

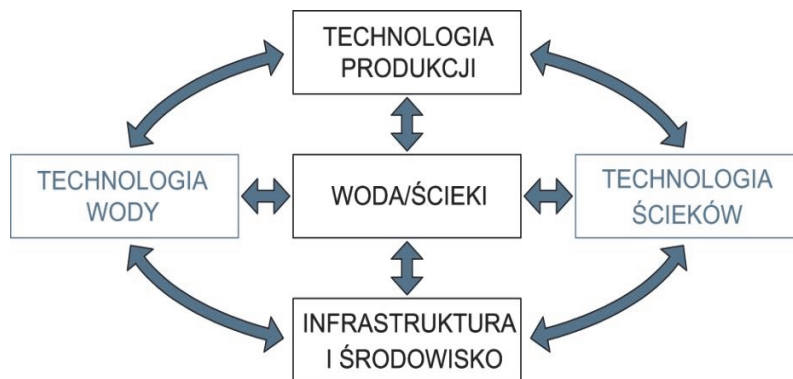


Perspektywy zastosowania naturalnych bentonitów w technologii ścieków przemysłowych

Wojciech Góra^{*}, Paweł Góra^{**}, Katarzyna Jaszczyszyn^{*}
^{*}Politechnika Poznańska
^{**}Inter-Aqua Sp. z o.o.

1. Wprowadzenie

W celu dokonania właściwej oceny możliwości wykorzystania naturalnych minerałów w procesach oczyszczania wody i ścieków, należy na wstępie zauważyć zmiany, które dokonały się w ostatnich latach pomiędzy współzależnymi obszarami: technologią produkcji w zakładach przemysłowych, systemami oczyszczania ścieków i odnowy wody oraz infrastrukturą i środowiskiem.



Rys. 1. Współzależne obszary związane z technologią wody i ścieków w zakładach przemysłowych (Góra 2014)

Fig. 1. Interdependent areas related to water and wastewater technology in industrial plants (Góra 2014)

W przeszłości procesy produkcyjne traktowano priorytetowo. Systemy i technologie oczyszczania ścieków były skutkiem prowadzenia procesów produkcyjnych oraz limitów wielkości emisji zanieczyszczeń do środowiska wodnego. Obecnie, zgodnie z ideą zrównoważonego rozwoju oraz zintegrowanego zarządzania środowiskiem wszystkie wymienione obszary są współzależne (Góra 2014).

Zakładowe systemy oczyszczania ścieków stanowią jedno z końcowych ogniw procesu produkcji, jakim jest częściowa lub całkowita utylizacja ścieków i odpadów. W celu unormowania wskaźników zanieczyszczeń, przed odprowadzeniem ścieków do kanalizacji lub do środowiska, stosuje się zróżnicowane, nierzadko wielostopniowe systemy oczyszczania.

Obecnie, w obliczu ograniczonego dostępu do zasobów wodnych oraz rosnących kosztów odprowadzania ścieków, opracowuje się również i wdraża systemy odnowy wody. Systemy takie umożliwiają zarówno powtórne wykorzystanie wody zużytej, jak również selektywne zawracanie części substratów stosowanych w procesach produkcji oraz odzysk ciepła (Góra i in. 2012).

Podstawowe kierunki rozwoju technologii ścieków przemysłowych skupiają się wokół metod umożliwiających uzyskanie wysokiego efektu oczyszczania, jednocześnie dla wielu rodzajów i postaci zanieczyszczeń, zarówno w procesach jednostkowych, jak również w procesach prowadzonych symultanicznie. Procesy oczyszczania nie powinny przy tym powodować wzrostu stężenia niepożądanych domieszek oraz nie powinny prowadzić do powstawania odpadów trudnych do zagospodarowania.

Jedną z metod spełniających powyższe wymagania jest adsorpcja i koagulacja symultaniczna z zastosowaniem bentonitów należących do grupy naturalnych adsorbentów.

