

Wnioski

1. Testowe badania technologiczne nad oczyszczaniem ścieków z hut miedzi wykazały, że prawidłowo prowadzony proces koagulacji pozwala na uzyskanie wysokiego efektu redukcji poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń.
2. Zastosowanie flokulantów pozwala na zwiększenie efektywności procesu koagulacji i jednocześnie na zmniejszenie zużycia koagulantu podstawowego w granicach 30—40%.
3. W praktycznych warunkach stosowania chemicznego oczyszczania, największą przydatność posiada siarczan żelazawy i Rokrysol WF-1. Proponuje się stosowanie siarczanu żelazawego w dawce 60 mg/dm³ oraz Rokrysolu WF-1 w dawce 0,2 mg/dm³ (w przeliczeniu na substancję aktywną). Koszt użycia tych chemikaliów wyniesie około 12,3 gr/m³ ścieków.
4. Chemicznie oczyszczone ścieki mogą być wykorzystane powtórnie do celów technologicznych w hutach miedzi [6].

LITERATURA

1. J. CEBULA i inni: Techniczna koncepcja ochrony wód powierzchniowych i podziemnych na obszarze LGOM dla potrzeb Zakładów KGHM, IMGW Wrocław 1976, maszynopis.
2. Z. D. CUPRUM Lubin: Bilans ścieków i ładunków zanieczyszczeń dla Zakładów zgrupowanych w KGHM. Lublin, 1977, maszynopis.
3. W. HERMANOWICZ i inni: Fizyko-chemiczne badania wody i ścieków. Arkady, Warszawa, 1976.
4. R.A. KOROL, A. PONIKOWSKI: Zastosowanie dwustopniowego strącania do usuwania metali ciężkich z kwaśnych ścieków z hut miedzi. Ochrona środowiska. Informator Dolnośląskiego Oddziału PZiTS. Wrocław, wrzesień, 1979.
5. A. PONIKOWSKI, J. DUDEK: Metoda oczyszczania ścieków pochodzących z mokrego odpylania gazów w hutach miedzi. Ochrona Środowiska. Informator Dolnośląskiego Oddziału PZiTS. Wrocław, maj 1979.
6. A. PONIKOWSKI, J. DUDEK: Ocena jakościowo-ilościowa wód chłodniczych w HM Głogów I. IMGW, Wrocław, 1977, maszynopis.

dr inż. Józef M. Pacyna

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej

WYMYWANIE METALI ZAWARTYCH W ZANIECZYSZCZONYM POWIETRZU PRZEZ WODĘ W CHŁODNIACH ELEKTROWNI DUŻEJ MOCY

Przeglądając prognozy zapotrzebowania na energię w kraju, nietrudno zauważyć, że podstawowym jej źródłem jest i będzie w przyszłości spalanie węgla [1]. Ten rodzaj wytwarzania energii ma szereg zalet, do których zaliczyć należy przede wszystkim: niski koszt wytwarzania, szerokie zasoby węgla, wyczerpywanie się innych surowców energetycznych takich jak ropa, czy gaz oraz nieuzasadniona niechęć wielu społeczeństw do energii atomowej. Spalanie węgla ma jednak również bardzo poważną wadę — olbrzymie zanieczyszczenia środowiska. Do atmosfery emitowane są zarówno zanieczyszczenia gazowe jak SO₂ i NO_x jak i pyłowe. Węgiel jako surowiec energetyczny zawiera w formie domieszek 60 różnych pierwiastków, które podczas spalania uwalniane są do atmosfery i dalej migrują do pozostałych komponentów środowiska. Powietrze stanowi bowiem pośrednio źródło skażenia wody, gleb i roślin wokół elektrowni. Szczególnie interesujące zależności zaobserwowano w zachowaniu metali w układzie powietrze—woda.

