

dr inż. Tadeusz Marcinkowski

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej

ZASTOSOWANIE MASY DOFILTR DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW Z PRODUKCJI ODCZYNNIKÓW CHEMICZNYCH

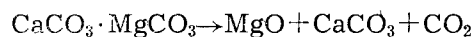
Do neutralizacji i oczyszczania kwaśnych ścieków, zawierających metale ciężkie najczęściej stosuje się wapno palone w postaci mleka wapiennego. Po oddzieleniu przez sedymentację wytrąconych wodorotlenków metali, ciecz nadosadową odprowadza się do odbiornika względnie do kanalizacji. Przy dużych ilościach ścieków metoda ta jest kosztowna, a duże wahania stężeń i odczynu stwarzają poważne trudności eksploatacyjne. Częściowo zapobiega się temu przez stosowanie zbiorników wyrównawczych o kilkugodzinnym czasie przetrzymywania.

W celu obniżenia kosztów eksploatacji stosuje się wapno odpadowe, np. wapno pokarbidowe ze spawalni lub błoto defekcyjne z cukrowni. Ze względu na koszty, nie stosuje się powszechnie wodorotlenku sodowego, mimo że zapewnia on wytrącanie niewielkich ilości osadów. Praktycznie do oczyszczania ścieków stosowany jest tylko ług odpadowy.

Do neutralizacji ścieków, zawierających kwas solny i azotowy stosuje się również wapień [1] w postaci złóż zatopionych o przepływie z góry do dołu, o przepływie poziomym lub jako złoża zraszane. Do neutralizacji małych ilości ścieków stosuje się złoża wypełnione CaCO_3 lub MgO . W RFN w małych zakładach odprowadzających ścieki do kanalizacji, stosuje się filtry napowietrzane ze złożem z prażonego magnezytu wg metody „Sinacid” [1]. Aktywna masa neutralizująca — Sinacid — zawiera, jako czynnik reagujący wodorotlenek magnezu o różnej wielkości ziaren (udział wodorotlenku magnezu — 90%). Do neutralizacji wystarcza 10-minutowy czas kontaktu. Opóźniający wpływ metali ciężkich na czas reakcji rekompensuje napowietrzanie masy filtracyjnej. Wodorotlenki metali ulegają wytrąceniu i można je zatrzymać w osadniku. Filtry tego typu nie nadają się do neutralizacji silnie stężonych ścieków kwaśnych.

W USA do neutralizacji, prowadzonej w temperaturze 348 K zaproponowano stosowanie dolomitu w bryłach lub sproszkowanego [2]. Wykorzystanie dolomitu zasługuje na uwagę, szczególnie dlatego, że minerał ten jest bardzo rozpowszechniony w Polsce. Jego bogate złoża występują na Górnym i Dolnym Śląsku oraz w Górach Świętokrzyskich.

Dolomit jest to węglan wapniowo-magnezowy $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ o zmiennej zawartości magnezu. Biorąc pod uwagę możliwości neutralizacji ścieków kwaśnych oraz usuwanie zawartych w nich metali ciężkich, przeprowadzono badania z dolomitami częściowo zdekarbonizowanym znajdującym się w handlu pod nazwą dofiltr. Otrzymywanie dofiltru [3] przebiega w procesie prażenia dolomitu w temperaturze 773—1273 K i w wyniku tego, ulega on dysocjacji wg poniższej reakcji chemicznej:

