

ZASTOSOWANIE DWUSTOPNIOWEGO STRĄCANIA DO USUWANIA METALI CIĘŻKICH Z KWAŚNYCH ŚCIEKÓW Z HUT MIEDZI

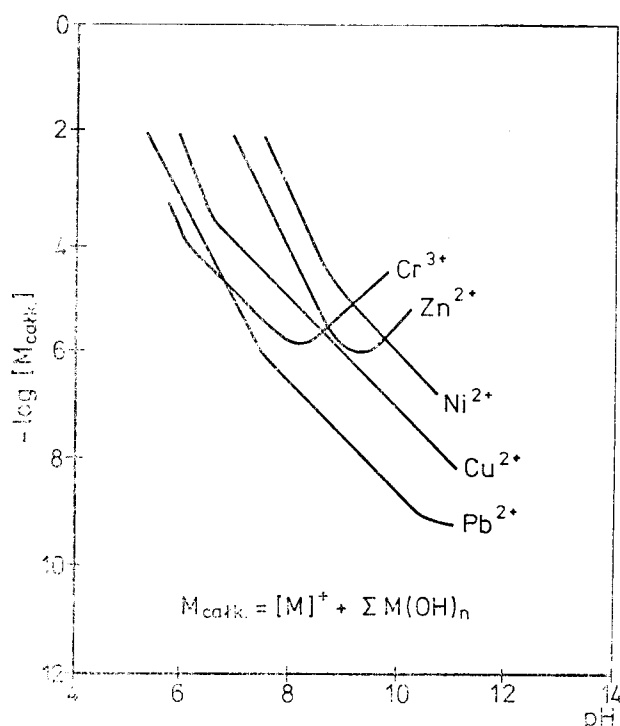
Toksyczność metali ciężkich, występujących nawet w śladowych ilościach, jest znana od wielu lat. Niektóre metale, nietoksyczne w naturalnym środowisku wodnym lub glebowym, mogą tworzyć kompleksy metaloorganiczne — dające w wyniku końcowym produkty silnie trujące [5]. Z tych też powodów aktualnie wszystkie kraje rozwinięte dążą do maksymalnego ograniczenia odprowadzania metali ciężkich do wód, gleb czy atmosfery [2, 8, 9].

Ogólną zasadą ochrony środowiska przed skutkami zanieczyszczeń metalami ciężkimi jest ich całkowite zatrzymanie u źródła wytwarzania. Praktycznie nie zawsze można to osiągnąć, ponieważ koszty ciągle jeszcze decydują o wyborze rozwiązań technicznych. Wobec tego należy dążyć do stosowania najbardziej efektywnych, ekonomicznie uzasadnionych i sprawdzonych technologii oczyszczania [2, 3, 5].

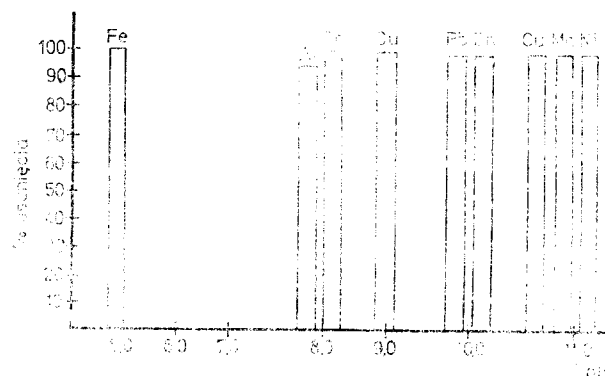
W warunkach polskich najważniejszym źródłem zanieczyszczenia metalami ciężkimi są zakłady przemysłu metali kolorowych, a szczególnie huty miedzi, odprowadzające znaczne ilości ścieków kwaśnych o dużej zmienności stężeń tych zanieczyszczeń [3, 4, 6]. Do oczyszczania tych ścieków najczęściej stosuje się neutralizację i strącanie metali w postaci wodorotlenków, tworzących kompleksy z innymi jonami. Teoretycznie rozpuszczalność związków metali jest złożoną funkcją odczynu pH przy czym rozpuszczalność metali amfoterycznych przyjmuje te same wielkości zarówno przy niskich jak i przy wysokich wartościach pH (rys. 1).