Wyrywkowe badania stanu zanieczyszczenia wody, krążącej w układach chłodzenia elekt-

rowni węglowych, prowadzone przez służby ochrony środowiska w elektrowniach i pracowników Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej sugerowały istnienie możliwości wymywania niektórych metali śladowych z powietrza przez wodę w zraszalnikach chłodni elektrowni. Aby uzyskać odpowiedź na pytanie jaki jest matematyczny model tego procesu przystąpiono do określenia bilansu zanieczyszczeń w powietrzu i wodzie. Badania prowadzono w trzech elektrowniach: Turowie, Miechowicach, Łagiszy, gdzie spalano węgiel, różniący się jakością, zawartością części niepalnych i siarki oraz wartością opałową.

Aby uzyskać pełny bilans zanieczyszczeń, wypłukiwanych z powietrza przez wodę z chłodni, badanie zanieczyszczeń powietrza i wody prowadzono równolegle. W tab. 1 zaprezentowano wyniki badań skażenia powietrza w punktach poboru prób przy doprowadzeniu wody do chłodni i przejściu wody przez zraszalnik, odpowiednio dla elektrowni Turów, Miechowice i Łagisza.

Część metali ulega wypłukiwaniu w większym stopniu, część w mniejszym. Wpływa na to roz-

**WYMYWANIE BADANYCH ZANIECZYSZCZCZÓW Z POWIETRZA
NA TERENIE ELEKTROWNI TURÓW, MIECHOWICE I ŁAGISZA**

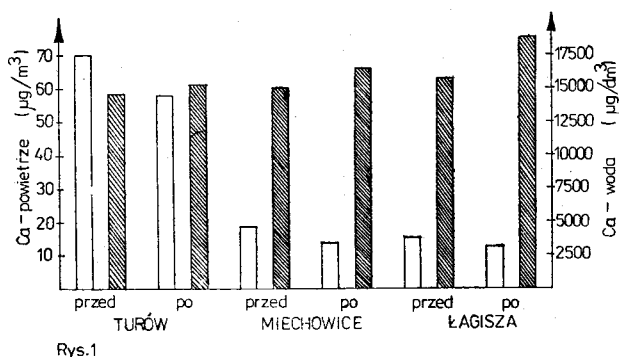
Metale	El. Turów			El. Miechowice			El. Łagisza		
	Punkt poboru powietrza przy			Punkt poboru powietrza przy			Punkt poboru powietrza przy		
	doprowa- dzeniu wody do chłodni	wyjściu wody z chłodni	% wy- mywania	doprowa- dzeniu wody do chłodni	wyjściu wody z chłodni	% wy- mywania	doprowa- dzeniu wody do chłodni	wyjściu wody z chłodni	% wy- mywania
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			$\mu\text{g}/\text{m}^3$			$\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Al	82,500	64,000	22,4	109,000	98,500	9,6	133,000	118,000	11,3
As	1,170	1,008	13,8	0,430	0,369	14,1	0,490	0,422	13,8
Ca	70,000	58,000	17,1	16,000	13,300	16,8	15,000	12,500	16,6
Cu	0,707	0,597	15,5	0,210	0,183	12,4	0,360	0,304	15,3
Fe	58,600	49,000	16,4	54,000	49,400	8,4	61,300	55,400	9,5
Hg	0,0004	0,00037	5,9	0,00017	0,00015	9,5	0,0001	0,00009	9,6
K	21,000	17,600	16,0	17,000	11,000	16,6	11,000	9,200	15,9
Mg	14,000	11,700	15,8	7,000	5,900	15,6	8,000	6,700	15,4
Mo	0,630	0,611	3,0	0,160	0,141	11,6	0,300	0,271	9,4
Na	25,000	21,100	15,6	6,600	5,500	15,9	0,055	0,046	16,0
Nb	0,055	0,046	16,1	0,030	0,025	16,6	0,030	0,025	14,0
Pb	0,810	0,777	4,02	0,240	0,216	9,9	0,340	0,303	10,6
Rb	0,210	0,187	10,6	0,070	0,061	12,8	0,090	0,077	14,2
Sb	0,150	0,135	9,6	0,050	0,043	12,3	0,070	0,061	12,1
Se	0,060	0,054	8,9	0,040	0,035	10,8	0,030	0,026	11,0
Sr	2,080	1,807	13,1	0,710	0,613	13,6	0,800	0,663	17,1
Th	0,044	0,035	19,6	0,030	0,230	20,2	0,030	0,024	19,9
U	0,030	0,023	20,1	0,020	0,015	20,4	0,020	0,016	19,6
Zn	1,150	0,964	16,1	0,410	0,359	12,2	0,460	0,396	13,9
Zr	0,650	0,571	12,1	0,230	0,199	13,2	0,320	0,282	11,7
Y	0,180	0,150	16,6	0,060	0,049	17,0	0,090	0,075	15,9