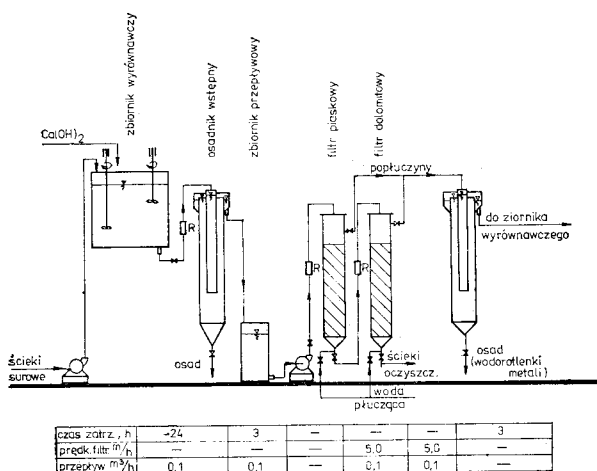


Produktem tej reakcji jest substancja stała będąca mieszaniną tlenku magnezowego i węglanu wapniowego. Prawdopodobnie wyprażony dofiltr zawiera około 65% CaCO_3 , 24% MgO , niewielką ilość — około 4% nie rozłożonego MgCO_3 oraz 0—7% CaO w postaci wolnej. Czynnikiem aktywnym w dofiltrze jest hydratyzujący tlenek magnezu, natomiast jego nośnikiem jest węglan wapnia. Zawartość wolnego CaO w dofiltrze ma również istotne znaczenie, ponieważ przy hydratacji CaO następuje obniżenie zawartości materiału i jego wytrzymałości mechanicznej. Zastosowanie dolomitu, częściowo zdekarbonizowanego do oczyszczania ścieków ma tę zaletę, że w czasie jednej operacji łączy się neutralizację oraz usuwanie metali ciężkich.

Cel i zakres badań

Celem badań było sprawdzenie przydatności masy filtracyjnej dofiltru do neutralizacji ścieków kwaśnych oraz usuwania zawartych w nich metali ciężkich. W badaniach wykorzystano ścieki z jednej z krajowych Fabryk Odczynników Chemicznych [5]. Badania prowadzono w dwóch etapach. W pierwszym etapie — laboratoryjnym prowadzono próby na ściekach ogólnozakładowych, średniodobowych, zlewanych z prób pobieranych w odstępach jednogodzinnych. Zakres zmienności składu tych ścieków przedstawiał się następująco: odczyn od 1,20 do 6,36 pH, ChZT od 257 do 929 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$, ciała rozpuszczone ogólne od 4276 do 9974 mg/dm^3 , suma jonów metali ciężkich (Cr, Ni, Cu, Zn, Hg, Pb) od 27,87 do 482,20 mg/dm^3 .

Badania filtracji przez złożę kolumnowe, wypełnione masą dofiltr prowadzono po uprzednim przefiltrowaniu ścieków przez filtr piaskowy. Wysokość złoża: piaskowego i dofiltr wynosiła $H=1,0$ m, natomiast prędkość filtracji $V_f=3$ m/h. Już jednokrotna filtracja prowadzona przez okres 4—6 h zapewniała neutralizację ścieków do odczynu około 8 pH oraz uzyskiwano obniżenie: ilości metali o około 85%, ilości ciał rozpuszczonych o około 15%, nie ulegała natomiast zmianie wartość ChZT. W oparciu o wyniki badań laboratoryjnych przeprowadzono badania oczyszczania ścieków ogólnozakładowych w skali ułamkowo-technicznej w urządzeniach modelowych zlokalizowanych na terenie fabryki. Badania te określono jako etap drugi i prowadzono je w układzie ciągłym przez okres kilku miesięcy. Stanowisko badawcze stanowił zbiornik o jednodobowym czasie przetrzymywania, osadnik wstępny pionowy, filtr piaskowy i filtr z masą dofiltr o uziarnieniu $d=3-7$ mm i wysokości złoża $H=1$ m oraz średnicy $D=0,35$ m. Prędkość filtracji wynosiła $V_f=3$ m/h.



Rys. 1 Schemat stacji pilotowej oczyszczania ścieków ogólnozakładowych

Zakres zmienności składu ścieków w tym etapie badań przedstawiał się następująco: odczyn od 0,95 do 13,41 pH, ciała rozpuszczone ogólne od 5922 do 18161 mg/dm³, ChZT od 183 do 1786 mg O₂/dm³, suma jonów metali ciężkich (Cu, Zn, Cr, Cd, Mn, Pb, Hg) od 0,58 do 691,57 mg/dm³.