2. Zastosowanie bentonitów naturalnych w technologii ścieków przemysłowych

Bentonity to uwodnione krzemiany glinu o strukturze warstwowej (warstwy – pakiety krzemotlenowe i metalo-tleno-wodorotlenowe) typu 2:1. Duże powierzchnie właściwe, zarówno zewnętrzna jak i wewnętrzna, sprawiają, że własności powierzchniowe decydują o ich specyfice. Słabe

pole elektrostatyczne sprawia, że kationy międzypakietowe nie są mocno związane ze strukturą minerału, przez co mogą być łatwo usuwane i zastępowane innymi kationami, szczególnie w środowisku wodnym. W przestrzeni międzywarstwowej może być gromadzona woda, przez co bentonity wykazują najsilniejsze własności pęczniejące spośród wszystkich minerałów ilastych (nasiąkliwość 300-700%) (Lagaly 1994).

Bentonity uważane są za dobre adsorbenty, mają wiele zastosowań ze względu na ich właściwości strukturalne, ich dostępność i obfitość występowania w przyrodzie oraz stosunkowo niskie koszty eksploatacji. Bentonity mogą być również wykorzystywane w inżynierii środowiska. Szerokie zastosowanie znajdują w technologii wody i ścieków do sorpcji wielu rodzajów zanieczyszczeń, m.in.: barwników, usuwania metali ciężkich, fenoli, fluoru oraz do oczyszczania kwasów przemysłowych (Lagaly 1994, Srinivasan 2011, Wan i in. 2015, Zhang i in. 2013). Bentonity umożliwiają również usuwanie ze środowiska wodnego substancji z grupy *Emerging contaminants (ECs)*, m.in. substancji farmaceutycznych, środków ochrony indywidualnej, środków ochrony roślin oraz substancji powierzchniowo czynnych (Amirianshoja i in. 2013, Góra & Jaszczyszyn 2015, Grassi i in. 2012, Rosner i in. 2009, Shabeer i in. 2014).

3. Analiza porównawcza procesów z zastosowaniem bentonitów oraz PIX

Decyzja o wdrożeniu konkretnego procesu oczyszczania ścieków w zakładzie przemysłowym opiera się zazwyczaj na kryterium minimalnych kosztów: inwestycyjnych, związanych z budową systemu oczyszczania ścieków oraz kosztów eksploatacyjnych, związanych z kosztami reagentów, energii elektrycznej, utylizacją osadów, serwisem oraz kosztami odprowadzenia ścieków do kanalizacji lub do środowiska.

W przypadku rozpatrywania tylko dwóch technologii: z zastosowaniem bentonitów oraz klasycznej koagulacji, zarówno wymagania dotyczące rodzaju maszyn i urządzeń, jak również zapotrzebowanie na energię elektryczną i koszty związane z serwisem są właściwie takie same. Jediną różnicę stanowi instalacja przygotowania i dozowania adsorbenta/koagulanta.

Szeroki zakres zastosowania bentonitów, pozwalających na częściowe usunięcie zanieczyszczeń występujących w postaci rozpuszczonej lub w postaci emulsji, jak również zanieczyszczeń współistniejących z koloidami

liofilowymi, może dać wymagany efekt oczyszczania w technologii jedno-stopniowej. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku zastosowania klasycznej koagulacji solami metali trójwartościowych, które nie dają często pożądanego efektu. Wówczas konieczne jest stosowanie kolejnych stopni oczyszczania z włączeniem technik membranowych, metod biologicznych, lub pogłębianego utleniania (ang. *AOPs*). Możliwość wdrożenia efektywnego, jedno-stopniowego systemu oczyszczania, rekompensuje nieco wyższy koszt bentonitu (w odniesieniu do kosztu koagulacji) oraz konieczność utylizacji większej masy osadów. W przypadku zastosowania bentonitów, istotnym faktem jest brak wzrostu stężenia siarczanów i chlorków w ściekach oczyszczonych. Ma to szczególne znaczenie zarówno w sytuacji występowania ich stężeń granicznych w ściekach dopływających do oczyszczalni, jak również w przypadku stosowania procesów odnowy wody (tabela 1).

