

**Michał SMOGARZEWSKI<sup>1</sup>**

**Piotr MARCINOWSKI<sup>2</sup>**

**Jan BOGACKI<sup>3</sup>**

**Jeremi NAUMCZYK<sup>4</sup>**

## **ZASTOSOWANIE PROCESÓW KOAGULACJI I FLOTACJI CIŚNIENIOWEJ DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW Z PRODUKCJI KOSMETYKÓW**

Pięć próbek ścieków z produkcji kosmetyków poddano oczyszczaniu z zastosowaniem koagulacji i flotacji ciśnieniowej wspomaganą koagulacją. W procesie oczyszczania stosowano koagulanty na bazie glinu: ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Al 1019, Al 3010, Al 3030, Al 2019, PAX 16 i PAX 19). Ze względu na zmieniający się charakter produkcji fabryki skład ilościowy i jakościowy pobranych próbek był różny. W fabryce produkowano kremy, bazy pod makijaż, mlecza kosmetyczne, dezodoranty, tusze do rzęs, podkłady i inne kosmetyki. Wartość ChZT ścieków surowych wynosiła 1480-4800 mg/l. Efekt oczyszczania był różny i zależał od składu ścieków, procesu oczyszczania i stosowanego koagulantu. Najlepszy efekt oczyszczania ścieków za pomocą koagulacji uzyskano dla próbki nr 1 (ścieki z produkcji kremów, baz pod makijaż, mlecza kosmetycznego, dezodorantów, tuszy do rzęs i podkładów) i  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – wartość ChZT zmniejszyła się z 3936 do 288 mg/l (o 92,7%). Najlepszy efekt flotacji ciśnieniowej uzyskano z zastosowaniem Al 2019 także dla próbki nr 1 – wartość ChZT obniżono o 97,6% do 96 mg/l. Efekt procesów koagulacji i flotacji ciśnieniowej dla danej próbki należy wiązać ze składem ścieków. W przypadku kosmetyków produkowanych na bazie olejów bardziej skuteczną byłaby flotacja ciśnieniowa. Koagulacja dała najlepsze efekty w przypadku próbek ścieków o dużej zawartości zawiesin pochodzących z produkcji „ciężkich” kosmetyków.

**Słowa kluczowe:** ścieki kosmetyczne, procesy oczyszczania, koagulacja, flotacja ciśnieniowa

<sup>1</sup> Michał Smogarzewski, Politechnika Warszawska

<sup>2</sup> Piotr Marcinowski, Politechnika Warszawska

<sup>3</sup> Jan Bogacki, Politechnika Warszawska

<sup>4</sup> Autor do korespondencji/corresponding author: Jeremi Naumczyk, Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska, ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa, tel. 22 2347482, jere-mi.naumczyk@is.pw.edu.pl

## 1. Wprowadzenie

Substancje znajdujące się w ściekach kosmetycznych należą do grupy tzw. PPCPs (ang. *pharmaceuticals and personalcare products*), w skład której wchodzi składniki leków i kosmetyków, suplementy diety (*nutriceuticals*) oraz produkty ich przemian [11]. Substancje te są szkodliwe dla człowieka i środowiska [16], kumulując się w wielu elementach ekosystemu [21].

Głównym źródłem PPCPs w środowisku są ścieki. Na stężenia PPCPs w wodach powierzchniowych ma wpływ wiele czynników, m.in. właściwości fizyczne i chemiczne substancji, ich biodegradowalność, technologia oczyszczania ścieków i warunki klimatyczne [13]. Ilość uwalnianych PPCPs zależy też od zamożności społeczeństwa – czym bogatsze społeczeństwo, tym większa „konsumpcja” leków i kosmetyków.

Zeng i in. [24] stwierdzili, że związki będące składnikami kosmetyków nie są skutecznie eliminowane w biologicznej oczyszczalni ścieków i trafiają do wód odbiornika. Stężenia poszczególnych związków nie przekraczają jednak kilku  $\mu\text{g/l}$ . Doniesienia te znajdują potwierdzenie w pracach innych autorów [6, 8, 10-13, 15-17, 21, 22].

