

mgr inż. Adam Ponikowski

Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej
Oddział we Wrocławiu

mgr Jerzy Dudek

Zakłady Badawcze i Projektowe Miedzi
„Cuprum” we Wrocławiu

METODA OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

POCHODZĄCYCH Z MOKREGO ODPYLANIA GAZÓW W HUTACH MIEDZI

W artykule podano wyniki badań z prób w skali technicznej oczyszczania ścieków, powstających podczas mokrego odpylania gazów hutniczych. Uzasadniono również wybór opracowanej i sprawdzonej metody oczyszczania tej grupy ścieków. W doborze metody szczególną uwagę zwrócono na jej ekonomikę oraz możliwość szybkiego wdrożenia przemysłowego.

Gazy, powstające podczas wytopu kamienia miedzowego w piecach szybowych są, przed ich odprowadzeniem do powietrza atmosferycznego, oczyszczane przy użyciu wody, cyrkulującej w układzie zamkniętym.

Znajdujące się w gazach zanieczyszczenia nierozpuszczalne wydzielane są w formie osadów, natomiast rozpuszczalne połączenia organiczne i nieorganiczne przechodzą do wody obiegowej której pewna ilość musi być wyprowadzana z obiegu celem jego odświeżania, a co za tym idzie — utrzymywania stężenia zanieczyszczeń na określonym poziomie, wyznaczonym technologią procesu oczyszczania i sprawnością urządzeń oczyszczających. Zanieczyszczenia organiczne znajdujące się w zużytych wodach stanowią złożoną mieszaninę różnych związków, takich jak: węglowodory alifatyczne i aromatyczne, aminy, amidy, alkohole, etery itp. Do głównych zanieczyszczeń nieorganicznych należą: siarczany, siarczyny, siarczki i chlorki, przeważnie metali alkalicznych. Poza tym, wody zawierają metale ciężkie, takie jak: miedź, nikiel, ołów, cynk i żelazo.

Ilość poszczególnych zanieczyszczeń w odprowadzanych wodach jest dość zróżnicowana. W okresie prowadzonych badań ogólna ilość związków rozpuszczonych wynosiła 8.583 — 12.115 mg/dm³ w tym ilość związków mineralnych 6.645 — 9.391 mg/dm³, a ilość związków organicznych 1.938 — 2.724 mg/dm³. Ilość fenoli lotnych z parą wodną wynosiła 100 — 500 mg/dm³, a wskaźniki tlenowe, wyrażone utlenialnością i ChZT, wynosiły odpowiednio: utlenialność 980 — 2.600 mgO₂/dm³, ChZT 3.120 — 5.600 mgO₂/dm³. Sumaryczna zawartość metali ciężkich (Cu, Ni, Pb, Zn, Fe) wahała się w granicach 20—70 mg/dm³.

Wody zużyte, odprowadzane z obiegu mokrego odpylania gazów należą do grupy ścieków szczególnie trudnych do oczyszczania, ze względu na różnorodność i dużą ilość zanieczyszczeń, które się w nich znajdują.

Wymieniony skład ścieków determinował zastosowanie metody chemicznej do ich oczyszczania, ponieważ metody biologiczne nie mogły byćbrane pod uwagę, ze względu na wysoki stopień zasolenia tych ścieków, jak również obecność w nich innych związków toksycznych dla mikroorganizmów.

