

## UNIESZKODLIWIANIE ŚCIEKÓW Z MOKREGO ODPYLANIA PIROMETALURGICZNYCH GAZÓW ODLIOTOWYCH Z HUT MIEDZI

Ścieki z mokrego odpylania pirometalurgicznych gazów odlotowych z hut miedzi poddano biologicznemu oczyszczaniu, chemicznemu utlenianiu (ozonem, podchlorynem sodowym, perhydrolem), sorpcji na węglu aktywnym i ekstrakcji benzenem. Okazało się, że tylko 40 do 50% zanieczyszczeń organicznych można usunąć w każdym z wymienionych procesów. W tej sytuacji podjęto próby spalania ścieków. Wypadły one pomyślnie. Za najbardziej przydatne w praktyce uznano wykorzystanie ścieków jako spoiwa w procesie brykietowania mialu węglowego i spalanie otrzymanego produktu w piecach hutniczych.

### Charakterystyka ścieków

Podczas wytapiania rudy w piecach szybowych w hutach miedzi wydzielają się pyły oraz gazy zawierające CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, NH<sub>3</sub>, węglowodory aromatyczne oraz nasycone i nienasycone alifatycznie z 1 do 6 atomami węgla w cząsteczce. Pyły i gazy odlotowe poddaje się mokremu odpylaniu w celu zmniejszenia emisji szkodliwych związków chemicznych do atmosfery. Produktem tego procesu są ścieki i osady. Pierwsze z nich zawierają duże ilości zanieczyszczeń organicznych, z których większość stanowią węglowodory aromatyczne jednopięścieniowe, w tym głównie fenole, aminy i amidy. W mniejszych ilościach występują ketony aromatyczne i aromatyczno-alifatyczne, węglowodory alifatyczne oraz etery mieszane. W wyniku sorpcji lotnych związków siarki (H<sub>2</sub>S, COS, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>) w wodzie i wtórnych reakcji zachodzących w fazie ciekłej z udziałem tych związków powstają siarczki, siarczyny i siarczany. Należą one do podstawowych nieorganicznych składników ścieków obok chlorków, rodanków, soli amonowych oraz soli metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Znacznie mniej jest metali ciężkich (Zn, Pb, Cu), cyjanków i fosforanów.

Szczegółowe dane o składzie chemicznym ścieków przedstawiono w tabeli 1. „Ścieki 2” bardziej stężone od „ścieków 1” wydzielają się w tym samym zakładzie przemysłowym, lecz po usprawnieniu procesu mokrego odpylania. W ciągu doby odprowadzano z obiegu wody około 50 do 100 m<sup>3</sup> tych ścieków.

**Tabela 1**  
**SKŁAD CHEMICZNY ŚCIEKÓW Z MOKREGO ODPYLANIA GAZÓW ODLIOTOWYCH Z HUT MIEDZI**

| Oznaczenie                 | jednostka                                      | "ścieki 1" | "ścieki 2" |
|----------------------------|--|------------|------------|
| Odczyn                     | pH   | 4,7        | 4,4        |
| Utlenialność               | g/m <sup>3</sup> O <sub>2</sub>                | 4625       | 13 800     |
| BZT <sub>5</sub>           | g/m <sup>3</sup> O <sub>2</sub>                | 4100       | 12 840     |
| ChZT                       | g/m <sup>3</sup> O <sub>2</sub>                | 6050       | 38 200     |
| CWO                        | g/m <sup>3</sup> C                             | -          | 9 800      |
| Fenole lotne               | g/m <sup>3</sup>                               | 464        | 480        |
| Fenole ogólne              | g/m <sup>3</sup>                               | -          | 800        |
| Siarczki                   | g/m <sup>3</sup> S <sup>-2</sup>               | 92         | 450        |
| Siarczyny                  | g/m <sup>3</sup> SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> | 282        | 850        |
| Siarczany                  | g/m <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> | 1951       | 16 200     |
| Rodanki                    | g/m <sup>3</sup> SCN <sup>-</sup>              | 380        | -          |
| Chlorki                    | g/m <sup>3</sup> Cl <sup>-</sup>               | 2430       | 5 600      |
| Fosforany                  | g/m <sup>3</sup> PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> | 15,6       | 19,3       |
| Cyjanki                    | g/m <sup>3</sup> CN <sup>-</sup>               | 3,7        | 8,6        |
| Wapń                       | g/m <sup>3</sup> Ca                            | 500        | 720        |
| Magnez                     | g/m <sup>3</sup> Mg                            | 200        | 350        |
| Sód                        | g/m <sup>3</sup> Na                            | 890        | -          |
| Potas                      | g/m <sup>3</sup> K                             | 540        | -          |
| Żelazo                     | g/m <sup>3</sup> Fe                            | 109        | 128        |
| Miedź                      | g/m <sup>3</sup> Cu                            | 1,7        | 15,0       |
| Ołów                       | g/m <sup>3</sup> Pb                            | 1,2        | 8,0        |
| Cynk                       | g/m <sup>3</sup> Zn                            | 6,8        | 18,2       |
| Azot amonowy               | g/m <sup>3</sup> N                             | 203        | 1 750      |
| Azot azotanowy i azotynowy | g/m <sup>3</sup> N                             | 0          | 74         |
| Sucha pozostałość          | g/m <sup>3</sup>                               | 14280      | 95 357     |
| Straty przy prażeniu       | g/m <sup>3</sup>                               | 6360       | 45 765     |