Tabela 1. Analiza porównawcza procesów koagulacji/adsorpcji z zastosowaniem bentonitów naturalnych oraz koagulantów (siarczanu żelaza – PIX oraz chlorku poliglinu – PAC)

Table 1. A comparative analysis of coagulation/adsorption processes with natural bentonite and coagulants (iron sulphate – PIX and polyaluminum chloride – PAC)

Wyszczególnienie	Bentonit	PIX	PAC
Główne rodzaje usuwanych zanieczyszczeń	zaw. koloid. DOM, ECs, SPC, m. ciężkie, tłuszcze	zaw. koloid. PO ₄ ³⁻	zaw. koloid. PO ₄ ³⁻
Wzrost zasolenia	pomijalne	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Koszt [PLN/kg]	0,80-1,40	0,55	1,0
Zakres stosowanych dawek [kg/m ³]	0,2-2,5 (5,0)	0,1-1,5	0,1-1,5
Ilość powstającego osadu [kg s.m./kg]	~1,0	~0,2	~0,25

Opis do tabeli 1.

- zaw. koloid. – zawiesiny koloidalne,
- DOM – rozpuszczona materia organiczna (*dissolved organic matter*),
- SPC – substancje powierzchniowo czynne,
- ECs – zanieczyszczenia z grupy Emerging contaminants.

4. Charakterystyka badanych bentonitów

Dwie próbki bentonitów zastosowanych do badań (bentonit 1 oraz bentonit 2) zostały dostarczone przez Hekobentonity Sp. z o.o. Próbki te zostały wybrane spośród grupy siedmiu różnych rodzajów bentonitów w testach wstępnych. Powierzchnię właściwą oraz pomiar wielkości i rozkład porów dla bentonitów wykorzystanych w badaniach określono na podstawie przebiegu izotermy adsorpcji/desorpcji par azotu w temperaturze ciekłego azotu (77K). Pomiary wykonano za pomocą wielofunkcyjnej aparatury do pomiaru powierzchni właściwej i porowatości ASAP 2420 firmy Micromeritics. Identyfikacji pierwiastków wchodzących w skład badanych bentonitów dokonano metodą SEM-EDS (skaningowy mikroskop elektronowy wyposażony w detektor EDS) QUANTA 250 FEG, FEI Company.

Powierzchnia właściwa określona za pomocą izotermy BET dla bentonitu 1 wynosiła 58,511 m²/g, dla bentonitu 2: 45,228 m²/g.

Skład elementarny bentonitów jest następujący (w % atomowym):

- bentonit 1: **C** – 9,42%, **O** – 65,39, **Na** – 0,1,31, **Mg** – 0,72, **Al** – 6,49, **Si** – 14,59, **K** – 0,28, **Ca** – 0,58, **Ti** – 0,11, **Fe** – 1,11,
- bentonit 2: **C** – 11,45%, **O** – 65,52, **Na** – 0,84, **Mg** – 0,47, **Al** – 3,84, **Si** – 16,41, **K** – 0,34, **Ca** – 0,74, **Ti** – -, **Fe** – 0,39.

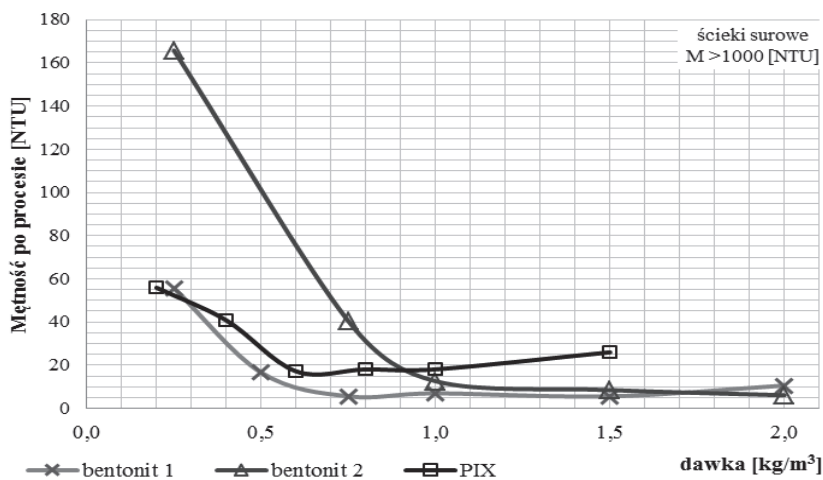
Obydwie próby bentonitów różnią się między sobą przede wszystkim powierzchnią właściwą oraz zawartością żelaza i glinu, jak i obecnością tytanu.