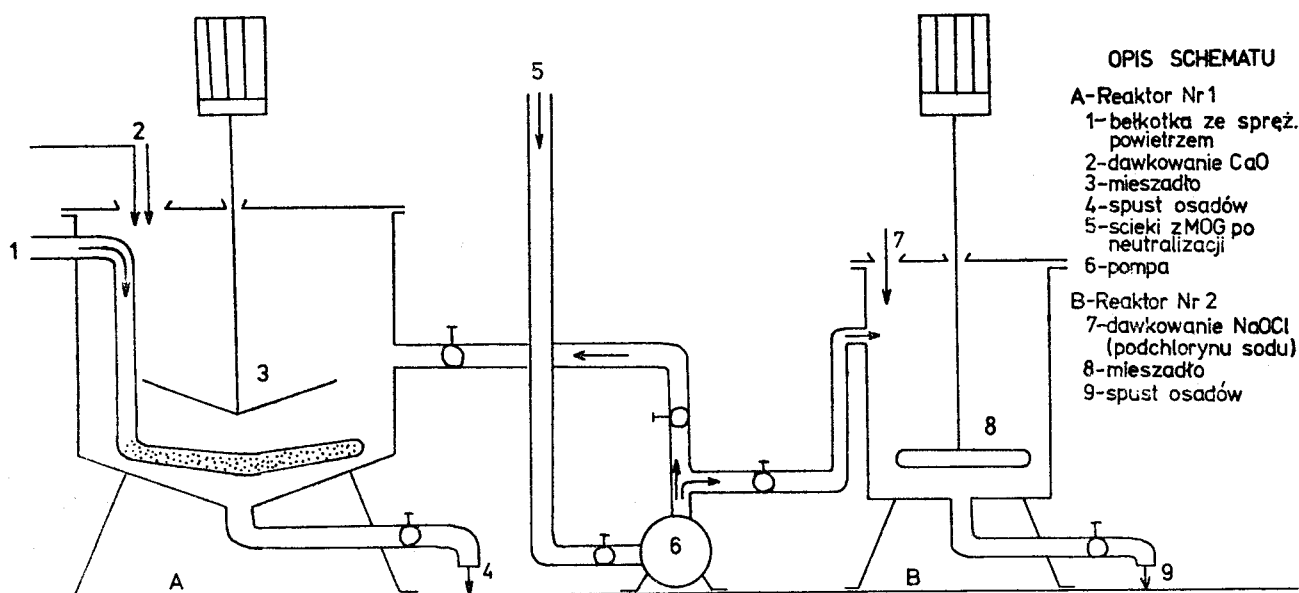
Z przebadanych wstępnie metod chemicznych wybrano metodę polegającą na silnie utleniającym działaniu podchlorynu sodu. Zastosowanie tego reagenta pozwoliło na uzyskanie znacznej redukcji zanieczyszczeń organicznych (głównie fenoli lotnych z parą wodną) oraz na usunięciu metali ciężkich.

Wykonane dodatkowo badania produktów rozkładu fenoli i innych związków organicznych pod wpływem działania podchlorynu sodu, wykazały brak chlorofenoli i innych toksycznych, pośrednich produktów rozkładowych. Utleniana mieszanina związków organicznych dawała w wyniku reakcji: wodę, dwutlenek węgla i proste związki alifatyczne, w tym niższe kwasy tłuszczowe.

Cel i sposób prowadzenia badań

Celem badań było sprawdzenie w skali technicznej efektywności opracowanej poprzednio laboratoryjnie metody oczyszczania ścieków z mokrego odpylania gazów wymienionym reagentem. W trakcie badań przeprowadzonych bezpośrednio w hucie miedzi ustalono optymalną dawkę podchlorynu sodu, niezbędną do oczyszczenia tych ścieków oraz określono stopień redukcji innych wskaźników zanieczyszczeń, takich jak: utlenialność, ChZT, siarczków i metali ciężkich.

Schemat technologiczny użytej aparatury badawczej do oczyszczania tych ścieków przedstawiono na rys. 1. W skład instalacji doświadczalnej wchodziły następujące urządzenia:



Rys. 1. Schemat technologiczny urządzeń doświadczalnych do odfenolowania ścieków z MOG w HM „Głógów I” (próba techniczna)

- stalowy reaktor o pojemności 10 m³, zaopatrzonego w belkotkę do sprężonego powietrza i mieszadło ramowe o 32 obr./min,
- stalowy reaktor o pojemności 3 m³, z mieszadłem turbinowym o 180 obr./min,
- pompa wirowa typu S-4 o wydajności 12 m³/godz.

Pobierane do badań ścieki alkaliczowano w reaktorze sproszkowanym tlenkiem wapnia, a następnie napowietrzano je w przeciągu 2 godzin, celem utlenienia siarczków i siarczynów do siarczianów. W czasie napowietrzania utlenieniu uległa również część fenoli i innych zanieczyszczeń organicznych.

Ilość powietrza regulowano tak, aby uzyskać odpowiedni stopień wymieszania całej zawartości reaktora. Napowietrzone ścieki przepompowywano do drugiego reaktora, gdzie prowadzono dalsze ich oczyszczanie przy użyciu podchlorynu sodowego. Podczas prób wykonano 4 serie badań, oczyszczając każdorazowo po około 2 m³ ścieków. Dawki podchlorynu sodu (o zawartości 160 g/dm³ czynnego chloru) przyjęte na podstawie badań laboratoryjnych wynosiły w poszczególnych próbach: 1,5; 2,0; 2,5 i 3,0‰ objętościowych, w stosunku do ścieków.