Duża ilość zanieczyszczeń, w tym również związków toksycznych i szkodliwie oddziaływujących na mikroorganizmy (węglowodory, metale ciężkie, siarczki, siarczyny, rodanki, cyjanki), stwarza konieczność oczyszczania ścieków przed zawróceniem ich do obiegu lub odprowadzeniem do naturalnego odbiornika wodnego. Dotychczasowe badania wykazały, że metody fizyczne i fizyczno-chemiczne oparte na alkalizacji, sorpcji, napowietrzaniu i ekstrakcji nie nadają się do praktycznego zastosowania [1]. Ekstrakcja ścieków benzenem obniżyła ChZT tylko o 40%. Odzysk związków organicznych w tym procesie był nieopłacalny. Podczas napowietrzania ścieków

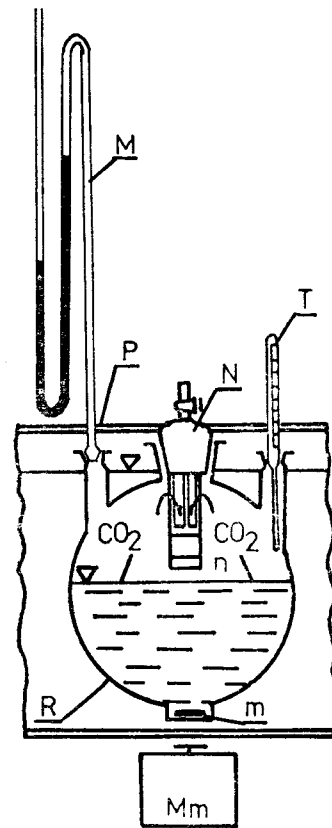
nie zmieniała się zawartość zanieczyszczeń organicznych, a zachodziło tylko intensywne utlenianie siarczków do siarczynów oraz powolne utlenianie siarczynów do siarczanów. Ostatni proces przebiegał znacznie szybciej w obecności katalizatorów (ferrosa, Co-Mo). Ścieki po alkalinizacji zasadą sodową lub wapniową do odczynu 9 pH zawierały mniej niż 1 g/m<sup>3</sup> jonów metali ciężkich (Fe, Pb, Zn, Cu). Alkalinizacja ścieków nie wpłynęła jednak zasadniczo na stężenie związków organicznych. Sorpcja na węglu aktywnym (Carbopol Z-4) zapewniała wprawdzie 60% ubytek CWO, lecz dopiero przy dawce 10 kg/m<sup>3</sup> węgla aktywnego. Zużyty węgiel nie nadawał się praktycznie do regeneracji.

Celem dalszych badań było określenie przydatności metod opartych na chemicznym utlenieniu (ozonem, podchlorynem sodowym, perhydrolem) oraz biologicznym oczyszczaniu (osadem czynnym). W ostateczności, kiedy wymienione metody okazały się nieskuteczne lub zastosowanie ich z innych względów będzie niemożliwe, przewidziano badania procesu spalania ścieków. Ten kosztowny proces wymagający dużego zużycia energii wykorzystuje się w praktyce tylko w szczególnych przypadkach, ekonomicznie uzasadnionych.

### Biologiczne oczyszczanie ścieków

W celu określenia podatności ścieków na biologiczne oczyszczanie poddano je długotrwałemu napowietrzaniu z nieadaptowanym osadem czynnym i oznaczono zużycie tlenu (ZT), ilość wydzielonego CO<sub>2</sub> oraz zmiany w składzie chemicznym ścieków z upływem czasu. Do badań zastosowano „ścieki 1” i „ścieki 2” zalkalizowane zasadą sodową do odczynu 9 pH oraz osad czynny hodowany na ściekach miejskich. Stężenie osadu wynosiło około 1 kg<sub>smo</sub>/m<sup>3</sup>. Proces przeprowadzono w warunkach statycznych, w respirometrze przedstawionym na rys. 1 [2].

