

mgr inż. Adam Ponikowski

mgr. inż. Rafalina Korol

Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej
Oddział we Wrocławiu

mgr Jerzy Dudek

ZBiPM „Cuprum” we Wrocławiu

BADANIA TECHNOLOGICZNE W SKALI LABORATORYJNEJ NAD UNIESZKODLIWIANIEM FENOLI W ŚCIEKACH Z HUT MIEDZI

Podano źródło powstawania oraz charakterystykę ścieków hutniczych, w których najtrudniejszym do unieszkodliwienia zanieczyszczeniem są fenole. Przedstawiono wyniki badań technologicznych w skali laboratoryjnej nad odfenolowaniem ścieków. Stwierdzono, że najskuteczniejszym sposobem unieszkodliwiania fenoli jest kolejne napowietrzanie ścieków, alkalizacja i działanie podchlorynem sodu. Zaproponowano, aby efekt usuwania fenoli ze ścieków — z zastosowaniem podanej metody — sprawdzić w skali technicznej w hucie miedzi w Głogowie.

W oczyszczaniu ścieków hutniczych jednym z trudniejszych zagadnień jest unieszkodliwienie związków fenolowych. Źródłem fenoli są odpływy z mokrego odpylania gazów, powstających podczas wytopu kamienia miedziowego w piecach szybowych. Mokre odpylanie tych gazów odbywa się z użyciem wody cyrkulującej w obiegu zamkniętym, której pewna ilość jest okresowo odprowadzana w celu odświeżenia obiegu. Ze względu na duże ilości różnorodnych zanieczyszczeń, wody odprowadzane z układu mokrego odpylania gazów szybowych stanowią grupę ścieków, dla których jak dotychczas brak skutecznej metody oczyszczania. Skład fizyczno-chemiczny odpływu, z odświeżenia obiegu, jest ściśle uzależniony od składu gazów poddawanych mokremu odpyłaniu. Gazy zawierają zarówno substancje organiczne, jak i mineralne. Do zanieczyszczeń organicznych należą fenole, które są produktami pirolizy węglowodnorodnych, zasady pirydynowe, merkaptany i inne. Najbardziej charakterystycznymi zanieczyszczeniami nieorganicznymi są połączenia siarkowe — SO_2 , COS , CS_2 , H_2S — oraz chlor pochodzący z pirolizy związków chloropochodnych, jak również dwutlenek węgla [1, 4].

Podczas kontaktu gazów szybowych z wodą, do roztworu przechodzą składniki proporcjonalnie do ich rozpuszczalności. Związki organiczne, a więc fenole, zasady pirydynowe i merkaptany, przechodzą do wody obiegowej prawie w całości, natomiast substancje nieorganiczne rozpuszczają się w wodzie tylko częściowo i pozostają tym samym w fazie gazowej. W wodzie obiegowej znajdują się również rozpuszczone sole Cu , Pb , Ni , Cd i innych metali, jak również siarka elementarna, tworząca się w wyniku wzajemnego działania dwutlenku siarki i siarkowodoru, a także niektóre lżejsze od wody i nierozpuszczalne w niej węglowodory alifatyczne i aromatyczne, tworzące warstwę olejową.

Charakterystyka składu ścieków z mokrego odpylania

Ścieki odprowadzane z obiegu mokrego odpylania gazów szybowych mają specyficzny, bardzo nieprzyjemny zapach, spowodowany dużą zawartością związków chemicznych. Barwa ich, ze wzrostem pH zmienia się od jasnożółtej do brązowej, co jest skutkiem barwnych reakcji związków fenolowych. Ścieki są silnie zasolone, natomiast zawartość metali ciężkich w formie rozpuszczonej jest stosunkowo niewielka, gdyż sumaryczne stężenie tych pierwiastków wynosi od 2,8 do 22,4 mg/dm^3 . Związki organiczne i nie utlenione połączenia siarkowe decydują, przede wszystkim o dużym zapotrzebowaniu tlenu, o czym świadczą wysokie wartości liczbowe utlenialności i ChZT [2]. Charakterystykę składu ścieków, z mokrego odpylania gazów, podano w tabeli 1.

W okresie wykonywania badań, oczyszczanie ścieków polegało na ich neutralizacji mleczkiem wapniowym do pH 10—11. W procesie neutralizacji wytrącają się siarczki, siarczany, siarczyny i w niewielkiej ilości fenolany wapniowe. Zawartość komory reakcji przepływa do osadnika radialnego, gdzie następuje oddzielenie osadu, który jest przepompowywany do stawu osadowego, a składowana i zalkalizowana ciecz zawracana do obiegu mokrego odpylania. Straty w obiegu są uzupełniane świeżą wodą [4,5]. Tak oczyszczone ścieki z mokrego odpylania gazów szybowych, są częściowo pozbawione związków siarki, które wytrącają się w postaci nierozpuszczalnych soli wapniowych, natomiast usunięcie fenoli i innych związków organicznych jest znikome. Również uprzednio wytrącone nierozpuszczalne fenolany wapnia mogą się stopniowo rozkładać pod wpływem dwutlenku węgla, znajdującego się w powietrzu i przechodzić w rozpuszczalne związki fe-

