

LITERATURA

1. E. GOMÓŁKA, R. SZYPOWSKI: Ćwiczenia laboratoryjne i rachunkowe z chemii wody. Wyd. Wrocław 1971 r.
2. A. JAKUBIK: Uszkodzenia niemechaniczne urządzeń ciepłych elektrowni. Wyd. NOT Warszawa 1974 r.
3. J. JUSZCZAK: Charakterystyczne wskaźniki zanieczyszczeń wody z odnowy (PR-7.01.05.01), IMiGW, Oddział Kraków 1978 r.
4. A. KOWAL: Odnowione wody dla zaopatrzenia przemysłu. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 12/1979 r.
5. A. KOWAL: Technologia wody. Wyd. Arkady — Warszawa 1977 r.
6. A. NALBERCZYŃSKI i inni: Opracowanie pt. Ustalenie metod i parametrów technologicznych odzysku wody ze ścieków aglomeracji przemysłowo-miejskiej regionu Wałbrzycha, 1979 r. IMiGW, Oddz. Wrocław, (PR-7.03.09.01.02.13).
7. Polska Norma PN-72/C-04609. Wstępna jakościowa ocena korozyjnego działania zimnych wód naturalnych na przewody z żeliwa, stali zwykłej i ocynkowanej.
8. Polska Norma PN-74/C-04547 ark. 3. Oznaczanie agresywnego dwutlenku węgla w wodzie.
9. Polska Norma PN-75/C-04630. Woda do celów budowlanych.
10. E. SIERAKOWSKI: Kontrola przygotowania wody w elektrowniach i ciepłowniach, Wyd. NOT Warszawa 1972 r.
11. Standard Methods For Examination of Water and Wastewater, Ed. 13, Washington 1971 r.
12. Water Quality for Industrial Water Supplies. Biological treatment technology. US Department of the interior Federal Water Pollution Central Administration, Washington 1970 r.

mgr inż. Adam Ponikowski

Zakład Badania Jakości Zasobów Wodnych
Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej
Oddział we Wrocławiu

OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWO-DESZCZOWYCH Z HUT MIEDZI METODĄ KOAGULACJI

W wyniku procesów technologicznych stosowanych w hutach miedzi powstają ścieki przemysłowe, w których na podstawie dotychczasowego rozpoznania gospodarki ściekowej wyróżniono trzy odrębne grupy [1, 2]:

- a) ścieki przemysłowo-deszczowe,
- b) ścieki kwaśne
- c) ścieki z mokrego odpylania gazów szybowych (ścieki z MOG).

Każda z wymienionych grup ścieków odprowadzana jest oddzielną kanalizacją i oczyszczana indywidualnie przy zastosowaniu odrębnych technologii i urządzeń. Oczyszczone ścieki odprowadzane są do odbiornika. Dotychczas stosowanymi metodami oczyszczania — usunięcie zanieczyszczeń w stopniu wymaganym przez pozwolenie wodno-prawne, jest bardzo trudne. Podjęto więc badania nad opracowaniem bardziej efektywnych metod oczyszczania poszczególnych grup ścieków [4, 5], a przedmiotem niniejszej pracy było ustalenie na podstawie badań testowych technologii oczyszczania ścieków przemysłowo-deszczowych, których udział w ogólnym odpływie z hut miedzi stanowi około 80%. Ścieki przemysłowo-deszczowe stanowią

głównie zużyte wody pochłonicze z obiegów otwartych, wody z mycia hal produkcyjnych oraz wody deszczowe. Głównymi zanieczyszczeniami tej grupy ścieków są przede wszystkim zawiesiny i metale ciężkie (Cu, Zn, Ni, Pb), natomiast stężenia substancji nieorganicznych (chlorki, siarczany) są wyjątkowo niskie.

METODYKA BADAŃ

Dotychczasowe próby zmierzające do opracowania bardziej efektywnego sposobu oczyszczania tej grupy ścieków wykazały, że powinien on być oparty na procesie koagulacji. W zaprogramowanych badaniach testowych do koagulacji zastosowano: siarczan żelazawy — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, chlorek żelazowy — $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i siarczan glinu — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Przebadano również efekt wspomaganie koagulacji flokulantami krajowymi typu Rokrysoli: WF-1 (flokulant niejonowy), WF-2 (flokulant anionowy) i WF-3 (flokulant kationowy), zawierające około 60% substancji aktywnej.