Biologiczne oczyszczanie „ścieków 1” przebiegało selektywnie w stosunku do określonych związków chemicznych (rys. 2). Początkowo zachodziła adaptacja osadu czynnego. Proces ten charakteryzował nieznaczny ubytek ChZT oraz niewielkie zużycie tlenu. Powstały one w wyniku biodegradacji związków łatwo przyswajalnych przez drobnoustroje. Po zaadaptowaniu się osadu czynnego nastąpiło przyspieszenie procesu oczyszczania ścieków. Wzrosła szybkość ubytku ChZT i zużycia tlenu oraz zainicjowany został ubytek fenoli, ich pochodnych oraz innych związków bardziej opornych na biochemiczny rozkład. W kolejnej fazie procesu, zapoczątkowanej po rozkładzie większości fenoli, zachodziły reakcje z udziałem nieorganicznych związków siarki, których produktem był kwas siarkowy. Jego wydzielanie w ściekach oczyszczanych wpłynęło na wzrost stężenia jonów siarczanowych oraz na spadek zasadowości. Przyrost siarczanów (924 g/m<sup>3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) był w przybliżeniu równoważny ubytkowi siarczków, siarczynów i rodanków (893 g/m<sup>3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). W końcowej fazie procesu zmniejszyła się szybkość zużycia tlenu oraz



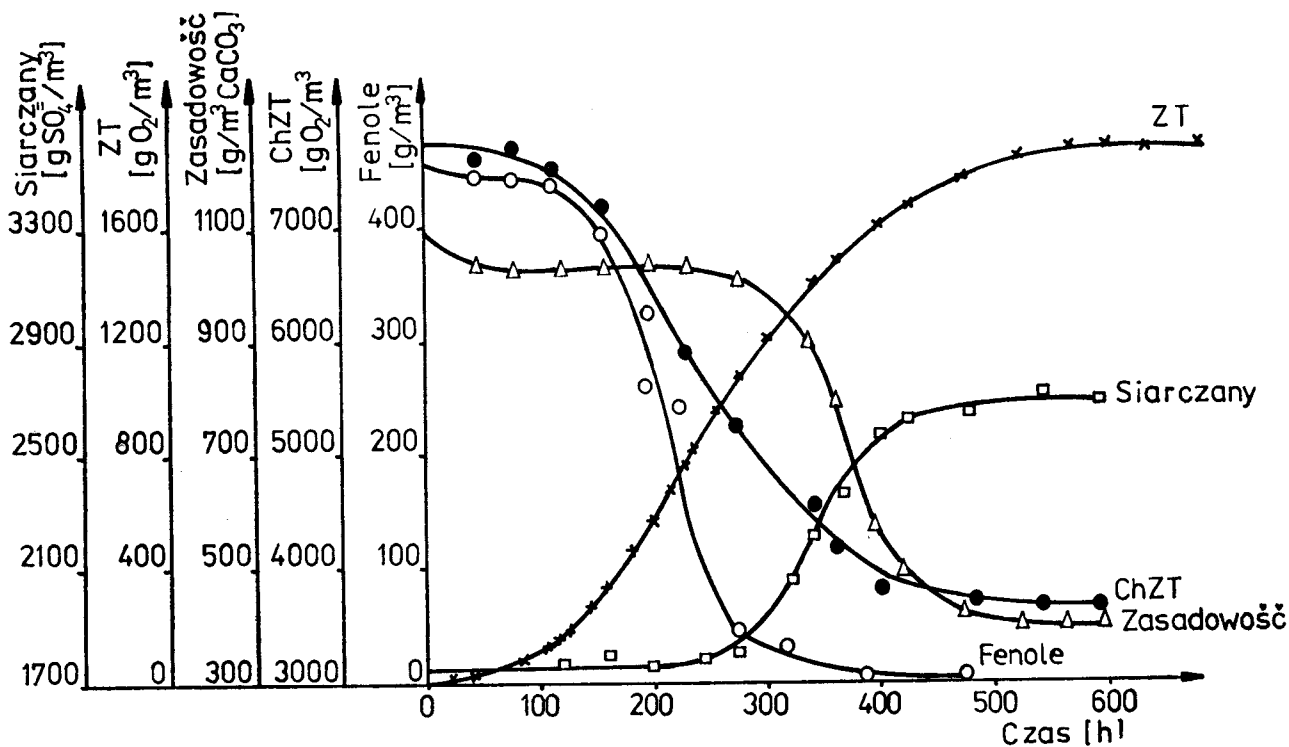
Rys. 1. Respirometr, M — manometr, T — termometr, R — reaktor, N — nasadka z zaworem, n — naczynie z roztworem KOH, m — mieszalnik magnetyczny, Mm — mieszadło magnetyczne, P — zbiornik z wodą.

zahamowany został ubytek ChZT. Większość związków przyswajalnych przez drobnoustroje uległa biodegradacji. Potwierdził to również wysoki, prawie całkowity ubytek BZT<sub>5</sub>. W ściekach oczyszczonych pozostały jeszcze substancje odporne na biodegradację. Stanowiły one aż 50% zanieczyszczeń ścieków oznaczonych jako ChZT.