Wielu autorów przeprowadziło badania mające na celu usprawnienie procesu oczyszczania ścieków kosmetycznych. Do oczyszczania ścieków były stosowane różne metody: koagulacja [1, 9, 18-20], flotacja ciśnieniowa [9], elektrokoagulacja [1, 4], procesy AOP [1-4, 7, 14, 19, 20].

Wiele zakładów kosmetycznych w procesach oczyszczania swoich ścieków stosuje koagulację, flotację bądź kombinację flotacji z oczyszczaniem biologicznym. Przykładem zakładu stosującego flotację i oczyszczanie biologiczne jest AVON Operations Polska Sp. z o. o. [5].

Celem pracy było zbadanie efektywności i określenie optymalnych warunków oczyszczania ścieków kosmetycznych za pomocą procesów koagulacji i flotacji ciśnieniowej wspomaganą wstępną koagulacją. Zmniejszenie zawartości zanieczyszczeń powinno umożliwić odprowadzenie ścieków do kanalizacji miejskiej, a następnie oczyszczanie w biologicznej oczyszczalni ścieków.

## 2. Metodyka

### 2.1. Pobieranie próbek

Próbki ścieków pobrano pięciokrotnie z zakładu produkcji kosmetyków zlokalizowanego w centralnej Polsce. Profil produkcji fabryki w dniach pobierania prób przedstawiono w tab. 1.

### 2.2. Procesy oczyszczania

Ścieki po pobraniu do momentu przeprowadzenia badań były przechowywane w lodówce w temperaturze  $4^{\circ}\text{C}$ . W dokładnie wymieszanych ściekach dokonywano oznaczeń wskaźników chemicznych. Do badań pobrano pięć próbek

ścieków. Ścieki surowe poddawano koagulacji z sedymentacją oraz koagulacji z flotacją ciśnieniową. Badania prowadzono w czasie nie dłuższym niż 72 h od pobrania próbek.

Tabela 1. Profil produkcji fabryki

Table 1. Factory's production profile

Nr próbki	Profil produkcji
1	kremy, bazy pod makijaż, mleczka kosmetyczne, dezodoranty, tusze do rzęs, podkłady
2	kremy, bazy pod makijaż, żele pod prysznic, mleczka kosmetyczne, tusze do rzęs, szampony, podkłady
3	kremy, baza pod makijaż, mleczka do ciała, dezodoranty, szampony, podkłady
4	kremy, kremy do peelingu, bazy pod makijaż, żele pod prysznic, mleczka do ciała, dezodoranty, tusze do rzęs, maseczki, olejki, szampony, podkłady
5	pomadki, balsamy do ust z filtrem UV, kremy do ciała

W ściekach surowych i oczyszczonych oznaczano wartości następujących wskaźników: ChZT, ChZT<sub>rozp</sub> (po przesączeniu przez sącze 0,45 µm) (ISO 6060), zawiesina ogólna (EN 872), pH (EN ISO 10523), PEW (EN 27888), zasadowość (ISO 740), chlorki (ISO 9297), azot amonowy (ISO 5664), siarczany (metoda według procedury firmy HACH nr 8051), wapń (PN-C-04554-4), magnez (PN-C-04554-4).

Proces koagulacji był prowadzony przy użyciu roztworu Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> o stężeniu 50 mg/ml Al<sup>3+</sup> oraz preparatów handlowych firm: Brenntag (Al 3030, Al 2019, Al 1019, Al 3010) i Kemipol (PAX 19, PAX 16). Po dodaniu koagulantów pH korygowano do wartości uznanej za optymalną (pH 7,0). Korekty dokonano za pomocą roztworów NaOH (1,1M) oraz HCl (1M). Objętość reaktora wynosiła 0,7l, a objętość próbki 0,5l. Czas szybkiego mieszania wynosił 5 min, natomiast wolnego – 15 min. W trakcie wolnego mieszania dodawano 2 mg/l flokulantu anionowego Flopam o stężeniu 0,5 mg/ml. Dawkę flokulantu ustalono, opierając się na wcześniejszych badaniach. Ocenę efektywności koagulacji dokonano na podstawie zmniejszenia wartości ChZT, ilości powstałego osadu, stopnia jego „zbicia” oraz klarowności cieczy nadosadowej i obecności w niej pojedynczych kłaczków.