puszczalność związków danego metalu w wodzie, stężenie metalu w powietrzu oraz rodzaj formy chemicznej w jakiej występuje dany metal w powietrzu. Generalnie jednak różnice w ubytku poszczególnych metali w punktach poboru prób powietrza są niewielkie. Na 21 badanych metali ubytek w powietrzu zanotowano dla Al — 22,4%, a najmniejszy Mo — 3,0%. Dane te pochodzą z elektrowni Turów. Dla elektrowni Miechowice i Łagisza różnice te są jeszcze mniejsze. Dla tych elektrowni najwyższy ubytek metali w powietrzu zanotowano dla U i Th — po ok. 20%, a najmniejszy dla Fe — 8,4% (Miechowice) i dla Mo — 9,4% (Łagisza). Wysokość ubytku metali z powietrza jest też związana z ilością danego metalu, emitowaną do atmosfery przez kominę elektrowni. Godzinowa emisja glinu z elektrowni Turów jest zdecydowanie wyższa od emisji tego metalu z elektrowni Miechowice czy Łagisza. Stąd też wynika m.in. najwyższy ubytek glinu z powietrza w dwóch różnych punktach pomiarowych. Następnie ustalono co dzieje się z tą częścią metali, o którą zmniejszony jest skład powietrza w punkcie pomiarowym po wyjściu wody ze zraszalnika. Okazuje się, że tylko niektóre z metali są wymywane. Spośród 21 badanych metali tylko 9 ulega wymywaniu. Są to: Fe, Cu, Zn, Pb, Se, Ca, Na, Mg i K. Pozostałe metale, u których stwierdzono różnice stężeń w powietrzu, zostają z niego usuwane inną drogą. Jest nią głównie sedimentacja, stąd w warstwach bliżej powierzchni ziemi notowano wyższe stężenia (punkt poboru powietrza przy doprowadzeniu wody do chłodni usytuowany był na po-

wierzchni ziemi, natomiast punkt poboru powietrza przy opuszczaniu zraszalnika przez wodę usytuowany był na wysokości 20 m). Wracając do analizy prób wody, okazało się, że woda po przejściu przez zraszalnik, w wyniku kontaktu z powietrzem absorbuje od 2,3% Ca i Mg do 11% Fe w elektrowni Turów, od 2,5% Na do 16% Mg w elektrowni Miechowice i od 3,0% K do 16% Ca w elektrowni Łagisza. Wyniki tych badań przedstawione są w tabeli 2. Z kolei opracowano bilans powietrzno-wodny dla tych metali, które są wymywane z powietrza przez wodę krążącą w układzie chłodzenia w elektrowni. Wyniki dla metali, które wykazują największe różnice w bilansie przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Największe dysproporcje w bilansie zanieczyszczeń dla Turowa zanotowano dla Ca. Ubytek tego metalu w powietrzu wynosił 17,1%, a absorpcja w wodzie tylko 2,3%. Reszta Ca została wytrącona z powietrza grawitacyjnie lub też wzięła udział w jednej z wielu reakcji, zachodzących w powietrzu, między poszczególnymi zanieczyszczeniami i po przereagowaniu sedymentowała (rys. 1) Dla elektrowni Miechowice największe różnice w bilansie powietrzno-wodnym obserwowano dla Na. Zmniejszenie stężenia w powietrzu w analizowanych punktach wynosiło 15,9%, a wzrost w wodzie — 2,50%. Charakterystyczne jest zatem, że we wszystkich badanych elektrowniach największe różnice występowały dla metali alkalicznych, wniosek stąd taki, że metale te muszą być usuwane z powietrza dodatkowo w inny sposób, nie tylko przez wypłukiwanie wodą. Prawdopodobnie metale te biorą