Tabela 1

Zakres zmian stężeń podstawowych wskaźników zanieczyszczeń ścieków z mokrego odpylania gazów szybowych

Lp.	Wskaźnik	Jednostka	Stężenie	
			minimalne	maksymalne
1	Przewodnictwo	uS/cm	10100	18000
2	Odczyn	pH	2,1	9,0
3	Utleniałość	mgO ₂ /dm ³	760	2600
4	ChZT	mgO ₂ /dm ³	1760	5800
5	BZT ₅	mgO ₂ /dm ³	580	2200
6	Chlorki	mgCl/dm ³	45	1050
7	Siarczany	mgSO ₄ /dm ³	1646	4237
8	Metale:			
	Fe ³⁺	mg/dm ³	1,60	5,40
9	Cu ²⁺	mg/dm ³	0,04	4,70
10	Zn ²⁺	mg/dm ³	0,10	0,60
11	Pb ²⁺	mg/dm ³	0,45	1,70
12	Ni ²⁺	mg/dm ³	0,60	10,0
13	Fenole	mg/dm ³	100	500
14	Siarczyny	mgSO ₃ /dm ³	175	619
15	Siarczki	mgS ²⁻ /dm ³	76,8	234,4

nolowe a następnie przedostać się do zbiornika [3]. Metale ciężkie, a zwłaszcza miedź, tworzą połączenia metaloorganiczne i podczas oczyszczania nie mogą być wydzielane w postaci nierozpuszczalnych wodorotlenków [2,3]. Wskutek tego efektywność oczyszczania jest niska i pilną potrzebą staje się opracowanie metody usuwania fenoli oraz innych związków organicznych, która by pozwoliłaby na skuteczne wydzielenie metali ciężkich.

Metody badań

Badania technologiczne w skali laboratoryjnej nad odfenolowaniem, a ściślej — usuwaniem związków organicznych ze ścieków z mokrego odpylania gazów szybowych, wykonywano w dwóch etapach [2].

Pierwszy etap stanowiło napowietrzanie ścieków, które miało na celu utlenienie zanieczyszczeń, łątwo utleniających się. Sposób jego wykonania był następujący: zafenolowane ścieki wlewano do płuczki szklanej ze spiekane szkła i napowietrzano przez 4 godziny. Próby wykonywano równolegle w 8 płuczkach, stosując jednakową intensywność napowietrzania. W określonym czasie wyłączano kolejne zestawy, a zawartość poddawano analizie.

W drugim etapie badań stosowano chemiczne utlenienie fenoli i innych zanieczyszczeń organicznych za pomocą wapna chlorowanego lub podchlorynu sodu. Próbkę ścieków, po wstępnym 2-godzinnym napowietrzaniu, alkaliczowano do pH 8—9,5 (aby zapobiec tworzeniu się chlorofenoli) i

dodawano — podczas ciągłego, powolnego (10—12 obr./min) mieszania — wapno chlorowane (o zawartości 28% chloru czynnego) lub podchloryn sodu (o zawartości 13% chloru czynnego). Po 15 minutach kontaktu, mieszaninę poddawano sedymentacji.

Na podstawie badań wstępnych stwierdzono, że w przypadku stosowania wapna chlorowanego, optymalny czas sedymentacji wynosił 2 godziny, natomiast w przypadku podchlorynu 1 godzinę.

Omówienie wyników badań

Napowietrzanie wstępne ścieków, z mokrego odpylania gazów szybowych, pozwala na utlenienie związków organicznych i nieorganicznych pod działaniem tak łagodnego środka, jakim jest tlen z powietrza. Stwierdzono, że wstępne napowietrzanie ścieków z mokrego odpylania daje w wyniku częściowe zmniejszenie zawartości fenoli lotnych z parą wodną, utleniałości i ChZT z równoczesnym wzrostem stężenia siarczanów z utlenienia siarczków i siarczynów (tabela 2). Optymalny czas napowietrzania wynosi 2 godziny; wtedy zawartość fenoli lotnych (z parą wodną) zmniejsza się o 18%, utleniałość o 19%, natomiast ChZT o 20%.

Tabela 2

Wpływ napowietrzania na zmianę niektórych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach z mokrego odpylania gazów szybowych.