Badania testowe wykonano w 9-krotnie powtarzanych seriach doświadczalnych, na uśrednionych próbach surowych ścieków, pobieranych

przez całą dobę z częstotliwością co 1 godzinę. Poboru prób dokonywano zarówno w czasie pogody deszczowej (przy wysokości opadu 9,2—41,2 mm/d), jak również w okresie bezdeszczowym i na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań [1, 2] stwierdzono, że tak pobrane próby ścieków mogą być próbami reprezentatywnymi. Charakterystyka badanych ścieków przedstawiała się następująco: odczyn pH 6,2—8,1; chlorki 121—193 mg/dm³ Cl, siarczany 118—292 mg/dm³ SO₄, zawiesiny ogólne 87—142 mg/dm³, utlenialność 22—130 mg/dm³O₂, ChZT 105—474 mg/dm³ O₂, metale ciężkie: miedź 0,38—12,3 mg/dm³ Cu, cynk 2,4—10,8 mg/dm³ Zn, nikiel 0,45—3,4 mg/dm³ Ni, ołów 0,84—1,7 mg/dm³ Pb. Badania prowadzono w dwóch etapach. Etap pierwszy obejmował wyznaczenie optymalnej dawki koagulantów bez środków wspomagawczych. Koagulacje solami żelaza prowadzono po wstępnej korekcie odczynu ścieków tlenkiem wapnia do pH w granicach 8,5—9,0. Koagulanty dozowano jako 1-procentowe roztwory wodne. Wstępną ocenę efektywności koagulacji przy założonej dawce określano: stopniem opalizacji próby i zmętnieniem, szybkością kłaczkowania oraz charakterem osadu. Próby wykazujące najlepsze efekty koagulacji poddawano po 2-godzinnej sedymentacji dalszej analizie fizykochemicznej.

W drugim etapie badań sprawdzono wpływ flokulantów na efekt koagulacji i na możliwość zmniejszenia dawki koagulantu. Proces koagulacji prowadzono analogicznie jak w pierwszym etapie. Flokulanty dodawano do ścieków jako 0,1% roztwory wodne, po 1-minutowym okresie działania uprzednio dodanego koagulantu. Ocenę efektu działania określano wizualnie, przekazując z kolei do dalszej analizy próby o najlepszych efektach oczyszczania. W ściekach oczyszczonych oznaczano: odczyn pH, chlorki, siarczany, zawiesiny ogólne, utlenialność, ChZT [3] oraz metale ciężkie (Cu, Zn, Ni, Pb) metodą absorbcji atomowej. Celem określenia możliwości powtórnego wykorzystania oczyszczonych ścieków w procesach produkcyjnych hut a zwłaszcza do celów chłodniczych, analizę oczyszczonych ścieków rozszerzono o oznaczenie twardości węglanowej.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Koagulacja ścieków siarczanem żelazawym

Koagulacja siarczanem żelazawym wymaga wstępnej korekty odczynu pH do 8,5—9,0; z uwagi na przyspieszenie procesu utleniania jonu Fe⁺² do Fe⁺³. Dawka tlenu wapnia niezbędna do korekty odczynu pH wynosiła 50—120 mg/dm³ (średnio 80 mg/dm³). Najlepsze efekty koagulacji siarczanem żelazawym w zakresie dawek od 60 do 140 mg/dm³ uzyskano przy dawce 100 mg/dm³. Redukcja analizowanych wskaźników zanieczyszczeń wynosiła: zawiesin ogólnych 65—75%, utlenialności 62—86%, ChZT 77—85%, metali ciężkich — miedzi 63—97%, cynku 78—95%, niklu 96—97%, ołowiu 53—76%.