Wyniki badań nad koagulacją stanowiły podstawę do badań nad flotacją ciśnieniową. Ilość dodawanego koagulantu odpowiadała dawce wyznaczonej jako optymalna w badaniach nad koagulacją. Pod koniec mieszania, w takich samych warunkach jak dla koagulacji, dodawano 12 mg/l flokulantu anionowego Flopam. Dawkę flokulantu ustalono na podstawie wcześniejszych badań. Po zaobserwowaniu zachodzącej flokulacji ścieki przelewano do flotatora ciśnieniowego o pojemności 1 l, nasycano powietrzem pod ciśnieniem 6 bar i kilkakrotnie mieszano. Po 5 min zatrzymania flotator opróżniono, a ścieki zostały przeniesione

do reaktora umożliwiającego rozdział osadu od sklarowanej cieczy. Po rozdzielaniu faz określano parametry ścieków oczyszczonych i objętość powstałego osadu. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej (20°C).

### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Charakterystyka ścieków surowych

Pobrane próbki ścieków różniły się pod względem składu zanieczyszczeń. Najistotniejsze różnice dotyczyły wartości ChZT i zawiesiny ogólnej. Wartości ChZT mieściły się w zakresie 1448-4800 mg/l. W próbkach nr 1, 2, 3 i 5 duży udział w ChZT miały substancje występujące w zawieszynie – od 75,6% (próbka nr 1) do 80% (próbka nr 4). Próbki te charakteryzowały się dużą zawartością zawiesin 1455-2156 mg/l. Próbka ścieków nr 3 różniła się od pozostałych. Wartość ChZT była znacząco mniejsza (1448 mg/l), podobnie jak udział zawiesin w ogólnym ładunku zanieczyszczeń wynoszący 33,7%. Największy udział w ładunku zanieczyszczeń miały prawdopodobnie substancje rozpuszczone organiczne o budowie jonowej. Świadczy o tym wysoka przewodność elektrolityczna i stężenia jonów nieorganicznych typowe dla wód naturalnych.

Wartości ChZT<sub>rozp</sub> wszystkich próbek ścieków były zbliżone i mieściły się w zakresie 864-960 mg/l. Jednakże na podstawie wartości pozostałych parametrów można stwierdzić, że skład jakościowy i ilościowy fazy rozpuszczonej w poszczególnych próbkach ścieków jest różny. Wszystkie badane próbki miały zbliżone wartości pH i zasadowości, co świadczy, że większość powstających ścieków pochodzi z mycia elementów linii produkcji wodą wodociągową.

Tabela 2. Parametry ścieków surowych

Table 2. Raw wastewater parameters

Parametr	Jednostka	Nr próbki				
		1	2	3	4	5
ChZT	[mg/l]	3936	4416	1448	4800	3840
ChZT <sub>rozp</sub>	[mg/l]	960	912	960	960	864
Zawiesina ogólna	[mg/l]	1455	1818	386	1705	2156
pH	-	7,1	7,3	7,3	6,9	7,3
PEW	[μS/cm]	2800	2600	3950	2880	3320
Zasadowość	[mmol/l]	4,6	5,2	4,7	5,5	5,0
Ca <sup>2+</sup>	[mg/l]	185	144	241	140	156
Mg <sup>2+</sup>	[mg/l]	36	32	37	29	36
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[mg/l]	nie badano	0,08	0,16	0,64	0,04
Cl <sup>-</sup>	[mg/l]	108	58	122	86	70
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/l]	20	30	71	64	120

Wszystkie próbki ścieków charakteryzowały się bardzo małą zawartością zawieszin łatwo opadalnych. Objętość osadów po 60 min sedimentacji nie przekraczała 3 ml. Z tego powodu badania nad koagulacją i flotacją przeprowadzono z próbkami ścieków surowych. Parametry ścieków surowych zestawiono w tab. 2.

### 3.2. Koagulacja

Wyniki badań nad koagulacją zestawiono w tab. 3-7. Nie przedstawiono wyników z zastosowaniem wyższych dawek koagulantów, ponieważ nie spowodowały one poprawy wyników procesu.