5. Studium przypadków

5.1. Przemysł chemiczny

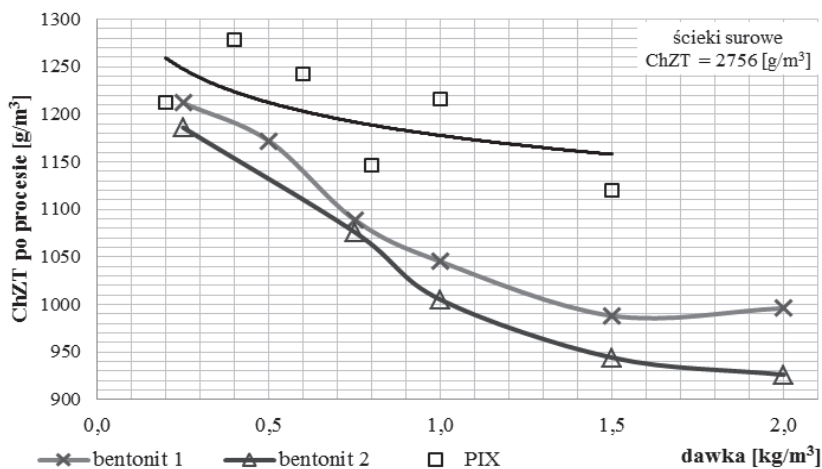
Przypadek pierwszy dotyczy wyboru technologii dla zakładu odprowadzającego ścieki do kanalizacji w ilości 400 m³/d. Ścieki charakteryzują się znacznym stężeniem zawiesiny i substancji oznaczanych jako ChZT, dużą zawartością zemulgowanych substancji tłuszczowych, oraz detergentów anionowych i niejonowych.

Dla przedmiotowego zakładu wykonano testy porównawcze obniżenia wybranych wskaźników zanieczyszczenia (mętności, ChZT oraz detergentów niejonowych) z zastosowaniem bentonitów (1 i 2) oraz koagulacji siarczanem żelaza (PIX). Wyniki przedstawiono na rysunkach 2-4.



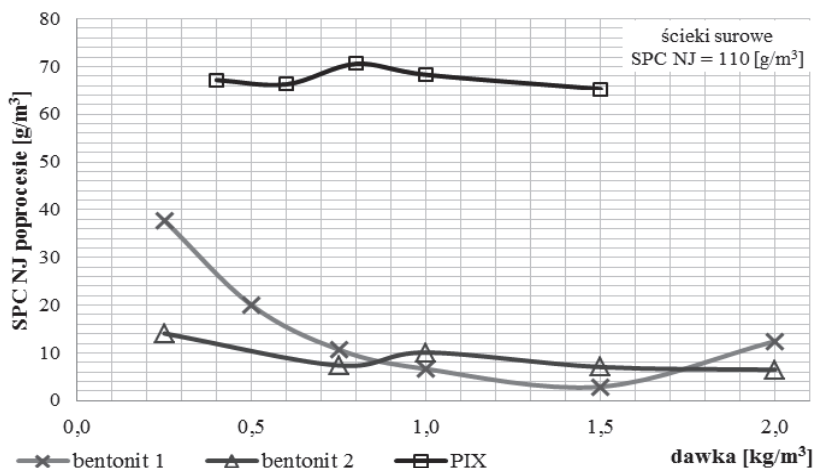
Rys. 2. Wpływ dawki bentonitów oraz koagulantu żelazowego (PIX) na obniżenie mętności ścieków z przemysłu chemicznego