Optymalne wartości pH strącania poszczególnych metali nie pokrywają się ze sobą i z tego powodu najlepszemu efektowi sumarycznego strącania metali nie odpowiada najefektywniejsze usuwanie każdego z nich. Na rys. 2 pokazano — funkcji pH — optymalne wyniki usuwania poszczególnych metali strącanych wapnem. Zależność ta została wykorzystana do selektywnego usuwania metali z kwaśnych ścieków przemysłowych, powstających w procesach technologicznych hut miedzi.

Technicznie proces prowadzi się w kolejnych, następujących po sobie, cyklach strącania i sedymentacji.



Rys. 1. Rozpuszczalność czystych wodorotlenków w funkcji pH [5].



Rys. 2. Optymalne wartości pH do strącania wapnem poszczególnych metali [5].

Metoda badań

Wstępnym etapem prowadzonych badań było ustalenie reprezentatywnego składu prób ścieków z wybranego zakładu przemysłowego. W tym celu pobierano losowo próbki ścieków surowych, analizowano je, a uzyskane dane interpretowano statystycznie przyjmując następujące cechy [1]:

- średnie stężenie danego wskaźnika wyrażone zależnością:

$$\bar{x} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n X_i \quad (1)$$

w której:

- X_i — pomierzone wartości stężeń
- $\bar{x}$ — średnia wartość zbioru
- n — liczba dyskretnych obserwacji (wyników pomiarów);

- wariancję stężeń S :

$$S = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{x})^2 \quad (2)$$

- odchyleniem standardowym

$$\delta = \sqrt{S} \quad (3)$$

- współczynnik zmienności prób V :

$$V = \frac{\delta}{\bar{x}} \quad (4)$$

Jako miarodajne stężenie poszczególnych zanieczyszczeń przyjęto wartości, które utrzymywały się w granicach $x \pm \delta$, natomiast współczynniki zmienności stanowiły miarę niejednorodności stężeń (tab. 1) oraz podstawę do porównania ze sobą różnych wskaźników. Statystyczną interpretację wyników analiz zastosowano również do określania reprezentatywności składu próbek ścieków pobranych do doświadczeń.

Badania prowadzono w warunkach laboratoryjnych, stosując dwustopniowe strącenie:

— W pierwszym stopniu usuwano siarczany i żelazo, wprowadzając jako reagenty węglan wapnia lub wapno hydratyzowane. Doświadczenia wykonywano na 1 dm³ próbkach, chemikalia dawkowano „na sucho”, stosując ciągle mieszanie i stałą kontrolę odczynu. Po osiągnięciu pH ~ 5 ten etap doświadczenia kończono, pozostawiając próbki do sklarowania.

— Drugi etap badań miał za zadanie usunięcie metali ciężkich z poddanych uprzednio pierwszemu stopniowi strącania ścieków. W tym celu do zdekantowanych ścieków dodawano węglan sodu lub amoniak w ilościach pozwalających na utrzymanie odczynu w granicach pH ~ 9. Laboratoryjnie doświadczenie drugiego etapu miało przebieg analogicznych do etapu pierwszego.

Tabela 1

Charakterystyka składu surowych ścieków przemysłowych.

Lp.	Wskaźnik	Jednostka	Stężenie mg/dm ³				współczynnik zmienności
			min.	maks.	średn.	odchylenie standardowe	
1.	Odczyn	pH	0,0	2,55	1,22	1,18	0,96
2.	Siarczany	mg SO ₄ /dm ³	2537	53466	16206	5223	0,32
3.	Miedź	mg Cu/dm ³	4,65	54,0	37,7	36,7	0,97
4.	Cynk	mg Zn/dm ³	5,8	150,0	53,37	48,0	0,90
5.	Ołów	mg Pb/dm ³	2,7	5,15	4,1	0,8	0,19
6.	Nikiel	mg Ni/dm ³	17,0	415,0	139,7	124,2	0,89
7.	Żelazo	mg Fe/dm ³	31,0	130,0	72,8	40,4	0,55