**PRZYJMOWANIE ZANIECZYSZCZEŃ PRZEZ WODĘ Z POWIETRZA W CHŁODNIACH
NA TERENIE ELEKTROWNI TURÓW, MIECHOWICE I ŁAGISZA**

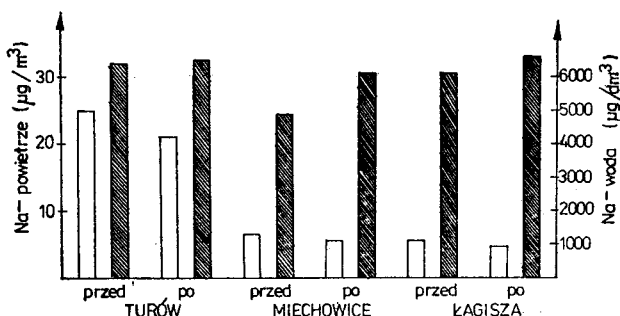
Metale	El. Turów			El. Miechowice			El. Łagisza		
	Punkt poboru wody przy			Punkt poboru wody przy			Punkt poboru wody przy		
	doprowa- dzeniu jej do chłodni	wyściu wody z chłodni	% zaabsor- bowania	doprowa- dzeniu jej do chłodni	wyściu wody z chłodni	% zaabsor- bowania	doprowa- dzeniu jej do chłodni	wyściu wody z chłodni	% zaabsor- bowania
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			$\mu\text{g}/\text{m}^3$			$\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Ca	14800,0	15140,0	2,3	15000,0	17100,0	14,0	15500,0	17980,0	16,0
Cu	110,0	117,0	6,5	130,0	139,0	6,6	110,0	117,0	6,7
Fe	700,0	777,0	11,0	710,0	809,0	14,0	715,0	786,5	10,0
K	2300,0	2380,5	3,5	2500,0	2612,5	4,5	2550,0	2626,5	3,0
Mg	4300,0	4398,9	2,3	4800,0	5569,0	16,0	4600,0	4876,0	6,0
Na	6400,0	64,00,6	10,0	5900,0	6047,5	2,5	6100,0	6588,0	8,0
Pb	35,0	37,0	5,5	47,0	49,0	5,3	49,0	52,0	5,9
Se	4,5	4,6	5,1	6,2	6,5	4,8	7,0	7,3	4,4
Zn	260,0	276,0	6,0	380,0	396,0	4,2	320,0	339,0	6,0



Rys. 1. Bilans ilościowy Ca w układzie: powietrze — woda

udział w reakcjach zachodzących w powietrzu, w wyniku czego zmienia się ich stężenie. Część z nich z pewnością sedymentuje.

Powyższy bilans wykonany został głównie jako informacja o tym co może dziać się w wodzie, przechodzącej przez zraszalnik, która styka się z powietrzem zanieczyszczonym metalami emitowanymi przez kominy elektrowni. Okazało się, że wymywanie zanieczyszczeń z powietrza wodą w zraszalnikach elektrownianych chłodzi, pociąga za sobą wiele skutków. W wyniku