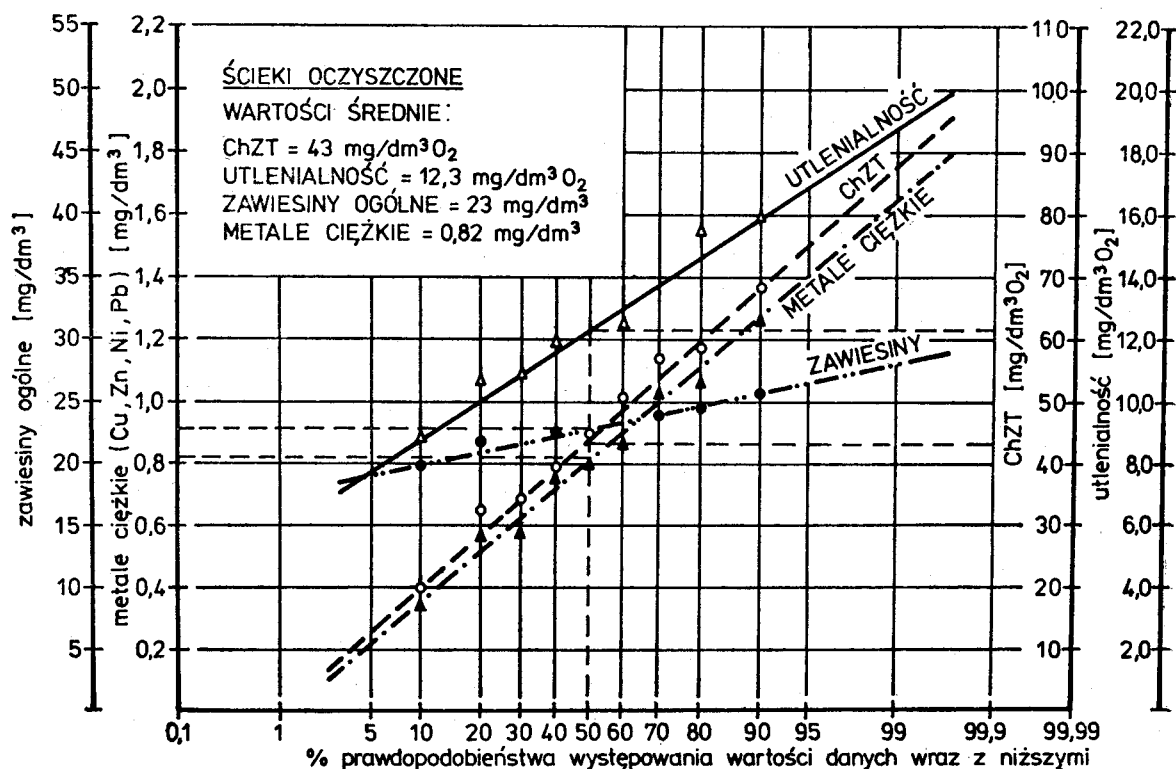
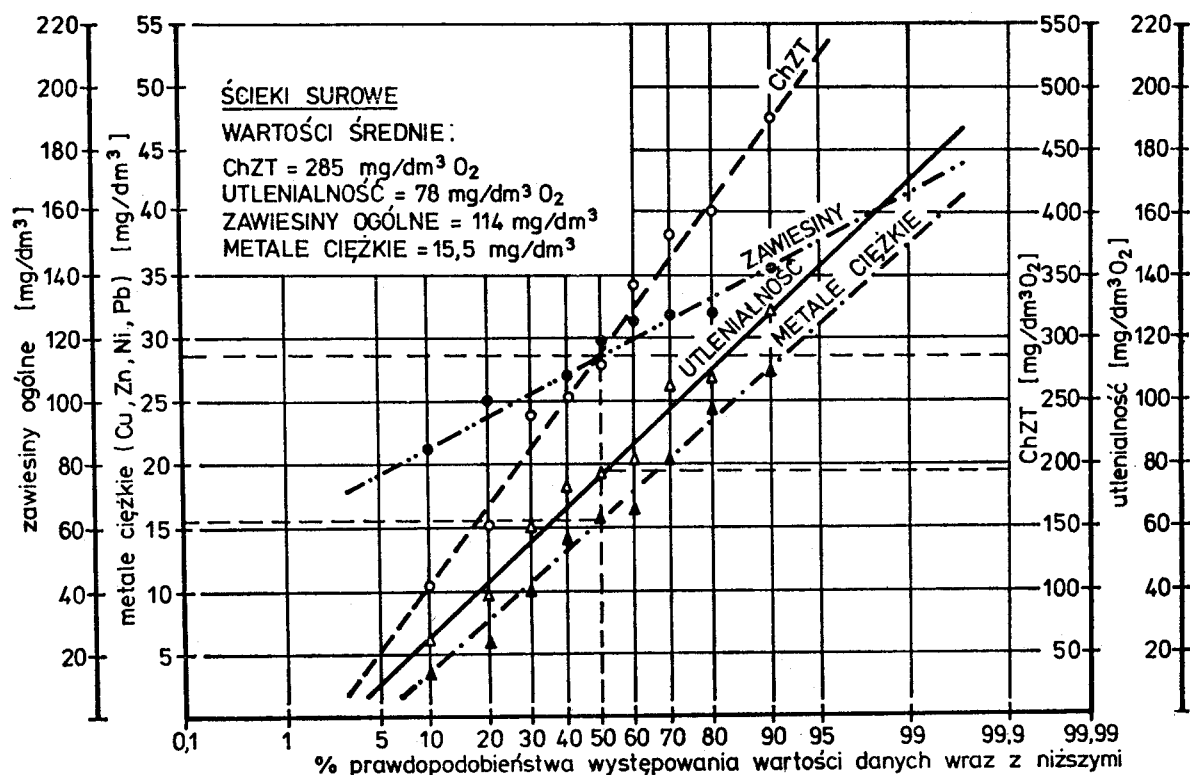
Badając wpływ Rokrysoli na wzrost efektywności procesu koagulacji siarczanem żelazawym stwierdzono, że w zakresie stosowanych dawek: 30, 45, 60, 75, 90 mg/dm³ niezbędny dodatek flokulantu wynosił 0,1—1,2 mg/dm³. Najlepsze efekty koagulacji uzyskano przy dawce siarczany żelazawego 60 mg/dm³ i Rokrysolu WF-1 (0,2 mg/dm³). Rokrysol WF-1 wpłynął na zmniejszenie dawki siarczany żelazawego i w istotny sposób zwiększył efektywność koagulacji. Osad pokoagulacyjny cechował się dużymi rozmiarami kłaczków i wyjątkowo dobrymi właściwościami sedymentacji. Nastąpiło także skrócenie czasu flokulacji. Wzrost efektywności wyrażał się również wyższym stopniem redukcji poszczególnych zanieczyszczeń: zawiesin ogólnych 77—82%, utlenialności 63—88%, ChZT 82—86%, metali ciężkich: miedzi 82—98%, cynku 82—95%, niklu 97—99%, ołowiu 60—82%.