Wyniki badań

Badania składu surowych ścieków wykazały, że zarówno sumaryczne ilości metali ciężkich jak i poszczególne pierwiastki występują w dużym zróżnicowaniu (tab. 1) a zatem oczyszczanie tej grupy ścieków wymaga wstępnego wyrównania ich składu. W dalszej części pracy przyjęto jedynie

kryterium zawartości metali ciężkich i siarczanów. Wyniki doświadczeń (tab. 2) wykazują, że zastosowanie strącania w pierwszym etapie powoduje średnio obniżenie stężeń siarczanów o 60% oraz prawie całkowite usunięcie żelaza.

Pozostałe metale ciężkie wytrącają się w ~20% Efekty strącania z zastosowaniem węglanu wapnia lub wapna hydratyzowanego wykazują nie-

Wyniki analiz składu ścieków z I stopnia selektywnego strącania.

Lp.	Wskaźnik	Jednostka	Próba wyj- ściowa	Po neutralizacji		Próba wyj- ściowa	Po neutralizacji	
				CaCO ₃	Ca(OH) ₂		CaCO ₃	Ca(OH) ₂
1.	Odczyn	pH	1,1	4,7	5,0	1,2	3,8	4,0
2.	Miedź	mgCu/dm ³	38,5	30	27	19,5	16,0	15
3.	Cynk	mgZn/dm ³	62	50	48	52,5	44,0	42
4.	Nikiel	mgNi/dm ³	44	40	37	66	56	54
5.	Ołów	mgPb/dm ³	3,0	2,0	1,6	2,77	2,0	1,7
6.	Żelazo	mgFe/dm ³	130	0,45	0,4	120	0,60	0,5
7.	Siarczany	mgSO ₄ /dm ³	8574	3176	3047	8200	3835	3716

znaczne różnice na korzyść Ca(OH)₂ (tab. 2), jednak ze względu na duże zróżnicowanie cen tych reagentów należy wybrać CaCO₃ — jako zdecydowanie tańszy produkt odpadowy wielu zakładów przemysłu chemicznego. Osady powstające w wyniku stosowania CaCO₃ odznaczają się lepszą sedimentacją i łatwiej można je odwozić.

Drugi etap oczyszczania pozwala na osiągnięcie wyższego stopnia wytrącania metali ciężkich z roztworu ścieków (tab. 3), do poziomu stężeń tylko dwukrotnie przewyższających wartości dopuszczalne dla wód klasy III. Na rys. 3 pokazano (w procentach) efekty oczyszczania ścieków w odniesieniu do stężeń w ściekach surowych. Z porównania tych wartości (rys. 3) wynika, że należy preferować węglan sodu i to zarówno ze względu na efektywność procesu, jak i na wymagania ochrony środowiska, mimo, że łatwość dawkowania oraz wielkości wymaganych dawek przemawiają za amoniakiem (zużycie amoniaku na zneutralizowanie jednej kilogramowej H₂SO₄ wynosi 34 kg, natomiast Na₂CO₃ — 106 kg).

Wyniki obydwu etapów doświadczeń, cytowane w tej pracy — stanowiące wycinek wielokrotnie powtarzanych serii badawczych, potwierdzają celowość stosowania dwustopniowego strącania.

Wnioski

1. Strącanie selektywne można stosować do oczyszczania ścieków kwaśnych, zanieczyszczonych metalami ciężkimi, prowadząc proces w dwóch etapach: pierwszy etap przy odczynie 4–5 pH, w którym ulegają wytrąceniu siarczany i żelazo oraz etap II (pH~9), mający na celu usunięcie metali.