Bardziej szczegółowe badania [3] wykazały, że:

- „ścieki 1” oddziaływały szkodliwie na nieadaptowane mikroorganizmy i utrudniały adaptację osadu czynnego oraz biodegradację związków łatwo przyswajalnych przez drobnoustroje,
- ścieki wpływały zabójczo na Nitrosomonas i Nitrobackter,
- fenole hamowały biochemiczny rozkład rodanków oraz utlenianie siarczynów.

W „ściekach 2” bardziej stężonych od „ścieków 1”, nastąpiło całkowite zahamowanie procesów biochemicznych. Oddziaływanie związków toksycznych było zabójcze dla większości drobnoustrojów. Stwierdzono wprawdzie nieznaczne zużycie tlenu oraz mały ubytek ChZT (12%) i utlenialności (13%), lecz powstały one przede wszystkim w wyniku procesów chemicznych oraz sorpcji zanieczyszczeń na kłaczkach osadu czynnego. Biologiczne oczyszczanie „ścieków 2” przebiegało dopiero po rozcieńczeniu ich ściekami miejskimi w stosunku obj. 1:4. W warun-



Rys. 2. Biologiczne oczyszczanie ścieków.

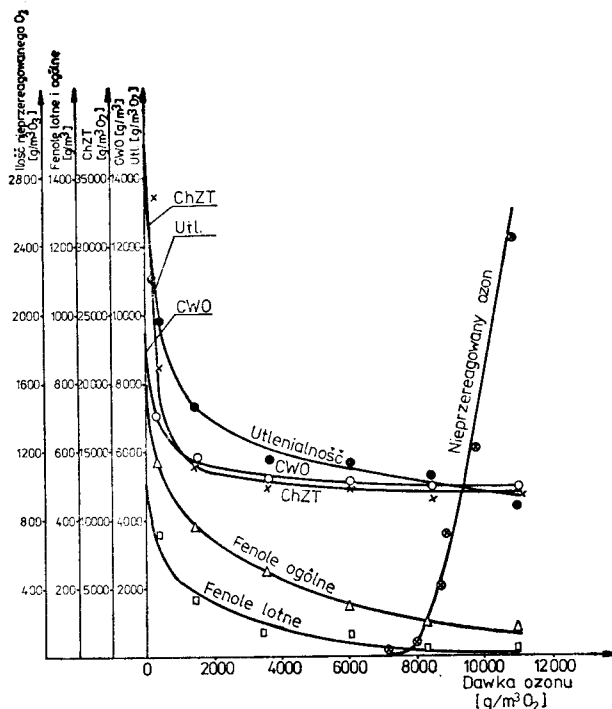
kach tych uległo biodegradacji tylko około 40% zanieczyszczeń ścieków oznaczonych jako ChZT. Ich biochemiczny rozkład zachodził w sposób podobny jak w „ściekach 1”. Pozostałe związki były odporne na biodegradację.

Ścieki z mokrego odpylenia charakteryzują się małą podatnością na biologiczne oczyszczanie. Związki toksyczne oraz szkodliwie oddziaływujące na mikroorganizmy utrudniają ten proces, a substancje odporne na biochemiczny rozkład ograniczają ubytek zanieczyszczeń do 40–50% ChZT. W celu lepszego oczyszczenia ścieków, konieczne jest stosowanie innych, bardziej skutecznych metod.

### Utlenianie ścieków

Substancje wykazujące właściwości utleniające, takie jak ozon, podchloryn sodowy lub nadtlenek wodoru, mogą zostać wykorzystane w procesie oczyszczania ścieków z mokrego odpylenia pod warunkiem, że utlenią większość zanieczyszczeń organicznych do dwutlenku węgla i innych produktów nieorganicznych. W przeciwnym razie nie otrzyma się pozytywnych wyników.

Zbadano ozonowanie i chlorowanie ścieków oraz ich utlenianie perhydrolem. Pierwszy z procesów polegał na przepuszczaniu mieszaniny powietrza i ozonu przez surowe „ścieki 2” oraz „ścieki 2” zalkalizowane zasadą sodową do odczynu 10 pH i oznaczeniu ilości przereagowane-



Rys. 3. Wpływ dawki ozonu na zmiany w składzie chemicznym ścieków.

go i nieprereagowanego ozonu, ChZT, utlenialności, CWO, fenoli i odczynu.