Tabela 3. Wyniki badań nad koagulacją – próbka nr 1

Table 3. Coagulation results – sample no. 1

Rodzaj koagulantu	Dawka [ml/l]	Objętość osadu [ml/l]		ChZT [mg/l]	Zmniejszenie ChZT [%]
		30 min	1 h		
Al 1019	0,125	620	280	480	87,8
	0,25	540	370	384	90,2
Al 2019	0,25	500	340	672	82,9
	0,5	930	560	672	82,9
Al 3010	0,125	300	250	786	80,0
	0,25	580	360	576	85,4
Al 3030	0,25	400	280	768	80,5
	0,5	400	300	768	80,5
PAX 16	0,25	240	180	480	87,8
	0,5	490	320	576	85,4
PAX 19	0,125	400	270	384	90,2
	0,25	520	340	384	90,2
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	50	250	220	384	90,2
	75	210	170	288	<b>92,7</b>

Tabela 4. Wyniki badań nad koagulacją – próbka nr 2

Table 4. Coagulation results – sample no. 2

Rodzaj koagulantu	Dawka [ml/l]	Objętość osadu [ml/l]		ChZT [mg/l]	Zmniejszenie ChZT [%]
		30 min	1 h		
Al 1019	0,125	290	130	1008	77,2
	0,25	360	270	960	78,3
Al 2019	0,125	170	90	1008	77,2
	0,25	530	350	960	78,3
Al 3010	0,125	240	100	1008	77,2
	0,25	400	320	912	<b>79,3</b>
PAX 19	0,25	360	280	1056	76,1
	0,5	800	360	1104	75,0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	50	340	280	1104	75,0
	75	300	220	960	78,3

Tabela 5. Wyniki badań nad koagulacją – próbka nr 3

Table 5. Coagulation results – sample no. 3

Rodzaj koagulantu	Dawka [ml/l]	Objętość osadu [ml/l]		ChZT [mg/l]	Zmniejszenie ChZT [%]
		30 min	1 h		
Al 1019	0,0625	101	117	998	31,1
	0,125	116	107	1017	29,8
	0,25	130	119	1017	29,8
	0,5	167	152	1017	29,8
Al 2019	0,0625	116	106	1036	28,5
	0,125	153	139	998	31,1
	0,25	139	128	1017	29,8
	0,5	145	134	979	32,4
PAX 19	0,125	119	107	998	31,1
	0,25	129	115	960	<b>33,7</b>
	0,5	151	137	1017	29,8
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	25	98	66	1075	25,8
	50	88	96	1017	29,8
	75	133	118	1017	29,8

Tabela 6. Wyniki badań nad koagulacją próbka nr 4

Table 6. Coagulation results – sample no. 4

Rodzaj koagulantu	Dawka [ml/l]	Objętość osadu [ml/l]		ChZT [mg/l]	Zmniejszenie ChZT [%]
		30 min	1 h		
Al 1019	0,125	400	295	864	82,0
	0,25	470	360	576	<b>88,0</b>
	0,5	570	440	768	84,0
Al 2019	0,125	350	270	768	84,0
	0,25	460	355	960	80,0
	0,5	530	350	864	82,0
PAX 19	0,125	340	250	864	82,0
	0,25	390	275	960	80,0
	0,5	600	395	768	84,0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	25	310	260	960	80,0
	50	320	265	768	84,0

Badane próbki ścieków różniły się pod względem podatności na koagulację. Stopień zmniejszenia wartości ChZT był największy w próbkach najbardziej zanieczyszczonych. Najlepszy efekt oczyszczania uzyskano w przypadku próbki nr 1, używając Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> jako koagulantu. Wartość ChZT zmniejszyła się z 3936 do 288 mg/l, tj. o 92,7%. Skuteczność oczyszczania każdej próbki w małym stopniu zależała od zastosowanego koagulantu. Wystąpiły jednak pewne różnice w wartościach dawki optymalnej i ilości generowanych osadów pokoagulacyjnych. Decydującym czynnikiem mającym wpływ na oczyszczanie ście-

ków kosmetycznych jest ich skład, zależny od aktualnego profilu produkcji. Wyniki zmniejszenia wartości ChZT we wszystkich przeprowadzonych badaniach mieściły się w zakresie od 25,8 do 92,7%.