Fig.2. The dose effect of bentonite and iron coagulant (PIX) to remove turbidity from the wastewater from the chemical industry



Rys. 3. Wpływ dawki bentonitów oraz koagulantu żelazowego (PIX) na obniżenie ChZT w ściekach z przemysłu chemicznego

Fig. 3. The dose effect of bentonite and iron coagulant (PIX) to remove COD from the wastewater from the chemical industry



Rys. 4. Wpływ dawki bentonitów oraz koagulantu żelazowego (PIX) na obniżenie stężenia detergentów niejonowych w ściekach z przemysłu chemicznego

Fig. 4. The use of bentonite and iron coagulant (PIX) to remove nonionic surfactants from the wastewater from the chemical industry

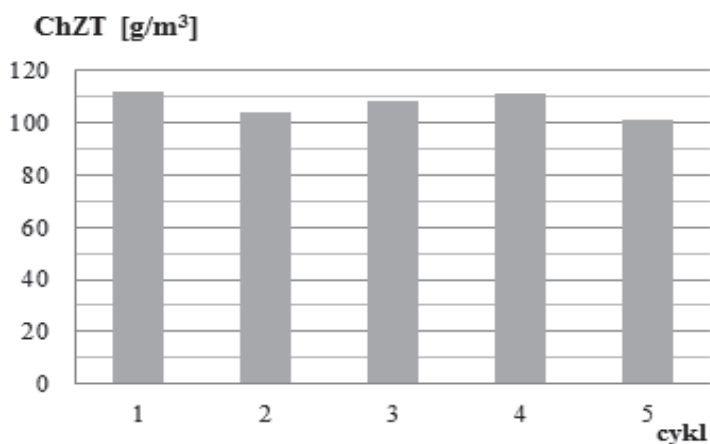
Efektywność usuwania mętności i obniżenia ChZT przy zastosowaniu koagulacji siarczanem żelaza jest zauważalnie gorszy od efektu uzyskanego dla bentonitów. Istotna różnica uwidacznia się w przypadku usuwania detergentów niejonowych. W przypadku koagulacji siarczanem żelaza, stężenie detergentów na odpływie, niezależnie od dawki, utrzymuje się na poziomie około 70 g/m^3 . W procesie z zastosowaniem bentonitów uzyskano stężenie detergentów niejonowych w ściekach podczyszczonych wynoszące poniżej 10 g/m^3 .

Zastosowanie bentonitów pozwala na osiągnięcie wymaganych parametrów ścieków w jednostopniowej technologii oczyszczania. W przypadku zastosowania PIX, konieczne jest dodatkowe usuwanie detergentów oraz ChZT na stopniu biologicznym lub za pomocą technik membranowych, co znacząco przekracza koszty eksploatacyjne zastosowania bentonitu, które związane są z jego zakupem i utylizacją powstających osadów.

5.2. Przemysł elektrotechniczny

Przykład dotyczy zakładu przemysłu elektrotechnicznego zużywającego dobowo 36 m^3 wody do mycia i płukania elementów asortymentu. Woda zużyta charakteryzuje się znaczną zawartością węglowodórów parafinowych (alkanów) oraz zawiesiny mineralnej. W zakładzie planowane jest wdrożenie systemu odnowy wody w celu zamknięcia obiegu wody myjącej.