Rys. 2. Bilans ilościowy Na w układzie: powietrze — woda

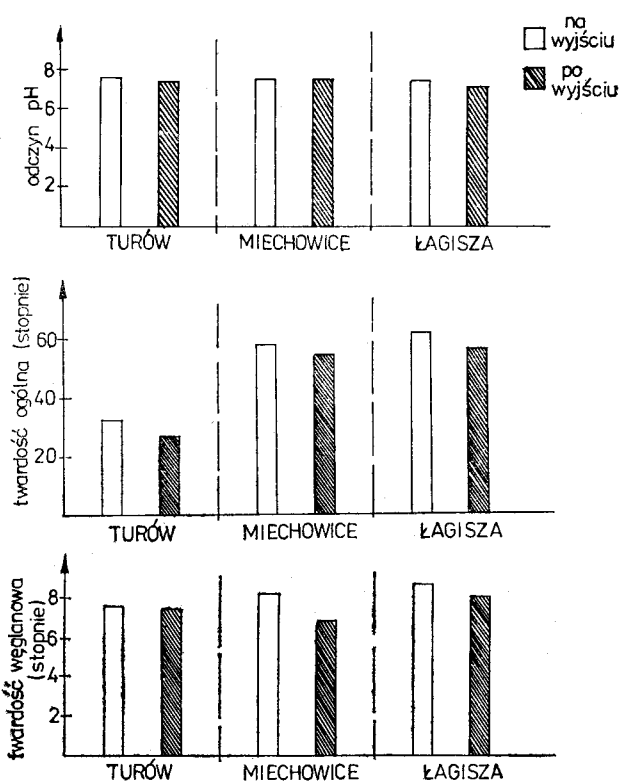
tego działania maleje odczyn oraz twardość ogólna i twardość węglanowa wody. Pokazano to dla wszystkich trzech elektrowni na rys. 3.

W związku z powyższym rośnie rozpuszczalność metali ciężkich oraz ich toksyczność. Potwierdzone to zostało na rys. 4., na którym przedstawiono wzrost stężenia soli w wodzie: odpowiednio — HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

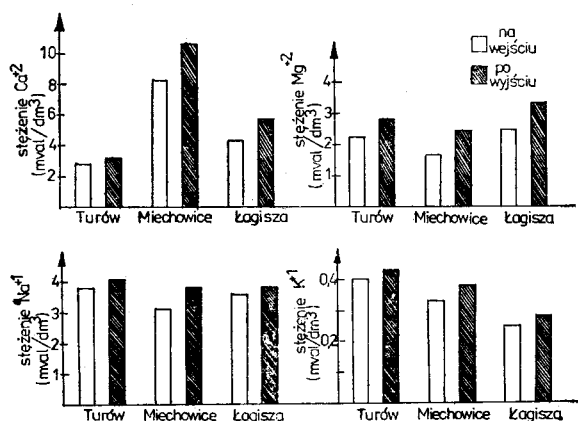
Najwyższy wzrost zanotowano dla siarczanów: o 27% i dla azotanów — o 18,7%. Mniejszy wzrost zaobserwowano dla wodorowęglanów i chlorków. Zależność wzrostu toksycznego oddziaływania metali, ze zmniejszeniem się twardości wody, najlepiej zaobserwować można dla ołowiu; przy niższych twardościach wody nie ma warunków dla wytrącania się mało toksycznego węglanu ołowianego. Pozostają w wodzie w większych ilościach: bardziej toksyczny jon Pb^{2+} oraz jon Ca^{2+} . Tak dzieje się w wodzie po przejściu przez zraszalniki chłodzi. Potwierdzenie wzrostu ilości jonów Ca^{2+} w wodzie po przejściu przez zraszalniki, w porównaniu z wodą przed zraszalnikiem, przedstawiono na rys. 5.

Na tym samym rysunku przedstawiono wzrost innych kationów Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} . Rola wszystkich wymienionych kationów jest podobna. Są one podstawione przez metale śladowe, które z anionami i siarczanami, chlorkami, azotanami, wodorowęglanami tworzą nierozpuszczalne sole, wytrącające się z wody. W wyniku tego wytrącania zmniejsza się toksyczność poszczególnych metali w wodzie, gdyż w połączeniach nierozpuszczalnych są one mniej toksyczne. W wyniku wymywania zanieczyszczeń przez wodę w zraszalnikach, w wodzie po ich przejściu nie ma jednak warunków do wytrącania, o czym wspomniano wcześniej.