Czas kontaktu ścieków z podchlorynem (ustalony uprzednio doświadczalnie w próbach laboratoryjnych) wynosił 15 minut, przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu zawartości reaktora przy pomocy mieszadła turbinowego.

Po dwugodzinnej sedymentacji pobierano próby wydzielonego osadu i sklarowanych ścieków, celem ich przeanalizowania. W ściekach oznaczono: pH, przewodnictwo właściwe, chlorki, siarczki, siarczany, zawiesiny, związki rozpuszczone, suchą pozostałość, fenole lotne z parą wodną, metale ciężkie (miedź, nikiel, ołów, cynk, żelazo) i wapń. W osadnikach natomiast oznaczano: uwodnienie, opór właściwy, wapń, miedź, nikiel, ołów, cynk i żelazo.

Charakterystyka ścieków po ich alkalizacji i napowietrzaniu

Alkalizacja ścieków tlenkiem wapnia powodowała częściowe wytrącenie metali ciężkich, związków siarki i fenoli w postaci trudnorozpuszczalnych osadów wapniowych, które spełniały rolę sorbentów związków organicznych znajdujących się w ściekach. Napowietrzanie ścieków powodowało utlenianie niektórych związków łatwo utleniających się w ściekach. Napowietrzanie ścieków powodowało utlenianie niektórych związków łatwo utleniających się głównie siarczków i siarczynów, wpływających na zmniejszenie dawki podchlorynu w końcowym etapie oczyszczania.

W wyniku przeprowadzonej alkalizacji uzyskano redukcję metali ciężkich w granicach 62—89%, a przez alkalizację i napowietrzanie redukcję siarczków o 72—90% i fenoli lotnych z parą wodną o 9—16%.

Zalkalizowane i napowietrzone ścieki posiadały nadal znaczne ilości zanieczyszczeń, szczególnie fenoli i innych związków organicznych, o czym świadczyły wysokie wskaźniki tlenowe wyrażone utlenialnością i ChZT, a wynoszące odpowiednio: utlenialność 800—1 075 mgO₂/dm³, ChZT 2 925—3 055 mgO₂/dm³.

Wartości liczbowe omówionych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach po alkalizacji i napowietrzaniu podano w tabeli 1.

Charakterystyka ścieków oczyszczanych podchlorynem sodu

W wyniku utleniającego działania podchlorynu sodu następował rozkład fenoli zawartych w ściekach, głównie na wodę i dwutlenek węgla. Warunkiem pełnego rozkładu był odpowiedni nadmiar wolnego chloru i alkaliczne środowisko re-

Tabela 1

Zmiana niektórych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach z MOG oczyszczonych przez alkalizację, napowietrzanie i utleniające działanie podchlorynu sodu.

Rodzaj ścieków	Wskaźniki zanieczyszczenia				
	Utlenialność mgO ₂ /dm ³	ChZT mgO ₂ /dm ³	Fenole mg/dm ³	Siarczki mgS ⁼ /dm ³	Metale Cu, Ni, Pb mg/dm ³
Serie badań	2	3	4	5	6
I seria badań					
Ścieki surowe	1260	3542	120	195,2	68,1
Ścieki po alkalizacji i napowietrzaniu	910	3004	103,8	19,6	7,2
Obniżenie wskaźnika zanieczyszczenia w %	28	15	14	90	89
Ścieki oczyszczone podchlorynem sodu-dawka 1,5 % obj.	606	2572	8,5	6,8	4,9
Obniżenie wskaźnika zanieczyszczenia w %	52	27	93	95	93
II seria badań					
Ścieki surowe	980	3123	121	76,8	39,95
Ścieki po alkalizacji i napowietrzaniu	800	2925	110	21,3	6,85
Obniżenie wskaźnika zanieczyszczenia w %	16	6	9	72	83
Ścieki oczyszczone podchlorynem sodu-dawka 2,0 % obj.	422	1760	1,75	2,8	4,35
Obniżenie wskaźnika zanieczyszczenia w %	57	44	93	96	89
III seria badań					
Ścieki surowe	1425	3451	147,5	234,4	21,75
Ścieki po alkalizacji i napowietrzaniu	1075	3055	124	37,6	8,30
Obniżenie wskaźnika zanieczyszczenia w %	25	9	16	84	62
Ścieki oczyszczone podchlorynem sodu-dawka 2,5 % obj.	430	1634	1,20	n.w	2,25
Obniżenie wskaźnika zanieczyszczenia w %	69	53	99	100	90
IV seria badań					
Ścieki surowe	980	3123	121	76,8	39,95
Ścieki po alkalizacji i napowietrzaniu	800	2925	110	21,3	6,85
Obniżenie wskaźnika zanieczyszczenia w %	16	6	9	72	83
Ścieki oczyszczone podchlorynem sodu - dawka 3,0 obj.	355	1406	0,15	n.w	2,15
Obniżenie wskaźnika zanieczyszczenia w %	74	55	99,8	100	95