Ze względu na obecność w wodzie zużytej alkanów, nie ma możliwości zastosowania jednostopniowych technik filtracyjnych (filtracji klasycznej na złożach lub technik membranowych), gdyż skutkowałoby to kolmatacją złoża lub zapchaniem membrany. Ze względu na główny cel, jakim jest zamknięcie obiegu wody, niewskazane jest również zastosowanie klasycznej koagulacji za pomocą soli żelaza lub glinu, gdyż skutkowałoby to wzrostem stężenia siarczanów lub chlorków w każdym kolejnym cyklu odnowy wody. W celu usunięcia substancji parafinowych zastosowano bentonit 1 w dawce $0,5 \text{ kg/m}^3$ oraz proces flokulacji i sedymentacji. Po procesie sedymentacji zastosowano filtrację klasyczną na złożu antracytowym oraz mikrofiltrację. Na rysunku 5 przedstawiono wartości ChZT wody po filtracji na złożu antracytowym i wcześniejszym procesie koagulacji/adsorpcji z zastosowaniem bentonitu 1 w pięciu kolejnych cyklach odnowy tej samej próbki wody.



Rys. 5. Wartości ChZT wody częściowo odnowionej w 5 kolejnych cyklach

Fig. 5. COD value of water partially renewed in five succeeding cycles

Zastosowanie bentonitu umożliwia uzyskanie właściwie niezmiennego składu wody obiegowej (ChZT, mętność, zawiesina), przy jednoczesnym zachowaniu stabilnych warunków eksploatacyjnych stopnia filtracyjnego.

Wdrożenie systemu odnowy wody w oparciu o koagulację i adsorpcję na bentonicie pozwala na uzyskanie okresu zwrotności inwestycji wynoszącego poniżej dwóch lat.

5.3. Przemysł spożywczy

Z zakładu przemysłu spożywczego przetwarzającego produkty uboczne z ubojni, odprowadzane są ścieki w ilości 1000 m³/d. Ścieki charakteryzują się wysokim stężeniem substancji organicznych (ChZT = 10 790 g/m³), wysokim stężeniem azotu, fosforu, tłuszczu oraz obecnością koloidów liofilowych. W celu obniżenia ChZT, przebadano różne metody podczyszczania ścieków z uwzględnieniem technik pogłębianego utleniania, współstrącania wapnem oraz koagulacji siarczanem żelaza, jak również metody z zastosowaniem bentonitu 1. Wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie efektywności obniżenia ChZT w próbie ścieków z przemysłu spożywczego dla różnych metod oczyszczania

Table 2. The effects comparison of COD reduction in food industry wastewater for variety treatment methods

Metoda/Próba	Ścieki surowe		Ścieki oczyszczone	
	ChZT	ChZT	Efektywność	
	[g/m ³]	[g/m ³]	[%]	
Ca(OH) ₂ /H ₂ O ₂	10790	1956	81,9	
Reakcja Fentona		2108	80,5	
Bentonit 1		954	91,2	
Ca(OH) ₂		2020	81,3	
Ca(OH) ₂ + PIX		1750	83,8	
Ca(OH) ₂ + Bentonit 1		1050	90,3	

Dla bentonitu 1 uzyskano efektywność obniżenia ChZT o około 10% lepszą, niż w pozostałych metodach. Mając jednak na uwadze pożądaną dla zakładu efekt obniżenia ChZT za pomocą współstrącania wapnem i koagulacji PIX, przy jednoczesnym efektywnym usuwaniu fosforanów, w niniejszym przykładzie zastosowanie bentonitu jest niecelowe.

W przypadku konieczności uzyskania odpowiednio niższych stężeń zanieczyszczeń mierzonych jako ChZT, lub konieczności ograniczenia wzrostu zasolenia, ewentualnie w sytuacji przekroczenia dopuszczalnego stężenia substancji powierzchniowo czynnych, zastosowanie bentonitu mogłoby okazać się nieodzowne.

6. Posumowanie

Szerokie możliwości zastosowania bentonitów jako adsorbentów w technologii wody i ścieków przemysłowych, przy jednoczesnej ich dostępności w postaci naturalnych złóż na terenie Polski, stanowią interesującą alternatywę dla innych metod oczyszczania ścieków i odnowy wody.