Wpływ dawki  $O_3$  na zmiany w składzie chemicznym ścieków o odczynie alkalicznym przedstawiono na rys. 3. Pod wpływem ozonu niektóre

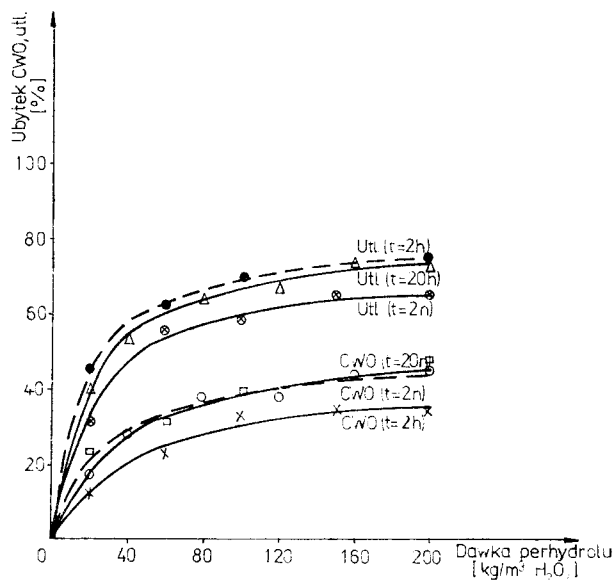
związki organiczne utleniały się do produktów organicznych, a inne rozkładały się z wydzielaniem dwutlenku węgla. Ostatni proces zachodził aktywnie aż do chwili zużycia około  $2 \text{ kg/m}^3 \text{ O}_3$ . Osiągnięto wtedy ubytek CWO—45%, ChZT—65% i utlenialności — 50%. Dalsze ozonowanie wpłynęło już istotnie na ogólną zawartość związków organicznych. Ubytki CWO, ChZT i utlenialności zostały prawie całkowicie zahamowane. W ściekach zachodził już tylko rozkład pozostałych związków organicznych, w tym fenoli, do dobrze zdysocjowanych kwasów organicznych (spadek odczynu ścieków z 10 do 2,6 pH) oraz innych produktów organicznych. Proces ten zakończył się dopiero po wprowadzeniu co najmniej  $8 \text{ kg/m}^3 \text{ O}_3$  do ścieków. Nastąpiło wtedy zahamowanie spadku odczynu ścieków, a w gazach opuszczających reaktor pojawił się nieprzereagowany ozon, którego ilość bardzo szybko się zwiększała ze wzrostem dawki ozonu. Większość zanieczyszczeń ścieków uległa utlenieniu do produktów końcowych. W ściekach pozostały związki odporne na działanie ozonu. Stanowiły one około 55% CWO i 35% ChZT ścieków surowych.

W wyniku ozonowania ścieków kwaśnych usunięto jeszcze mniejszą ilość związków organicznych. Utlenialność obniżyła się o 45%, CWO o 40%, a ChZT o 55%. W celu otrzymania tak oczyszczonych ścieków zużyto około  $2 \text{ kg/m}^3 \text{ O}_3$ . Dalsze ozonowanie ścieków charakteryzował rozkład zanieczyszczeń organicznych do kwasów organicznych (spadek odczynu ścieków z 4,4 do 1,6 pH) i innych produktów organicznych. Proces ten nie wpływał już na ChZT, utlenialność i CWO.

Oczyszczanie ścieków podchlorynem sodowym wymagało zużycia około  $10 \text{ kg/m}^3 \text{ Cl}_2$ . W wyniku utleniania ubyło tylko 40% związków organicznych, oznaczanych jako CWO. Pozostałe reagowały z podchlorynem z wydzielaniem trwałych produktów organicznych, w tym również chlorowcopochodnych organicznych. Zużycie dużych ilości podchlorynu w procesie spowodowało niepożądany wzrost zasolenia ścieków.

Utlenianie ścieków perhydrolem ( $30\%$ -owym roztworem nadtlenku wodoru) zachodziło bardzo opornie. Po wprowadzeniu 10, 100 i  $200 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$  do surowych „ścieków 2” ubyło zaledwie 13, 30 i 35% CWO oraz 35, 60 i 65% utlenialności i to dopiero po upływie 2 godz. (rys. 4). Wydajność reakcji zwiększyła się nieznacznie, tj. o około 10%, po wstępnym zalkalizowaniu ścieków do odczynu 9 pH lub po przedłużeniu czasu reakcji do 20 godz.

Intensywne utlenianie ścieków ozonem, podchlorynem sodowym lub perhydrolem nie zapewnia warunków sprzyjających całkowitemu rozkładowi niektórych związków organicznych. Aż 55 do 60% CWO pozostaje w ściekach po ozonowaniu, 60% — po chlorowaniu i 55 do 65% — po utlenianiu nadtlenkiem wodoru. Są to ilości zbyt duże, aby ścieki chemicznie utlenione można było uznać za co najmniej dostatecznie oczyszczone.