Tabela 7. Wyniki badań nad koagulacją – próbka nr 5

Table 7. Coagulation results – sample no. 5

Rodzaj koagulantu	Dawka [ml/l]	Objętość osadu [ml/l]	ChZT [mg/l]	Zmniejszenie ChZT [%]
Al 1019	0,25	5	1382	64,0
	0,5	5	1248	<b>67,5</b>
	0,75	5	1363	64,5
Al 2019	0,25	5	1296	66,3
	0,5	5	1363	64,5
	0,75	5	1248	<b>67,5</b>
Al 3010	0,25	5	1382	64,0
	0,5	5	1286	66,5
	0,75	5	1267	67,0
PAX 19	0,25	5	1344	65,0
	0,5	5	1305	66,0
	0,75	5	1401	63,5
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	25	5	1497	61,0
	50	5	1497	61,0
	75	5	1420	63,0

Proces koagulacji jest szczególnie skuteczny w oczyszczaniu ścieków o dużej zawartości zawiesin. W przypadku próbki nr 3, charakteryzującej się wyraźnie mniejszą zawartością zawiesin (386 mg/l) niż pozostałe próbki (1455-2156 mg/l), efekt oczyszczania był wyraźnie słabszy. Z analizy profilu produkcji, z której pochodziły te ścieki, wynika, że zawartość zawiesiny była najprawdopodobniej efektem procesu przygotowywania tuszu do rzęs. El-Gohary i in. [9] uzyskali efekt zmniejszenia wartości ChZT w ściekach kosmetycznych równy 75,8-77,5%. Naumczyk i in. [18, 19] otrzymali natomiast wartości 37,7-74,6%, a Suarez i in. [23] wartości 30-52%. Biorąc pod uwagę różnice wynikające ze składu badanych ścieków, należy uznać, że wartości te są do siebie zbliżone. Oprócz wyraźnego zmniejszenia wartości ChZT, dodatkowym efektem procesu koagulacji była zmiana barwy i mętności ścieków.

Koagulacja nie spowodowała pełnego usunięcia zawiesin we wszystkich próbkach. Szczególnie dotyczy to próbki nr 5, dla której wartość ChZT obniżyła się w mniejszym stopniu od udziału w tej wartości zawiesin ogólnych. W przypadku próbek nr 2 i 3 obniżenie wartości ChZT odpowiada udziałowi zawiesin ogólnych. Próbka nr 1 była po koagulacji klarowna, a wartość ChZT odpowiadającego substancjom rozpuszczonych obniżyła się o 70,0%. W przypadku próbki nr 4, która po koagulacji była też klarowna, odpowiednia wartość obniżyła się o 40,0%.

### 3.3. Flotacja ciśnieniowa

Wyniki badań nad flotacją ciśnieniową zostały przedstawione w tab. 8-12.

Tabela 8. Wyniki badań nad flotacją ciśnieniową – próbka nr 1

Table 8. Dissolved air flotation results – sample no. 1

Rodzaj koagulantu	Dawka [ml/l]	Objętość osadu [ml/l]		ChZT [mg/l]	Zmniejszenie ChZT [%]
		30 min	1 h		
Al 1019	0,25	95	70	576	85,4
Al 2019	0,5	230	160	96	<b>97,6</b>
Al 3010	0,25	50	40	192	95,1
Al 3030	0,5	100	95	384	90,2
PAX 16	0,5	90	75	480	87,8
PAX 19	0,25	75	60	192	95,1
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1	85	65	576	85,4

Tabela 9. Wyniki badań nad flotacją ciśnieniową – próbka nr 2

Table 9. Dissolved air flotation results – sample no. 2

Rodzaj koagulantu	Dawka [ml/l]	Objętość osadu [ml/l]		ChZT [mg/l]	Zmniejszenie ChZT [%]
		30 min	1 h		
Al 1019	0,125	90	70	1776	59,8
	0,25	110	100	1824	58,7
Al 2019	0,125	100	80	1104	<b>75,0</b>
	0,25	90	80	1200	72,8
Al 3010	0,125	90	70	2064	53,3
	0,25	80	70	1872	57,6
PAX 19	0,25	110	80	2064	53,3
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	50	110	100	1872	57,6

