskanej wody.

Tabela 3

Objętości uzyskanych permeatów w zależności od rodzaju koagulantu

Koagulant	Czas pracy membrany min	Objętość nadawy cm ³	Objętość permeatu cm ³
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18 H ₂ O	60	15 000	520
FeSO ₄ · 7 H ₂ O, H ₂ O ₂	60	15 000	1080

Podczas prowadzonych procesów w jednakowych warunkach uzyskano dwukrotnie więcej permeatu dla emulsji koagulowanych siarczanem żelaza. Przyczyną niskiej wydajności oczyszczania wody po koagulacji siarczanem glinu jest zapewne zjawisko foulingu charakterystyczne dla procesów membranowych [11, 12]. W ana-

lizowanym przypadku fouling membran prawdopodobnie związany był zasadniczo z rodzajem kationów występujących w zastosowanych koagulantach, ułatwiających kompleksowanie związków organicznych. Tworzą się wówczas przestrzenne struktury, które zdecydowanie trudniej przenikają przez materiał membrany.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody poemulsyjnej w procesie odwróconej osmozy zależy od rodzaju zastosowanego koagulantu w etapie deemulgacji przepracowanej wodno-olejowej cieczy chłodząco-smarującej. Za korzystniejszy spośród stosowanych w badaniach koagulantów uznano siarczan żelaza, ponieważ w skojarzonym układzie najskuteczniej usuwał substancje organiczne i jonowe. Wydajność procesowa dla układu skojarzonego z koagulacją, w której stosowano siarczan żelaza z nadtlakiem wodoru, jest ok. dwukrotnie wyższa, co świadczy o tym, że wydajność procesu odwróconej osmozy zależy od rodzaju zastosowanego koagulantu. W wyniku przeprowadzonego monitoringu właściwości fizykochemicznych permeatu określono, że maksymalny czas pracy membrany wynosi 60 minut, po którym należy przerwać proces i przeprowadzić jej regenerację. Uzyskane parametry wody jednak nie spełniają wymogów zawartych w ustawie dotyczącej jakości wód odprowadzanych do zbiorników naturalnych. Niemniej jednak, tak oczyszczone wody mogą być zagospodarowane w zamkniętych systemach produkcyjnych.

Podziękowanie

Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, DzU z 2006 r., Nr 137, poz. 984.
- [2] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005.
- [3] Bray R., Quant B., Jankowska K., Kulbat E., Łuczkiwicz A., Sokołowska A., Olańczuk-Neyman K., Zastosowanie ultrafiltracji do dezynfekcji i doczyszczania ścieków, Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska, Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska, Gliwice 2010, 65, 87-99.
- [4] Majewska K., Usuwanie barwników organicznych z roztworów wodnych w procesie ultrafiltracji w obecności anionowej substancji powierzchniowo czynnej, Ochrona Środowiska 2006, 28, 3, 15-24.

- [5] Comerton A.M., Andrews R.C., Bagley D.M., Hao Ch., The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function, of compound and water matrix properties, *Journal of Membrane Science* 2008, 313(1-2), 323-335.
- [6] Kąkol M., Utylizacja przetworzonych cieczy chłodząco-smarujących, *Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji* 1999, 70, 30-34.
- [7] Basiński A., *Zarys fizykochemii koloidów*, PWN, Warszawa 1957.
- [8] Kłós M., Gumińska J., Wpływ zmiany rodzaju koagulantu na parametry procesu koagulacji, *Ochrona Środowiska* 2007, 29, 4, 73-76.
- [9] Guigi C. i in., Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production, *Desalination* 2002, 147, 95-100.
- [10] Silverstein R.M., Webster R.X., Kiemle D.J., *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [11] Mo L., Huang X., Fouling characteristics and cleaning strategies in coagulation - microfiltration combination process for water purification, *Desalination* 2003, 159, 1-9.
- [12] Sheap J., Vandecasteele C., Evaluating the charge of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 2005, 249(1-2), 227-234.

Influence of Preliminary Coagulation on the Effectiveness of Contaminants Removal from Industrial Wastewater in the Process of Reversed Osmosis

This paper presents test results of contaminants removal from industrial wastewater in a hybrid system involving coagulation and reversed osmosis. Used oil-in-water cutting fluid operated in detailed machining was the object of this study. The purpose of conducted research was to assess the influence of preliminary coagulation of waste cutting fluids on the effectiveness of organic and ionic residues removal from post demulsification water in the process of reversed osmosis. The coagulation process was conducted by means of coagulants with equal anion radicals such as: aluminum sulfate and iron sulfate with hydrogen peroxide. Organic and ionic residues were removed from obtained post demulsification water by means of reversed osmosis. The tests were performed using a commercial polyamide membrane (RO 75GPD - GE Osmonics). Membrane filtration process was carried out at constant pressure of 9 bar. Physico-chemical changes in the permeate were recorded during multiple five hour tests. Conducted monitoring enabled to determine the optimal duration of the process for contaminants removal. The process of membrane filtration was performed in a semi-opened system. Obtained permeate was drained out without feed refill.

Conducted research showed that the effectiveness of contaminants removal from post demulsification water in the process of reversed osmosis depends on the kind of used coagulant during demulsification stage of waste cutting fluid. Greater effectiveness and efficiency of the process was possible when using iron sulfate with hydrogen peroxide for coagulation.

Keywords: cutting fluid, coagulation, reversed osmosis, chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC), absorbance, sulfates, electrical conductivity