Rys. 4 Wpływ dawki perhydroflu oraz czasu reakcji na ubytek CWO i utlenialności w ściekach o odczynie 4,4 pH (—) oraz 9 pH (- - -).

## Spalanie ścieków

Żaden z dotychczas badanych procesów nie dał zadowalających wyników. Wobec tego podjęto próby spalania ścieków. Oczekiwano, że proces ten zapewni całkowity rozkład termiczny zanieczyszczeń organicznych do produktów nieorganicznych i pomimo wysokich kosztów związanych z dużym zużyciem energii będzie mógł konkurować z innymi.

Spalaniu poddano stężone ścieki z mokrego odpylania („ścieki 2”). Przepuszczano je z powietrzem przez granulowany katalizator umieszczony w rurowym reaktorze kwarcowym, który ogrzewano w piecu. Gazy opuszczające reaktor schładzano. Skondensowane produkty zbierano w odbieralniku, a pozostałe absorbowano w płuczkach. Proces przeprowadzano w 673 do 973 K i w obecności tlenu miedziowego, niklowego, żelazowego oraz kobaltowo-molibdenowego. Ich producentem były Zakłady Chemiczne „Oświęcim”. W celu porównania wpływu temperatury i katalizatora na wydajność procesu stosowano zawsze to samo natężenie przepływu ścieków i powietrza przez reaktor. Wynosiły one odpowiednio  $0,1 \text{ dm}^3/\text{h}$  i  $4 \text{ dm}^3/\text{h}$ .

Spalanie zanieczyszczeń organicznych ścieków do końcowych produktów procesu, tj. do bezwodników kwasów nieorganicznych ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) oraz  $\text{HCl}$  i  $\text{H}_2\text{O}$  zachodziło w temp.  $\geq 873 \text{ K}$  (tabela 2). Ilość dwutlenku węgla wydzielonego w tych warunkach była równoważna zawartości CWO w ściekach surowych. W 673 do 873 K powstało już mniej  $\text{CO}_2$ , a w gazach opuszczających reaktor pojawiły się produkty pirolizy. Stanowiły one 40 do 50% CWO w ściekach surowych w 673 K oraz 25 do 35% w temp. o 100 deg. wyższej.

SPALANIE ŚCIEKÓW W OBECNOŚCI KATALIZATORÓW

| Rodzaj katalizatora             | Temp.<br>K | Il. zw.org. spal. do prod. końc. |       | Ilość zw.org. spal. do prod. pirolizy |      | Skład chemiczny kondensatu       |                                  |                                  |                    |        |
|---------------------------------|------------|----------------------------------|-------|---------------------------------------|------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|--------|
|                                 |            | g/m <sup>3</sup> C               | %     | g/m <sup>3</sup> C                    | %    | chlorki                          | siarczany                        | azotany                          | CWO                | odczyn |
|                                 |            |                                  |       |                                       |      | g/m <sup>3</sup> Cl <sup>-</sup> | g/m <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> | g/m <sup>3</sup> NO <sub>3</sub> | g/m <sup>3</sup> C | pH     |
| kobalto-<br>wo-molib-<br>denowy | 673        | 4942                             | 50,4  | 4858                                  | 49,6 | 620                              | 720                              | 730                              | 2330               | 2,6    |
|                                 | 773        | 7050                             | 71,9  | 2750                                  | 28,1 | 790                              | 2120                             | 1580                             | 1820               | 2,3    |
|                                 | 873        | 9776                             | 100,0 | 0                                     | 0    | 1580                             | 5400                             | 1340                             | 0                  | 1,6    |
|                                 | 973        | 9810                             | 100,0 | 0                                     | 0    | -                                | -                                | -                                | 0                  | 1,4    |
| żelazo-<br>zowy                 | 673        | 5863                             | 59,8  | 3937                                  | 40,2 | 840                              | 980                              | 990                              | 1020               | 2,6    |
|                                 | 773        | 7173                             | 73,2  | 2627                                  | 26,8 | 1120                             | 1330                             | 1011                             | 520                | 2,1    |
|                                 | 873        | 9883                             | 100,0 | 0                                     | 0    | 1420                             | 4210                             | 1380                             | 0                  | 1,7    |
|                                 | 973        | 9790                             | 100,0 | 0                                     | 0    | 2230                             | -                                | 1578                             | 0                  | 1,2    |
| mie-<br>dziowy                  | 673        | 6043                             | 61,6  | 3757                                  | 38,3 | 684                              | 1130                             | 975                              | 1160               | 2,1    |
|                                 | 773        | 6777                             | 69,1  | 3023                                  | 30,8 | 742                              | 1380                             | 1083                             | 672                | 1,8    |
|                                 | 873        | 9876                             | 100,0 | 0                                     | 0    | 1980                             | 4511                             | 1518                             | 0                  | 1,4    |
|                                 | 973        | 9860                             | 100,0 | 0                                     | 0    | 1710                             | 5321                             | 112                              | 0                  | 1,3    |
| niklo-<br>wy                    | 673        | 5215                             | 53,2  | 4585                                  | 46,8 | 680                              | 911                              | 706                              | 1510               | 2,6    |
|                                 | 773        | 6321                             | 64,5  | 3479                                  | 35,5 | -                                | 2080                             | 911                              | 982                | 1,7    |
|                                 | 873        | 9812                             | 100,0 | 0                                     | 0    | 1530                             | 3421                             | -                                | 0                  | 1,4    |
|                                 | 973        | 9885                             | 100,0 | 0                                     | 0    | 1780                             | 4812                             | 1230                             | 0                  | 1,1    |