Podobnie jak w przypadku koagulacji z sedymentacją, dla flotacji ciśnieniowej wspomaganą koagulacją stwierdzono, że badane próbki ścieków różniły się pod względem podatności na oczyszczanie. Najlepsze rezultaty osiągnięto w przypadku próbki nr 1 i koagulantu Al 2019 – wartość ChZT zmniejszyła się o 97,6% – z 3936 do 96 mg/l. Skuteczność oczyszczania każdej próbki w małym stopniu zależała od zastosowanego koagulantu, ale w nieco większym niż w przypadku koagulacji. Efekt procesu flotacji ciśnieniowej zależał od efektywności oddzielenia wyflotowanego osadu. Gdy osad ten charakteryzował się spójnością i dużym stopniem zbitości, proces był bardzo skuteczny. W przypadku powstawania łamliwego kożucha jego fragmenty opadały, podwyższając jednocześnie wartość ChZT ścieków oczyszczonych. Podobne zjawisko nie było obserwowane w przypadku koagulacji zakończonej sedymentacją. Niezależnie od zastosowanego koagulantu osad pokoagulacyjny opadał, nie pozostawiając w toni

ścieków niezsedimentowanych kłaczków. Stopień zmniejszenia barwy ścieków w procesie flotacji ciśnieniowej był zbliżony do osiągniętego w procesie koagulacji. Mętność w procesie flotacji była wyraźnie mniejsza, przy czym źródłem mętności ścieków były kłaczkosady powstałego we wstępnej koagulacji, niecałkowicie wyniesione na powierzchnię ścieku.

Tabela 10. Wyniki badań nad flotacją ciśnieniową – próbka nr 3

Table 10. Dissolved air flotation results – sample no. 3

Rodzaj koagulantu	Dawka [ml/l]	Objętość osadu [ml/l]		ChZT [mg/l]	Zmniejszenie ChZT [%]
		30 min	1 h		
Al 1019	0,125	20	18	1008	30,4
	0,25	40	32	998	31,1
Al 2019	0,125	22	22	1008	30,4
	0,25	45	40	854	41,0
	0,5	57	50	998	31,1
PAX 19	0,125	20	15	787	<b>45,6</b>
	0,25	40	33	825	43,0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	25	20	12	1008	30,4
	50	30	25	1084	25,1

Tabela 11. Wyniki badań nad flotacją ciśnieniową – próbka nr 4

Table 11. Dissolved air flotation results – sample no. 4

Rodzaj koagulantu	Dawka [ml/l]	Objętość osadu [ml/l]		ChZT [mg/l]	Zmniejszenie ChZT [%]
		30 min	1 h		
Al 1019	0,25	110	80	1824	62,0
Al 2019	0,125	90	70	1824	62,0
PAX 19	0,25	120	110	1824	62,0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	25	120	110	1344	<b>72,2</b>

Tabela 12. Wyniki badań nad flotacją ciśnieniową – próbka nr 5

Table 12. Dissolved air flotation results – sample no. 5

Rodzaj koagulantu	Dawka [ml/l]	Objętość osadu [ml/l]		ChZT [mg/l]	Zmniejszenie ChZT [%]
		30 min	1 h		
Al 1019	0,5	110	100	1132	<b>70,5</b>
Al 2019	0,25	70	60	1286	66,5
Al 3010	0,5	120	90	1209	68,5
PAX 19	0,5	100	80	1152	70,0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	75	70	60	1536	60,0

Wyniki te są porównywalne z rezultatami badań El-Gohary i in. [9], którzy uzyskali w analogicznym procesie obniżenie wartości ChZT o 75,8-77,5%. Osad po flotacji ciśnieniowej tworzył trwały kożuch o objętości nieprzekraczającej 100 ml.