Wyniki koagulacji ścieków samym siarczanem żelazawym i z dodatkiem Rokrysolu WF-1 podano w tabeli 1, a zmienność stopnia redukcji podstawowych wskaźników zanieczyszczeń przedstawiono na rys. 1.

Tabela 1

WYNIKI KOAGULACJI ŚCIEKÓW SIARCZANEM ŻELAZAWYM

L.p.	Wskaźnik zanieczyszczenia	Jednostka	Rodzaj ścieków		
			Surowce	Koagulowane siarczanem żelazawym (100 mg/dm ³)	Koagulowane siarczanem żelazawym (60 mg/dm ³) i Rokrysolem WF-1 (0,2 mg/dm ³)
1	pH	—	6,2— 8,1	8,2— 8,6	8,3— 8,8
2	Chlorki	mg/dm ³ Cl	121 —193	120 —190	120 —190
3	Siarczany	mg/dm ³ SO ₄	118 —292	120 —295	120 —295
4	Zawiesiny og.	mg/dm ³	87 —142	30 — 36	20 — 26
5	Utlenialność	mg/dm ³ O ₂	25 —130	9,4— 18,1	9,2— 16,2
6	ChZT	mg/dm ³ O ₂	105 —474	24,4— 73,2	19,4— 66,8
7	Miedź	mg/dm ³ Cu	0,38— 12,3	0,14— 0,35	0,07— 0,30
8	Cynk	mg/dm ³ Zn	2,4 — 10,8	0,1 — 0,2	0,08— 0,15
9	Nikiel	mg/dm ³ Ni	0,45— 3,4	0,1— 0,25	0,08— 0,15
10	Ołów	mg/dm ³ Pb	0,84— 1,7	0,2 — 0,80	0,15— 0,68
11	Twardość węglanowa	mval/dm ³	—	0,8 — 3,20	0,60— 3,00



Rys. 1 Zmienność podstawowych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych optymalną dawką siarczanu żelazowego (60 mg/dm³) i Rokrysolu WF-1 (0,2 mg/dm³)