CWO ścieków surowych - 9 800 g/m<sup>3</sup>

Po schłodzeniu gazowych produktów nastąpiło rozpuszczanie się bezwodników silnych kwasów mineralnych (SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub>) oraz chlorowodoru w wodzie. Otrzymano wodny roztwór H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl i HNO<sub>3</sub>. Ich stężenie w kondensacie zwiększało się ze wzrostem temperatury spalania. W 673 K było ono równoważne 700 do 1100 g/m<sup>3</sup> SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, 600 do 850 g/m<sup>3</sup> Cl<sup>-</sup>, 700 do 1000 g/m<sup>3</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> oraz 2,1 do 2,6 pH. W temp. o 200 deg. wyższej odpowiadało ono już 3400 do 5400 g/m<sup>3</sup> SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, 1500 do 2000 g/m<sup>3</sup> Cl<sup>-</sup>, 1300 do 1500 g/m<sup>3</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> oraz 1,4 do 1,7 pH. Kondensat zawierał nie tylko kwasy mineralne, ale również ciekłe związki organiczne (produkty pirolizy) pod warunkiem, że spalanie zachodziło w temp. < 873 K. W 673 K było ich 10 do 20% w stosunku do CWO w ściekach surowych, a w temp. o 100 deg. wyższej o około 5% mniej.

Bezwodniki słabych kwasów mineralnych (CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub>) nie uległy kondensacji. Pozostały one w gazowych produktach procesu obok lotnych związków organicznych. Ostatnie stanowiły 15 do 20% CWO w ściekach surowych w 673 K oraz 10 do 15% w 773 K.

Tlenki żelaza, niklu, molibdenu i miedzi katalizowały proces. W ich obecności zachodziło spalanie związków organicznych do końcowych produktów procesu już w 873 K. W procesie bez udziału katalizatora wydzielaly się produkty pirolizy nawet w temp. > 873 K, a w 1173 K powstało jeszcze około 20% produktów organicznych w stosunku do zawartości CWO w ściekach surowych.

Długotrwałe spalanie ścieków wpływało niekorzystnie na aktywność katalizatorów. Z upływem czasu zwiększała się ilość związków organicznych w produktach spalania. Zjawisko to nastąpiło w wyniku zużycia katalizatora. Zużyty katalizator regenerowano przez ogrzewanie go w temp. 873—1173 K po uprzednim zamknięciu dopływu ścieków do reaktora.

Z dotychczas zbadanych metod najwyżej należy ocenić spalanie. W przeciwieństwie do chemicznego utleniania, biologicznego oczyszczania oraz sorpcji i ekstrakcji, zapewnia ono całkowite usunięcie zanieczyszczeń organicznych. Duża skuteczność tego procesu stwarza możliwość jego zastosowania nawet pomimo wysokich kosztów. Technologia spalania ścieków powinna uwzględnić sposób oczyszczania gazów odlotowych z bezwodników kwasowych. Dogodnym rozwiązaniem tego problemu będzie zraszanie gazów odlotowych wodą amoniakalną w kolumnach sorpcyjnych. W rezultacie otrzyma się roztwór soli amonowych, który może zostać wykorzystany w rolnictwie jako ciekły nawóz azotowy.