Podobnie jak w przypadku koagulacji, w próbkach nr 2, 4 i 5 obniżenie wartości ChZT było mniejsze od udziału zawiesin w wartości tego wskaźnika. W przypadku próbek nr 1 i 3 obniżenie wartości ChZT odpowiadające substancjom rozpuszczonym wyniosło odpowiednio 90,0 i 18,0%. Było więc wyraźnie wyższe niż w przypadku koagulacji. Prawdopodobną przyczyną tego było „odpędzenie” lotnych substancji zapachowych i olejów podczas przepływu powietrza.

#### 4. Podsumowanie i wnioski

Pięć próbek ścieków z produkcji kosmetyków poddano oczyszczaniu z zastosowaniem koagulacji i flotacji ciśnieniowej. Stosowano wybrane koagulanty na bazie glinu ( $Al_2(SO_4)_3$ : Al 1019, Al 3010, Al 3030, Al 2019, PAX 16 i PAX 19). Wartość ChZT ścieków surowych mieściła się w zakresie 1480-4800 mg/l. Efektywność oczyszczania była różna w zależności od procesu oczyszczania, stosowanego koagulantu oraz profilu produkcji. Największą podatność na oczyszczanie zanotowano dla próbki ścieków nr 1. Koagulacja ścieków pozwoliła zmniejszyć wartość ChZT z 3936 do 288 mg/l z zastosowaniem koagulantu  $Al_2(SO_4)_3$ . Kolejność próbek ścieków pod względem podatności na oczyszczanie (obniżenie wartości ChZT) w procesie koagulacji jest następująca: próbka nr 1 (92,7%) > próbka nr 4 (88,0%) > próbka nr 2 (79,3%) > próbka nr 5 (67,5%) > próbka nr 3 (33,4%). W przypadku flotacji ciśnieniowej najlepszy rezultat udało się uzyskać z wykorzystaniem koagulantu Al 2019 dla próbki nr 1 (podobnie jak w przypadku koagulacji), obniżając wartość ChZT do 96 mg/l, tj. o prawie 98%. Kolejność próbek ścieków pod względem podatności na oczyszczanie (obniżenie wartości ChZT) w procesie flotacji jest następująca: próbka nr 1 (97,6%) > 2 (75,0%) > 4 (72,0%) > 5 (70,5%) > 3 (41,0%). Skuteczność procesów koagulacji i flotacji ciśnieniowej była zwykle podobna. Efekt procesów koagulacji i flotacji ciśnieniowej dla danej próbki należy wiązać ze składem ścieków. W przypadku kosmetyków produkowanych na bazie olejów (próbka nr 3) większą skutecznością charakteryzował się proces flotacji ciśnieniowej, szczególnie skuteczny w oczyszczaniu ścieków o charakterze tłuszczów. W przypadku produkcji ciężkich kosmetyków, tj. baz i podkładów kosmetycznych, tuszy do rzęs (próbka nr 2), powodujących dużą ilość ciężkich zawiesin w ściekach większą efektywnością charakteryzowała się koagulacja oddzielająca zanieczyszczenia od ścieku podczyszczanego na drodze sedymentacji.

## Literatura

- [1] Aloui F., Kchaou S., Sayadi S.: Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, 2009, pp. 353-359
- [2] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J., Rodriguez J.: Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 143, 2007, pp. 128-134.
- [3] Bautista P., Mohedano A., Menendez N., Casas J., Rodriguez J.J.: Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. *Catalysis Today*, vol. 151, 2010, pp. 148-152.
- [4] Boroski M., Rodrigues A.C., Garcia J.C., Sampaio L.C., Nozaki J., Hioka N.: Combined electrocoagulation and TiO<sub>2</sub> photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, 2009, pp. 448-454.
- [5] Burek M.: Raport o wdrożonych rozwiązaniach w zakładowej oczyszczalni ścieków AVON Operations Polska Sp. z o. o. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, vol. 12, 2008, pp. 31-33.
- [6] Carballa M., Omil F., Lema J.M., Lompart M., Garcia-Jares C., Rodriguez I.: Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, vol. 38, 2004, pp. 2918-2926.
- [7] Carballa M., Manterola G., Larrea L., Ternes T., Omil F., Lema J.: Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. *Chemosphere*, vol. 67, 2007, pp. 1444-1452.
- [8] Chen D., Zeng X., Sheng Y., Bi X., Gui H., Sheng G.: The concentrations and distribution of polycyclic musks in a typical cosmetic plant. *Chemosphere*, vol. 66, 2007, pp. 252-258.
- [9] 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*, vol. 252, 2010, pp. 106-112.
- [10] Ellis J.: Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environmental Pollution*, vol. 144, 2006, pp. 184-189.
- [11] Esplugas S., Bila D.M., Krause L.G., 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*, vol. 149, 2007, pp. 631-642.
- [12] 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*, vol. 68, 2007, pp. 2011-2020.
- [13] 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*, vol. 43, 2009, pp. 363-380.
- [14] Marcinowski P., Bogacki J., Naumczyk J.: Cosmetic wastewater treatment using the Fenton, Photo-Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV processes. *Journal of Environmental Science and Health. Part A*, vol. 49, no. 13, 2014, pp. 1531-1541.