Koagulacja ścieków chlorkiem żelazowym

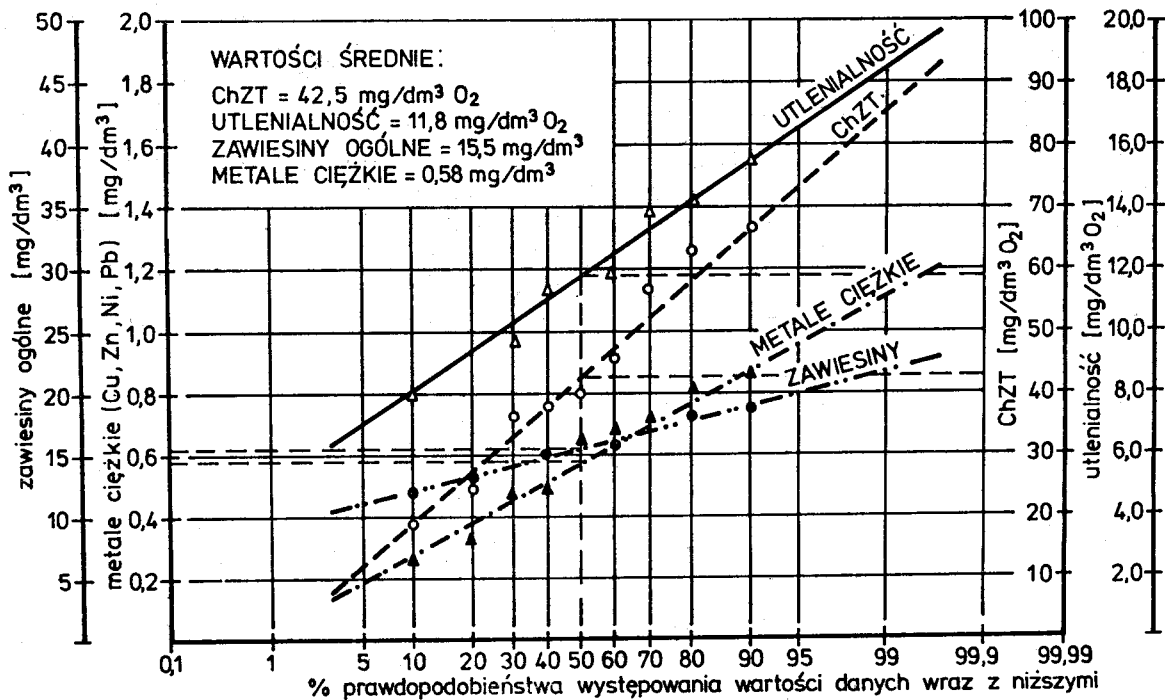
Chlorek żelazowy wykazuje największe zdolności koagulacyjne ze wszystkich soli żelaza, ze względu na wyższy koszt jest rzadziej stosowany przy koagulacji ścieków. Działanie jego jest najbardziej efektywne w przedziale pH 4,0—7,0 i powyżej 8,5. Aby efekt usunięcia metali ciężkich (Cu, Zn, Ni, Pb) był jak największy koagulację ścieków prowadzono przy odczynie pH 8,5—9,0. Koagulacja chlorkiem żelazowym w zakresie dawek 40, 60, 75, 90, 100 mg/dm³ pozwoliła na ustalenie optymalnej dawki wynoszącej 75 mg/dm³. Redukcja poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń wynosiła dla zawiesin ogólnych 77—82⁰/o, utlenialności 65—87⁰/o,

ChZT 79—85⁰/o, metali ciężkich: miedzi 61—98⁰/o, cynku 78—94⁰/o, niklu 96—97⁰/o, ołowiu 68—79⁰/o. Analizując wspomagawcze działanie Rokrysoli stwierdzono, że najlepsze efekty uzyskano przy dawce chlorku żelazowego 50 mg/dm³ i 0,2 mg/dm³ Rokrysolu WF-1. Przy tych parametrach proces redukcja poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń wynosiła dla: zawiesin ogólnych 86—87⁰/o, utlenialności 68—88⁰/o, ChZT 82—86⁰/o, metali ciężkich: miedzi 74—98⁰/o, cynku 88—97⁰/o, niklu 98—99⁰/o, ołowiu 70—86⁰/o. Wyniki koagulacji podano w tabeli 2, a zmienność efektu redukcji podstawowych wskaźników zanieczyszczeń przedstawiono na rys. 2.