Spalanie ścieków można z powodzeniem przeprowadzić po uprzednim ich zagęszczeniu. Potwierdziły to próby wykonane w skali technicznej. Ścieki o składzie chemicznym zbliżonym do „ścieków 2” zateżano w wyparce z palnikami zanurzonymi do 1/4 obj., po czym mieszano je z ługami posulfitowymi, które dotychczas stosowano w hutach miedzi do brykietowania paliwa stałego. Stwierdzono, że produkt otrzymany po zmieszaniu 3 obj. ługów posulfitowych z 1 obj. zagęszczonych ścieków posiadał w przybliżeniu tę samą gęstość i lepkość oraz te same zdolności spajające w stosunku do miazgu węglowego, jakie wykazują ługi posulfitowe. Miał węglowy zwilżony tak sporządzoną mieszaniną ścieków brykietowano w prasach hydraulicznych. Brykiety spalano w piecach hutniczych. Wraz z nimi spalały się również zanieczyszczenia organiczne ścieków.

Zagęszczanie ścieków w wyparce wymaga dużego zużycia gazu. W celu jego zmniejszenia przewidziano ograniczenie ilości ścieków z kilkuset do 50—100 m<sup>3</sup> w ciągu doby przez usprawnienie procesu mokrego odpylania. Osiągnięto je w wyniku zmniejszenia ilości świeżej wody na regenerację jej obiegu w układzie mokre-

go odpylania oraz zwiększenia cyrkulacji wody znajdującej się w obiegu. W ten sposób obniżono kilkakrotnie ilość ścieków, lecz równocześnie zwiększono znacznie ich stężenie (tabela 1). Mniejsze zużycie gazu będzie również wówczas, kiedy gorącą parą wodną opuszczającą wyparkę wykorzysta się do wstępnego ogrzewania ścieków dopływających do wyparki. Wodę wydzieloną z pary wodnej można zastosować do mokrego odpylania.

Pozytywne wyniki badań oraz względy praktyczne przemawiają za wdrożeniem omawianego procesu w hutach miedzi.

## Wnioski

1. Duża ilość zanieczyszczeń w ściekach z mokrego odpylania pirometalurgicznych gazów odlotowych z hut miedzi oraz toksyczne właściwości tych ścieków stwarzają konieczność opracowania i wdrożenia skutecznej metody ich unieszkodliwiania.

2. W wyniku ekstrakcji ścieków benzenem można osiągnąć tylko 40% ubytek ChZT. Odzysk związków organicznych w tym procesie jest nieopłacalny.

3. Węgiel aktywny (Carbopol Z-4) sorbuje około 60% zanieczyszczeń ścieków oznaczanych jako CWO, jeśli jednak dawki jego nie są mniejsze od 10 kg/m<sup>3</sup>. Zużyty węgiel nie nadaje się praktycznie do regeneracji.

4. Ścieki charakteryzują się małą podatnością na biologiczne oczyszczanie. Związki toksyczne oraz szkodliwie oddziałujące na mikroorganizmy utrudniają ten proces, a substancje odporne na biochemiczny rozkład ograniczają ubytek zanieczyszczeń do 40—50% ChZT. Biodegrada-

cja zachodzi dopiero po wstępnym zalkalizowaniu i rozcieńczeniu ścieków.

5. Chemiczne utlenianie ścieków ozonem, podchlorynem sodowym lub perhydrolem może zmniejszyć CWO o 40—50% pod warunkiem, że zużyje się aż 2 kg/m<sup>3</sup> O<sub>3</sub>, 10 kg/m<sup>3</sup> Cl lub 100 do 200 kg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

6. Spalanie ścieków w obecności katalizatora i w temp. 873 K zapewnia usunięcie wszystkich zanieczyszczeń organicznych, tj. o 40 do 70% więcej w stosunku do biologicznego oczyszczania chemicznego utleniania, sorpcji i ekstrakcji. Duża skuteczność tego procesu stwarza realną możliwość jego praktycznego zastosowania. Gazy produkty procesu nadają się do wytwarzania ciekłego nawozu azotowego.

7. Ścieki można spalać wraz z węglem w piecach hutniczych. W tym celu należy najpierw je zagęścić w wyparce do 1/4 obj., a otrzymany produkt wykorzystać do brykietowania miazgi węglowej w prasach hydraulicznych. Szereg praktycznych zalet tego procesu przemawia za jego wdrożeniem w hutach miedzi.

## LITERATURA

1. A. L. KOWAL, E. UNGER, Ł. RUDNICKA: Odfe-nolowanie wód z układów mokrego odpylania gazów z pieców szybowych hut miedzi. Raporty I-15 Politechniki Wrocławskiej nr 76/74 (1974) oraz nr 97/74 (1974) — prace niepublikowane.
2. E. GOMÓŁKA: Zastosowanie resperometru do badania biodegradacji detergentów: Pr. nauk. Inst. Inż. Sanit. PWr., 11, 135 (1971).
3. A. L. KOWAL, A. LISOWSKI: Sukcesywność biochemicznych procesów utleniania zanieczyszczeń ścieków z mokrego odpylania gazów hutniczych. Materiały X Konferencji Nauk.-Techn. w Jeleniej Górze, maj 1979 r.