Początkowo filtrowano ścieki o odczynie 2,5—4,5 pH i stwierdzono szybkie zatykanie się złoża — niejednokrotnie już po dwóch godzinach filtracji. Było to wynikiem destruktywnego oddziaływania mocno kwaśnych ścieków na strukturę złoża — stwierdzono zużycie masy złoża od 2 do 3 dm³/m³ ścieków. Także przyczyną szybkiego zatykania się złoża była duża zawartość jonów metali w ściekach, które intensywnie wytrącały się w złożu wskutek obniżenia się odczynu do blisko 8 pH. Wymagało to częstego płukania złoża. Popłuczyny odprowadzano do osadnika wtórnego, w którym oddzielano osad zawierający metale ciężkie, natomiast ciecz nadosadową zwracano do zbiornika wyrównawczego.

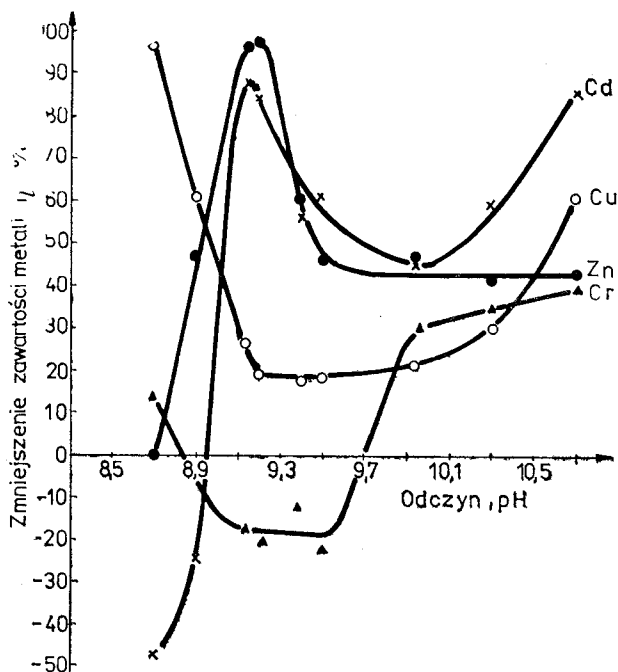
Po kilku dniach prób stwierdzono również znaczne obniżenie się wytrzymałości mechanicznej ziaren złoża. Z tych względów zmieniono sposób oczyszczania ścieków, stosując w zbiorniku wyrównawczym alkalizowanie ścieków mlekiem wapiennym do odczynu 8,7—10,7 pH. Zapewniło to wydzielenie znacznej części jonów metali od 70 do 90% w osadniku wstępnym, dzięki czemu obniżył się ich ładunek w dopływie do filtra dolomitowego, a także zostało wyeliminowane szkodliwe działanie ścieków kwaśnych na strukturę ziaren wypełnienia. Po tej modyfikacji złoża dofiltr spełniało rolę czynnika doczyszczającego ścieki z zawartych w nich, a pozostałych po wstępnym strąceniu, jonów metali ciężkich. Stwierdzono, że cykl filtracji wydłużył się do około dwudziestu godzin. Płukanie złoża rozpoczynano w momencie, gdy przepływ ulegał zmniejszeniu o 20% przepływu ustalonego (100 dm³/h). W tym układzie badania złoża dofiltr, ze względu na możliwości usuwania pozostałych po wstępnym strącaniu metali ciężkich oraz towarzyszących zdolności buforujących odczyn ścieków, kontynuowano przez sześćdziesiąt dni. Testowaniem — oprócz wielu metali zawartych w tych ściekach — objęto: cynk, kadm, miedź i chrom. Poza tym przebadano skuteczność dofiltru w odniesieniu do takich wskaźników zanieczyszczeń jak: ChZT, ciała rozpuszczone ogólne i lotne oraz sucha pozostałość.