2. Najlepsze efekty można uzyskać stosując wstępne strącanie węglanem wapnia, a następnie węglanem sodu.

3. Sелеktywne strącanie zastosowane do oczyszczania kwaśnych ścieków przemysłowych, powstających w hutach miedzi, pozwala zmniejszyć zawartość siarczanów średnio o 60%, natomiast metali ciężkich odpowiednio : o 98,8% miedzi, 99,7% cynku, 98,8% niklu i 96% ołowiu; żelazo jest wytrącone prawie całkowicie.

4. Oczyszczone ścieki — ze względu na duże stężenia siarczanów — odznaczają się nadal wysokim stopniem zasolenia.

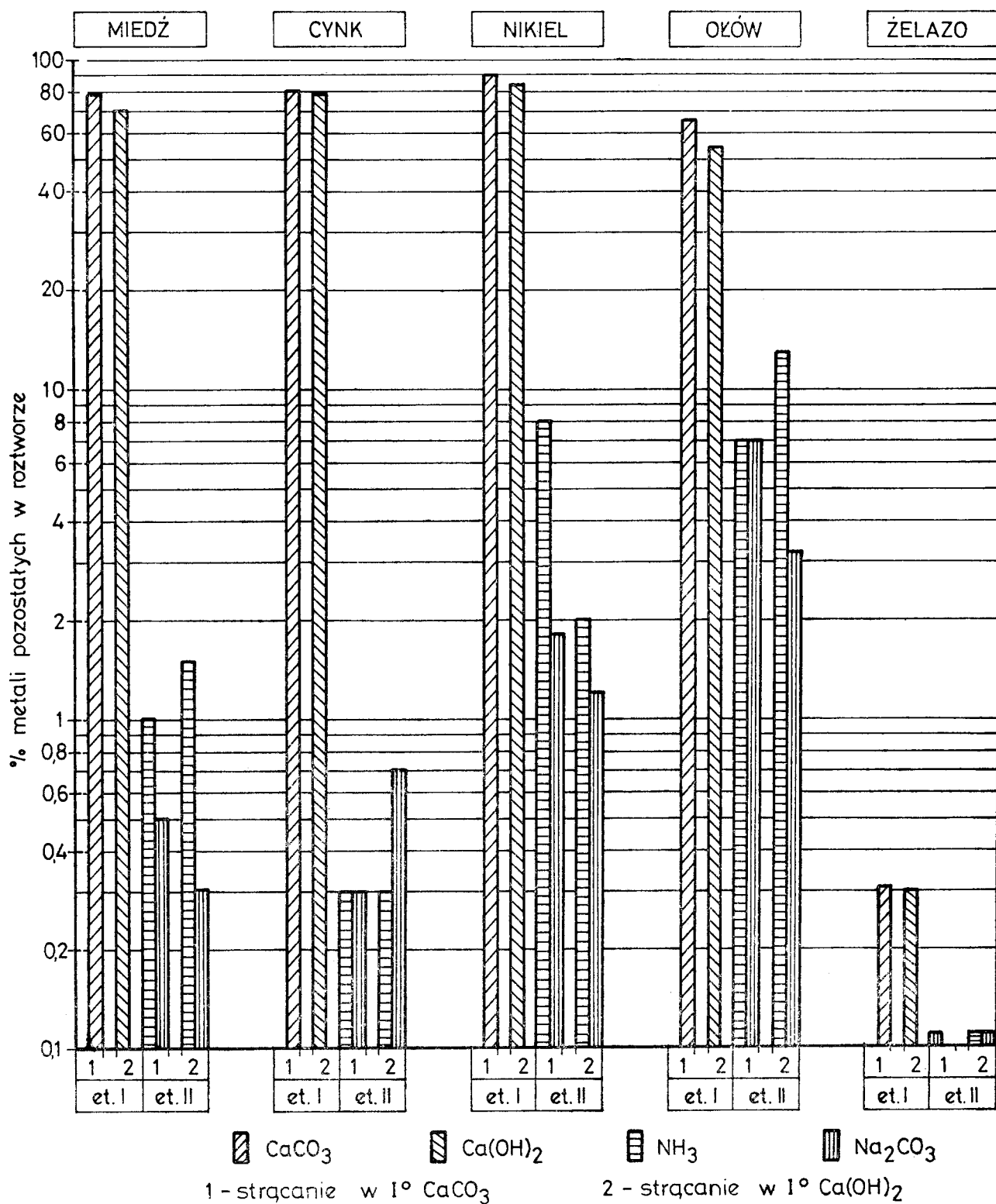
LITERATURA

1. I. R. BENJAMIN, C. A. CORNELL: Rachunek prawdopodobieństwa, statystyka matematyczna i teoria decyzji dla inżynierów. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1977.
2. E. W. KNIGHT, R. RIMKUS: Effluent Standards for Treatment Plants and Storm Water Overflows. Workshop on Design Operation Interaction at Large Wastewater Treatment Plants. IAW. P. R. Vienna, Austria 1975.
3. R. A. KOROL, A. PONIKOWSKI, C. ŁOJEWSKA, J. DUDEK: Testowe badania przydatności procesów fizyko-chemicznych do oczyszczania ścieków z hut miedzi. Maszynopis IMGW, Cuprum, 1975.
4. R. A. KAROL, C. ŁOJEWSKA, Z. RAWITA: Możliwości wspólnego oczyszczania ścieków sanitarno-bytowych i przemysłowych z hut miedzi. CUPRUM, Nr 2, str. 35—39, 1976.
5. I. W. PATTERSON, R. A. MINEAR: Physical-Chemical Methods of Heavy Metals Removal, Heavy Metals in the Aquatic Environment. Vanderbilt Univ. Nashville, Tenn., 1973.