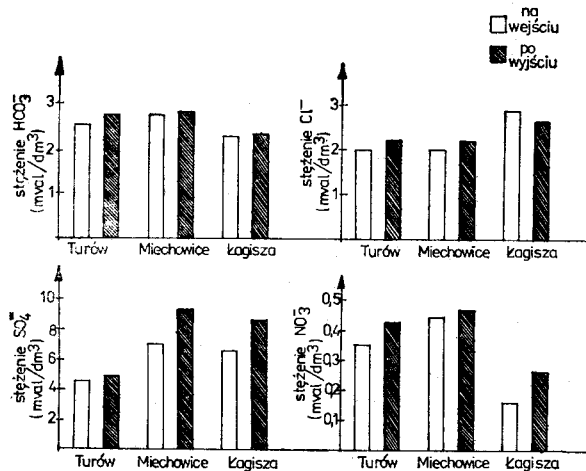
Kolejnym toksycznym metalem jest rtęć. Wszystkie formy rtęci, w tym i metaliczna, ulegają w wodach naturalnych konwersji zachodzącej z udziałem niektórych mikroorganizmów i prowadzącej do powstawania metylowych pochodnych: metylku (CH_3Hg) i dwume-



Rys. 3. Zmiana odczynu pH, twardości ogólnej i twardości węglanowej w wodzie chłodniczej



Rys. 4. Zmiana stężenia HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- w wodzie chłodniczej



Rys. 5. Zmiana stężenia Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+ w wodzie chłodniczej

tylku (CH_3HgCH_3). Dwumetylek rtęci jest stabilny przy odczynie wody równym $\text{pH} = 8$ i wraz ze zmniejszeniem się pH (wzrostem kwasowości) rośnie efektywność rozpadu tego związku do metylku rtęci CH_3Hg [2].

Tak dzieje się w chłodniach, gdzie zmniejsza się pH wody, a ważne jest to dlatego, że metylek rtęci jest łatwiej sorbowany przez organizmy wodne niż dwumetylek i wówczas rtęć łatwiej włącza się do łańcucha eutroficznego, stanowiąc poważne zagrożenie dla organizmów żywych. Poza tym toksyczność metylku rtęci zwiększa obecność selenu. W przypadku badań w chłodni, selen nie tylko był obecny w wodzie, ale zwiększał swoje stężenie w wodzie pobieranej po przejściu przez chłodnię w porównaniu z wodą pobieraną przed wejściem do chłodni. Wymywanie to było co prawda niewielkie — średnio ok. 50%, to jednak niewątpliwie miało znaczenie dla wzrostu toksyczności związków rtęci. Tak więc zarówno rtęć jak i ołów zwiększały nie tylko stężenie w wodzie przechodzącej przez chłodnię, ale również wzrastała toksyczność tych metali. Podobnie zachowywały się cynk i miedź. Cynk w wodach naturalnych zachowuje się podobnie jak ołów. Rozpuszczalność jego (a zatem toksyczność) zależy od odczynu i twardości węglanowej wody. Ze zmniejszeniem się pH i twardości węglanowej wody ilość jonów Cu^{2+} rośnie. Rośnie zatem i toksyczność tego metalu, nie ma bowiem warunków do wytrącania się metali w postaci związków trudno rozpuszczalnych.

Tak więc obok ujemnego wpływu wymywania zanieczyszczeń w chłodniach elektrowniowych, polegającego na wzroście stężeń metali śladowych w wodzie, dochodzi drugi ujemny czynnik — wzrost toksyczności wymywanych metali, związany z obniżeniem pH wody, twardości węglanowej oraz zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie. Inne ciekawe zestawienie podano w tabeli 3.