Bentonity posiadają wiele zalet: umożliwiają usuwanie ze środowiska wodnego różnych rodzajów zanieczyszczeń, w tym mikrozanieczyszczeń z grupy tzw. *ECs*. Pozwalają na zintegrowanie w jednym procesie technologicznym usuwania koloidów, tłuszczów oraz emulsji, jak również niektórych substancji rozpuszczonych. Bentonity są szczególnie efektywne w usuwaniu ze ścieków detergentów niejonowych.

W przeciwieństwie do klasycznej koagulacji, bentonity nie powodują wzrostu zasolenia ścieków oczyszczonych oraz nie wprowadzają szkodliwych domieszek, zarówno do osadów, jak również do strumienia ścieków oczyszczonych, co czyni je szczególnie przydatnymi w procesach odnowy wody.

Bentonity nadają się do zastosowania w procesach symultanicznych, jednocześnie z innymi procesami oczyszczania ścieków, w tym z procesami chemicznymi: utleniania, fizyczno-chemicznymi: koagulacji i biologicznymi.

W sytuacji obecności w ściekach znacznego stężenia fosforu w postaci ortofosforanów, zastosowanie bentonitu może nie być wystarczające do uzyskania pożądanego efektu.

Istotną kwestią związaną z opłacalnością wdrażania metod oczyszczania w oparciu o adsorpcję na bentonitach naturalnych jest minimalizowanie strumienia powstających osadów oraz poszukiwanie nowych kierunków ich zagospodarowania.

Literatura

- Amirianshoja, T., Junin, R., Idris, A.K., Rahmani, O. (2013). A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 101, 21-27.
- Góra, W. (2014). *Optymalizacja procesu korekty odczynu ścieków przemysłowych*. Rozprawa Doktorska, Poznań: Politechnika Poznańska.
- Góra W., Jaszczyszyn K. (2015). Adsorbenty naturalne w technologii wody – możliwości i perspektywy. *INSTAL*, 368(12), 72-74.
- Góra, W., Jaszczyszyn, K., Sozański, M., Śląski, M. (2012). *Odnowa wód pralniczych na przykładzie zakładu FHU Medij w Pępowie*. Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, Poznań: PZiTS, 305-315.
- Grassi M., Kazkioglu G., Belgiorno V., Lofrano G. (2012). *Removal of Emerging Contaminants from water and wastewater by adsorption process*. Emerging compounds removal from wastewater, Netherlands: Springer, 15-37.
- Lagaly, G. (1994). Bentonites: adsorbents of toxic substances. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 95, 61-72.
- Rossner, A., Snyder, S.A., Knappe, D. (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water research*, 43(15), 3787-3796.
- Shabeer, T.A., Saha, A., Gajbhiye, V.T., Gupta, S., Manjiaiah, K.M., Varghese, E. (2014). Simultaneous removal of multiple pesticides from water: effect of organically modified clays as coagulant aid and adsorbent in coagulation–flocculation process. *Environmental technology*, 35(20), 2619-2627.
- Srinivasan, R. (2011). Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-17.
- Wan, D., Li, W., Wang, G., Chen, K., Lu, L., Hu, Q. (2015). Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material. *Applied Surface Science*, 349, 988-996.
- Zhang, Y., Wang, D., Liu, B., Gao, X., Xu, W., Liang, P., Xu, Y. (2013). Adsorption of fluoride from aqueous solution using low-cost bentonite/chitosan beads. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4(7A), 48-53.

Perspectives of Natural Bentonite Application in Industrial Wastewater Treatment

Abstract

The article presents the possibilities and directions of natural bentonite application in the industrial wastewater technology. The food industry, and electromechanical as well as chemical industries were presented as the examples. On the basis of the selected cases, the advisability of natural bentonite application in wastewater treatment technology has been assessed. The analysis included the possible ecological effect, economics of the process and the sludge management.

Słowa kluczowe:

bentonit, montmorylonit, technologia ścieków,
oczyszczanie ścieków przemysłowych

Keywords:

bentonite, montmorillonite, wastewater technology,
industrial wastewater treatment