Czas napowietrzania w godz.	Fenole mg/dm ³	Utleniałość mgO ₂ /dm ³	ChZT mgO ₂ /dm ³	Siarczany mgSO ₄ /dm ³
0,0	170	2100	5800	1645
0,5	—	1906	5740	1728
1,0	160	1824	5710	1830
1,5	—	1760	5690	1948
2,0	140	1700	5670	2050
2,5	—	1650	5670	2098
3,0	136	1610	5660	2120
3,5	—	1585	5660	2145
4,0	130	1560	5660	2180

Dalsze chemiczne utlenianie, za pomocą wapna chlorowanego, pozwala na prawie całkowite (99,5%) usunięcie fenoli lotnych (z parą wodną) oraz na zmniejszenie utleniałości i chemicznego zapotrzebowania tlenu o około 70% (tabela 3). Efekt oczyszczania zależy od dawki wapna chlorowanego. Niekorzystnym zjawiskiem w tej metodzie jest wprowadzenie do ścieków dużej ilości chlorków, a także wzrost pH do 12. Ponadto stosowanie wapna chlorowanego w skali technicznej jest przedsięwzięciem nie tylko kosztownym (cena 4300 zł za 1 tonę), lecz także uciążliwym dla obsługi. Znacznie prostsze i bardziej uzasadnione ekonomicznie (cena 1540 zł za tonę) jest stosowa-

Tabela 3

Zmiana niektórych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach z mokrego odpylania gazów szybowych w zależności od dawki wapna chlorowanego

Dawka wapna chlorowanego g/dm^3	pH	Utlenialność mgO_2/dm^3	ChZT mgO_2/dm^3	Chlorki $\text{mgCl}^-/\text{dm}^3$	Fenole mg/dm^3
0	9,1	1700	5670	1050	140
5	10,8	1420	4620	2140	100
10	12,0	1140	3719	4700	16
15	12,1	940	2890	5700	3
20	12,1	800	2310	6810	1,5
25	12,1	700	1940	7960	1
30	12,1	500	1542	8880	0,8

Tabela 4

Zmiana niektórych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach z mokrego odpylania gazów szybowych w zależności od dawki podchlorynu sodu

Dawka podchlorynu sodu g/dm^3	pH	Utlenialność mgO_2/dm^3	ChZT mgO_2/dm^3	Chlorki $\text{mgCl}^-/\text{dm}^3$	Fenole mg/dm^3
0	9,1	1700	5670	1050	140
5	9,4	1220	4803	1570	114
10	9,0	1080	4026	2237	26
15	8,4	922	3012	2790	7,6
20	8,6	812	2597	3410	1,35
25	8,7	716	2165	3914	0,70
30	8,8	528	1997	4378	0,28

nie podchlorynu sodu, dzięki któremu można uzyskać 99,8% zmniejszenia zawartości fenoli lotnych (z parą wodną), 66% spadek ChZT i 69% zmniejszenie utlenialności. Wzrost zawartości chlo-

rków jest znacznie mniejszy niż w przypadku stosowania wapna chlorowanego (tabela 4).

W wyniku rozkładu związków metaloorganicznych uzyskuje się znaczne zmniejszenie zawartości metali ciężkich (miedzi, niklu, ołowiu, cynku i żelaza), wynoszące około 95%, a ich łączna zawartość w oczyszczonych ściekach nie przekracza 1,20 mg/dm³. Stosowanie podchlorynu sodu w skali technicznej jest raczej proste, gdyż podchloryn jako roztwór nie nastęrcza kłopotów w dawkowaniu i pozwala na zachowanie wymaganego bezpieczeństwa obsługi.

Wnioski

1. Oczyszczanie ścieków z mokrego odpylania gazów szybowych jest przedsięwzięciem bardzo trudnym ze względu na różnorodność składu substancji zanieczyszczających.
2. Stwierdzono, że najbardziej skutecznym sposobem jest oczyszczanie tych ścieków podchlorynem sodu. Metoda należy do stosunkowo tanich i w obecnych warunkach da się łatwo zastosować w praktyce.
3. Efekt oczyszczania zafenolowanych ścieków, podchlorynem sodowym, należy sprawdzić w skali technicznej w hucie w Głogowie.

LITERATURA

1. K. BIERNACKI: Ścieki fenolowe. B. A. Warszawa, 1957.
2. R. KOROL, A. PONIKOWSKI, C. ŁOJEWSKA, J. DUDEK: Testowe badania przydatności procesów fizykochemicznych do oczyszczania ścieków z Huty Miedzi w Głogowie. Maszynopis. IMGW, CUPRUM, 1975.
3. B. KOZIOROWSKI: Oczyszczanie ścieków przemysłowych. W.N.T. Warszawa, 1975.
4. W. WASILEWSKI, T. WLAZIŃSKA, K. KRAJEWSKA: Badania nad neutralizacją wody obiegowej układu odpylania gazów gardzielowych z uwzględnieniem ochrony wód przed zanieczyszczeniem smołami, fenolami i jonami metali. Maszynopis, I.M.N. Gliwice, 1974.
5. Wytyczne do projektu modernizacji gospodarki ściekowej i osadowej wraz z korektą założeń do budowy stawów osadowych w H.M. Głogów. Praca zbiorowa. Maszynopis, ZBiPM CUPRUM, 1974.