akcji. W przedstawionych badaniach stosowano różne dawki podchlorynu, wybierając taki ich zakres, przy którym uzyskiwano pełny rozkład fenoli.

Przy dawkach podchlorynu sodu wynoszących 1,5 i 2,0% objętościowych w oczyszczanych ściekach pozostawało 1,75—8,5 mg/dm³ fenoli, a rozkład innych związków organicznych był niewielki, o czym wnioskowano z ciemnobrązowej barwy ścieków. Przy wyższych dawkach podchlorynu — 2,5 i 3,0% objętościowych uzyskiwano ścieki całkowicie bezbarwne a zawartość fenoli wynosiła 0,15—1,2 mg/dm³, co stanowiło zmniejszenie tych zanieczyszczeń o 99,0—99,8%. Zmniejszenie innych wskaźników zanieczyszczeń było również

dość znaczne i wynosiło dla: metali ciężkich 90—95%, siarczków 100%, utlenialności 69—74%, ChZT 53—55%.

Przy dawce podchlorynu sodu wynoszącej 2,5%, w ściekach oczyszczonych pozostawało około 380 mg/dm³ wolnego chloru, a przy dawce 3,0% — około 920 mg/dm³, co przy alkalicznym środowisku reakcji uniemożliwiało tworzenie się chlorofenoli. Charakterystykę oczyszczonych ścieków różnymi dawkami podchlorynu sodu podano w tabeli 1.

Charakterystyka osadów

W ściekach z mokrego odpylania gazów oprócz omówionych uprzednio zanieczyszczeń znajdują się metale ciężkie w formie jonowej i w postaci połączeń metaloorganicznych. Jony metali ciężkich usuwane były podczas alkalizacji ścieków, a przy oczyszczaniu ich podchlorynem sodowym, następował rozkład połączeń metaloorganicznych i metale wydzielaly się w postaci trudnorozpuszczalnych osadów, których uwodnienie wynosiło 99,0—99,5%, a opór właściwy 2×10^9 s²/g.

Ilość powstających osadów wynosiła około 5% w stosunku do ilości oczyszczonych ścieków.

Zagadnienie dalszej przeróbki i unieszkodliwiania tych osadów będzie przedmiotem odrębnych badań, jak również opracowanie metody usuwania nadmiaru wolnego chloru w oczyszczonych ściekach.

Wnioski

1. Przeprowadzone w skali technicznej badania w pełni potwierdzały możliwości skutecznego usuwania metali ciężkich, fenoli i innych zanieczyszczeń organicznych ze ścieków z mokrego odpylania gazów szybowych przy zastosowaniu alkalizacji, napowietrzania i utleniającego działania podchlorynu sodowego.

2. Podczas prób ustalono, że optymalna dawka oczyszczająca podchlorynu sodu zawierającego 160 g/dm³ chloru czynnego wynosi 2,5% objętościowych w stosunku do oczyszczanych ścieków.

3. Sumaryczny ładunek zanieczyszczeń zawarty w oczyszczanych ściekach (uwzględniając wzrost zasolenia wynikający z metody) mieści się w granicach pozwolenia wodno-prawnego dla hut miedzi i może być odprowadzany do odbiornika.

4. Uzyskane parametry stanowią wystarczającą podstawę do zaprojektowania instalacji przemysłowej służącej do oczyszczania ścieków z mokrego odpylania gazów szybowych z hut miedzi.