- [15] 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*, vol. 43, 2009, pp. 55-62.
- [16] 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*, vol. 157, 2009, pp. 1721-1726.
- [17] Moldovan Z.: Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, vol. 64, 2006, pp. 1808-1817.
- [18] Naumczyk J., Marcinowski P., Bogacki J., Wiliński P.: Oczyszczanie ścieków z przemysłu kosmetycznego za pomocą procesu koagulacji. *Annual Set The Environment Protection*, vol. 15, 2013, pp. 875-891.
- [19] Naumczyk J., Bogacki J., Marcinowski P., Kowalik P.: Cosmetic wastewater treatment by coagulation and advanced oxidation processes. *Environmental Technology*, vol. 35, no. 5, 2014, pp. 541-548.
- [20] Perdigon-Melon J., Carbajo J., Petre A., Rosal R., Garcia-Calvo E.: Coagulation – Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, 2010, pp. 127-132.
- [21] Reif R., Suárez S., Omil F., Lema J.M.: Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination*, vol. 221, 2008, pp. 511-517.
- [22] Rosal R., Rodriguez A., Perdigon-Melon J., Mezcua M., Hernando M., Leton P.: Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by  $O_3/H_2O_2$  in a bio-treated municipal wastewater. *Water Research*, vol. 42, 2008, pp. 3719-3728.
- [23] Suarez S., Lema J., Omil F.: Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*, vol. 44, 2010, pp. 3214-3224.
- [24] 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 Guandong, China. *Chemosphere*, vol. 69, 2007, pp. 1305-1311.

## **APPLICATION OF COAGULATION AND DISSOLVED AIR FLOTATION FOR COSMETIC WASTEWATER TREATMENT**

### **S u m m a r y**

Five samples of cosmetics wastewater was subjected to purification using coagulation and dissolved air flotation. Selected aluminum-based coagulants ( $Al_2(SO_4)_3$ , Al 1019, Al 3010, Al 3030, Al 2019 PAX 16 and PAX 19) were used in the process. Due to the varying factory production, qualitative and quantitative composition of taken samples were various. The factory produced creams, make-up base, lotions, deodorants, mascara, foundations and other cosmetics. Raw wastewater COD value was in the range of 1480-4800 mg/l. The efficiency of treatment varied depending on the purification process, a coagulant and a production profile. The highest efficiency was observed for the purification of wastewater from the production of creams, make-up base, cosmetic lotions, deodorants, mascara and primer. Coagulation of wastewater allowed to decrease COD value from 3936 to 288 mg/l (by 92.7% ) using a  $Al_2(SO_4)_3$ . The usage of Al 2019 coagulant

in the same sample allowed decrease the COD value to 96 mg/l – by 97.6% in dissolved air flotation. The effect of coagulation and dissolved air flotation processes for the sample is depended on the composition of wastewater. When oil-based cosmetics were produced, treatment with dissolved air flotation process was more efficient. In the case of „heavy” cosmetics production, where heavy suspensions were produced, coagulation was more effective.

**Keywords:** cosmetic wastewater, purification processes, coagulation, dissolved air flotation

*Przesłano do redakcji: 15.12.2014 r.*

*Przyjęto do druku: 28.03.2015 r.*

DOI: 10.7862/rb.2015.26