Tabela 3

PORÓWNANIE STANU ZANIECZYSZCZENIA WÓD POBRANYCH PO PRZEJŚCIU PRZECZ ZRASZALNIKI CHŁODNI ELEKTROWNI TURÓW, MIECHOWICE I ŁAGISZA Z NORMAMI CHEMICZNYMI DLA WÓD W OBIEGU CHŁODZĄCYM

L.p.	Parametr	Jedn.	Wartość normatywna	Elektrownia		
				Turów	Miechowice	Łagisza
1.	pH	—	>7	7,5	7,4	7,0
2.	SO_4^{2-}	mg/l	<400	470,4	893,0	816,0
3.	Fe	mg/l	<1	0,78	0,81	0,79
4.	Cl^-	mg/l	<1000	77,0	77,0	91,0
5.	Sole	mg/l	<3000	741,1	1169,3	1063,4
6.	Twardość ogólna	st.	<80	25,5	52,5	55,5
7.	Twardość węglanowa	—	4—6	7,5	6,9	8,2
8.	Temp. wody na odpływie z chłodni	K	<333	297	298	301

W tabeli tej porównano niektóre parametry fizykochemiczne wód z elektrowni Turów, Łagisza i Miechowice z normami chemicznymi dla wód w obiegu chłodzącym.

Z zestawienia widać, że dla elektrowni górnośląskich dwukrotnie wyższe od dopuszczalnych są stężenia siarczanów. Wiąże się to z dużą ilością siarki w węglu, a dalej z dużym stężeniem dwutlenku i trójtlenku siarki w powietrzu atmosferycznym. Stąd też wynika duża różnica między ilością siarczanów w wodzie chłodzącej z Turowa i elektrowni opalanych węglem kamiennym, a więc Łagiszy, Miechowic. Wyższa od dopuszczalnej jest też twardość węglanowa, która we wszystkich elektrowniach przekracza normy dopuszczalne, obliczone dla warunków bez stabilizacji fosforanami. Wielkość ta obniża swoje wartości przy przejściu przez zraszalniki.

W konkluzji tego tematu stwierdzić należy, że zjawisko wymywania zanieczyszczeń powietrza, przez wodę w zraszalnikach chłodni elektrownianych, jest procesem wyjątkowo szkodliwym i niepożądanym. Jedną z możliwości zapobiegania temu może być dodatek ścieków z elektrowni do wody krążącej w układzie chłodniczym.

Ścieki elektrowniane zawierają szereg zanieczyszczeń, które reagują z wymywanymi metalami, tworząc nieszkodliwe sole. Następowalaby

zatem częściowa neutralizacja metali wypłukiwanych przez wody chłodnicze. Metale w wodzie tej występują bowiem w formie zjonizowanej. Należałoby odpowiednio dobrać proporcje ilości dodatkowych ścieków w stosunku do ilości wody krążącej w obiegu chłodniczym.

Na podstawie wielkości wymywania zanieczyszczeń z powietrza można by badania nad tym zagadnieniem rozpocząć od 10% dodatku ścieków w stosunku do ilości wody.

Użycie ścieków do procesu neutralizacji zanieczyszczeń wymywanych z powietrza ma dodatkowe znaczenie, rozwiązuje ono bowiem częściowo problem usuwania ścieków z elektrowni. Pewnym mankamentem może być temperatura mieszaniny wody i ścieków w układzie chłodniczym. Spowodować może ona wzrost ilości bakterii i drobnoustrojów. Są to jednak rozważania teoretyczne, nie potwierdzone do tej pory badaniami doświadczalnymi.

LITERATURA

1. J. PACYNA: Elektrownie węglowe jako źródło skażenia środowiska metalami i radionuklidami, Rozprawa Habilitacyjna, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 1979.
2. D.G. LANGLEY: Mercury methylation in the aquatic environment, JWPCF, 1, 44, 1973.
3. R.N. SYLVA: The environmental chemistry of copper (III) in aquatic systems, Vater Research, 9, 789, 1976.