Tabela 2

WYNIKI KOAGULACJI ŚCIEKÓW CHLORKIEM ŻELAZOWYM

L.p.	Wskaźnik zanieczyszczenia	Jednostka	Rodzaj ścieków		
			Surowce	Koagulowane chlorkiem żelazowym (75 mg/dm ³)	Koagulowane chlorkiem żelazowym (50 mg/dm ³) i Rokrysolem WF-1 (0,2 mg/dm ³)
1	pH	—	6,2— 8,1	8,2— 8,6	8,3— 8,7
2	Chlorki	mg/dm ³ Cl	121—193	125 —196	125 —196
3	Siarczany	mg/dm ³ SO ₄	118 —292	118 —295	118 —295
4	Zawiesiny og.	mg/dm ³	87 —142	20 — 26	12 — 19
5	Utlenialność	mg/dm ³ O ₂	25 —130	8,8— 16,8	8,0— 15,6
6	ChZT	mg/dm ³ O ₂	105 —474	22,0— 71,4	19,2— 65,6
7	Miedź	mg/dm ³ Cu	0,38— 12,3	0,15— 0,30	0,10— 0,15
8	Cynk	mg/dm ³ Zn	2,4— 10,8	0,10— 0,20	0,06— 0,10
9	Nikiel	mg/dm ³ Ni	0,45— 3,4	0,10— 0,25	0,05— 0,12
10	Ołów	mg/dm ³ Pb	0,84— 1,7	0,18— 0,55	0,10— 0,50
11	Twardość węglanowa	mg/dm ³	—	0,80— 3,00	0,6— 3,00



Rys. 2. Zmienność podstawowych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych optymalną dawką chlorku żelazowego (50 mg/dm³) i Rokrysolu WF-1 (0,2 mg/dm³)