6. A. PONIKOWSKI, R. A. KOROL, J. DUDEK: Wyniki badań fenoli w ściekach hutniczych. Ochrona Środowiska. Informator PZITS, maj, 1979.
7. Prawo Wodne. Dz. U. Nr 38 poz. 230, 1974.
8. Proposal of Toxic Pollutant Effluents Standards, Water Program E.P.A. Part II. Vol. 38 No 247, 1973.
9. H. B. TENCH: Effluent Standards with Special Reference to the River Don System. Workshop on Design & Operation Interactions at Large Wastewater Treatment Plants. I.A.W.P.R. Austria 1975.

Tabela 3

Wpływ składu chemicznego na II stopnia selektywnego strącania.

Ip.	Wskaźnik	Jednostka	I seria			II seria			III seria			IV seria		
			Próba wyjścio- wa	Po neutralizacji		Próba wyjścio- wa	Po neutralizacji		Próba wyjścio- wa	Po neutralizacji		Próba wyjścio- wa	Po neutralizacji	
				NH ₃	Na ₂ CO ₃		NH ₃	Na ₂ CO ₃		NH ₃	Na ₂ CO ₃		NH ₃	Na ₂ CO ₃
1.	Odczyn	pH	4,7	9,0	9,0	5,0	8,7	8,5	3,8	8,3	8,9	4,0	8,2	8,45
2.	Miedź	mgCu/dm ³	30	0,36	0,16	27	0,53	0,12	16	0,65	0,66	15	2,4	0,29
3.	Cynk	mgZn/dm ³	50	0,25	0,22	48	0,25	0,40	44	0,10	0,19	42	0,23	0,13
4.	Nikiel	mgNi/dm ³	40	3,20	0,62	37	0,84	0,54	56	1,0	0,75	54	0,35	0,70
5.	Ołów	mgPb/dm ³	2,0	0,20	0,20	1,6	0,40	0,10	2,9	0,70	0,59	1,70	1,30	0,20
6.	Żelazo	mgFe/dm ³	0,45	0,16	0,00	0,40	0,12	0,20	0,60	0,20	0,20	0,50	0,04	0,06
7.	Odczynany	mgSO ₄ /dm ³	3176	3170	3155	3047	3040	3030	3835	3830	3830	3716	3740	3720



Rys. 3. Efekt usuwania metali ciężkich w dwustopniowym strącaniu w zależności od stosowanych reagentów, wystarczającą do wtórnego ich wykorzystania.