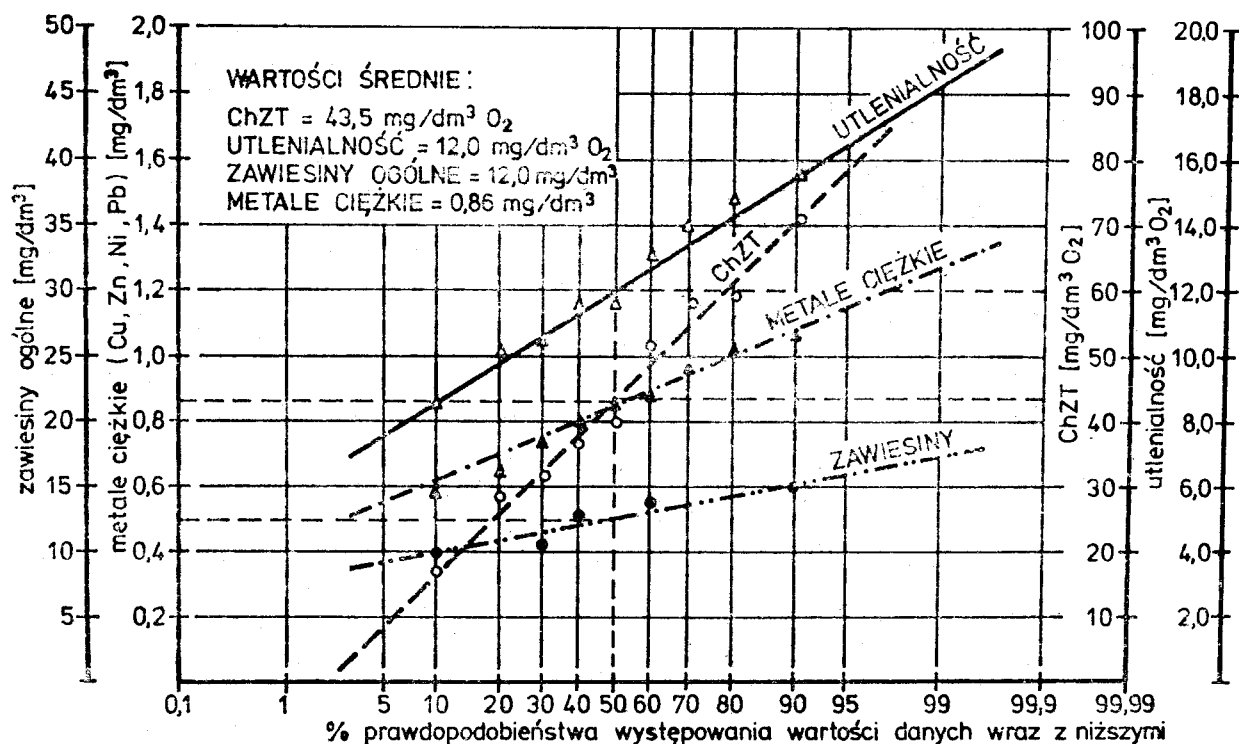
Koagulacja ścieków siarczanem glinu

Siarczan glinu jest jednym z najefektywniejszych koagulantów, posiadającym szczególnie duże zdolności usuwania barwy i zawiesin. Do wad siarczanu glinu należy stosunkowo wysoka cena, a także duża wrażliwość na niskie temperatury (1–4°C), powodujące zwiększenie hydratacji zolu wodorotlenku glinu. Proces kłaczkowania jest wtedy hamowany, a glin przedostaje się do oczyszczonych ścieków. Przy pH powyżej 8, wodorotlenek glinowy zaczyna się rozpuszczać, co powoduje jego nieprzydatność do koagulacji przy wysokich wartościach odczynu pH. Efektywność działania siarczanem glinu oceniono w zakresie odczynu pH 8,0–8,4 korygowanego tlenkiem wapnia (średnia dawka 60 mg/dm³). Przy tych warunkach koagulacji otrzymano dobre wydzielenie się metali cięż-

kich z równoczesnym zahamowaniem rozpuszczania się wodorotlenku glinu. Stosując dawki siarczanu glinu 50, 60, 70, 80, 90 mg/dm³, najlepsze efekty uzyskano przy dawce 70 mg/dm³. Redukcja poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń wynosiła dla: zawiesin ogólnych 88–89%, utlenialności 66–88%, ChZT 81–85%, metali ciężkich: miedzi 60–97%, cynku 78–95%, niklu 94–98%, ołowiu 73–74%. Rokrysol WF-1 w dawce 0,2 mg/dm³ wpłynął na zmniejszenie dawki siarczanu glinu do 50 mg/dm³ i na obniżenie zawartości metali ciężkich w oczyszczonych ściekach. Zawartość pozostałych wskaźników zanieczyszczeń była praktycznie zbliżona do wyników koagulacji samym siarczanem glinu. Wyniki koagulacji przedstawiono w tabeli 3, a zmienność efektu redukcji zawiesin ogólnych, utlenialności, ChZT i metali ciężkich (Cu, Zn, Ni, Pb) na rys. 3.

Tabela 3

WYNIKI KOAGULACJI ŚCIEKÓW SIARCZANEM GLINU					
Rodzaj ścieków					
L.p.	Wskaźnik zanieczyszczenia	Jednostka	Surowce	Koagulowane siarczanem glinu (70 mg/dm ³)	Koagulowane siarczanem glinu (50 mg/dm ³) i Rokrysolem WF-1 (0,2 mg/dm ³)
1	pH	—	6,2— 8,1	8,0— 8,2	8,2— 8,4
2	Chlorki	mg/dm ³ Cl	121 —193	120 —190	120 —190
3	Siarczany	mg/dm ³ SO ₄	118 —292	121 —295	121 —295
4	Zawiesiny og.	mg/dm ³	87 —142	10 — 15	10 — 15
5	Utlenialność	mg/dm ³ O ₂	25 —130	8,5— 15,9	8,5— 15,6
6	ChZT	mg/dm ³ O ₂	105 —474	20,0— 70,2	19,8— 70,2
7	Miedź	mg/dm ³ Cu	0,38— 12,3	0,17— 0,44	0,15— 0,30
8	Cynk	mg/dm ³ Zn	2,4— 10,8	0,12— 0,20	0,10— 0,15
9	Nikiel	mg/dm ³ Ni	0,45— 3,4	0,16— 0,20	0,15— 0,20
10	Ołów	mg/dm ³ Pb	0,84— 1,7	0,30— 0,38	0,22— 0,45
11	Twardość węglanowa	mval/dm ³	—	1,00— 2,80	1,20— 2,70



Rys. 3 Zmienność podstawowych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych optymalną dawką siarczanu glinu (50 mg/dm³) i Rokrysolu WF-1 (0,2 mg/dm³).

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-