Wyniki badań

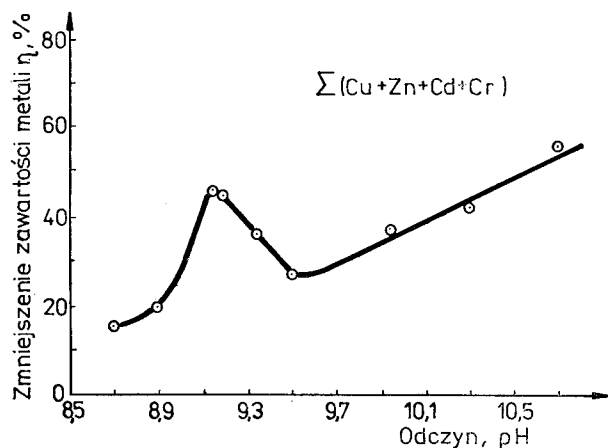
Interpretację wyników badań, dotyczących przypadku z alkalizowaniem ścieków przed złożem dofiltr, przedstawiono graficznie na rysunkach 2, 3 i 4. Rysunek 2 przedstawia stopień usuwania w złożu dofiltr jonów Cu, Zn, Cd i Cr ze ścieków o odczynie 8,7—10,7 pH. Stwierdzono ponad 97-procentowe usuwanie Zn przy 9,1 pH, blisko 90-procentowe usuwanie Cr przy 10,7 pH. Natomiast w zakresie odczynu 8,8—9,7 pH zauważono przechodzenie chromu do roztworu, to samo dotyczy kadmu lecz dla zakresu 8,7—8,95 pH.

Natomiast rysunek 3 obrazuje sumę usuwanych metali, której przeciętna wartość wynosiła 40%. Wyniki powyższe uzyskano dla stężenia jonów metali od 10 do 30 mg/dm³ w dopływie do złoża, natomiast w odpływie uzyskano stężenia od 2 do 12 mg/dm³. Równocześnie stwierdzono: 20-procentowe usuwanie suchej pozostałości (rys. 4), około 7-procentowe obniżenie zawartości ciał rozpuszczonych ogólnych, natomiast niemal wcale nie ulegała zmianie wartość ChZT. Średnie zużycie masy dofiltr dla tej fazy badań wynosiło 0,2 dm³/m³ oczyszczonych ścieków.

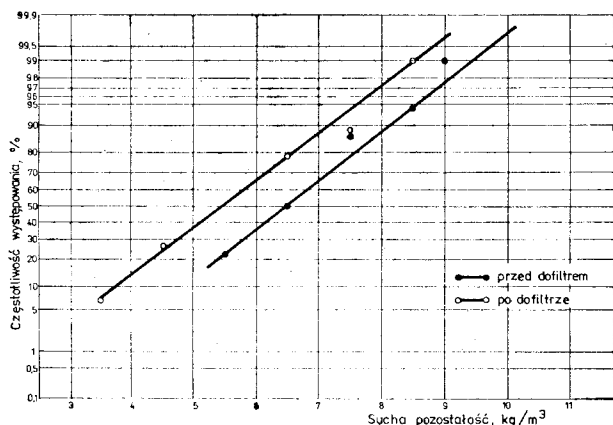
Ponadto stwierdzono buforujące działanie badanego złoża dolomitowego na odczyn ścieków. Zatem na rysunku 5 zamieszczono wykres zmian odczynu pH ścieków dopływających do złoża, który zmieniał się od 3,0 do 10,7 pH. W odpływie uzyskiwano ścieki o odczynie odpowiednio od 5,8 do 10,2 pH. Natomiast w za-



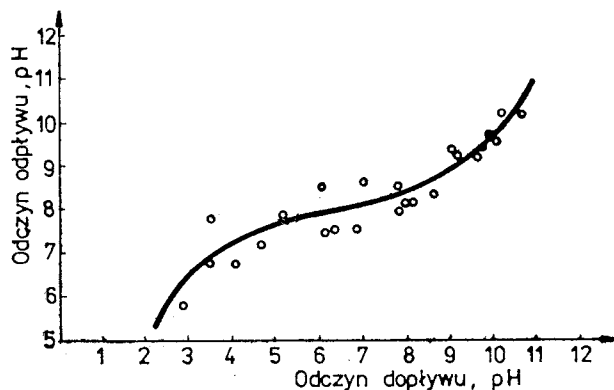
Rys. 2 Efekty usuwania testowanych metali w złożu dofiltru w zależności od pH ścieków dopływających



Rys. 3 Efekty usuwania sumarycznej ilości testowanych metali w złożu dofiltru w zależności od pH ścieków dopływających



Rys. 4 Proste sumowe częstotliwości występowania wraz z niższymi suchą pozostałości



Rys. 5 Zależność pH ścieków odpływających ze złoża dofiltru od pH ścieków dopływających

kresie odczynu ścieków dopływających wynoszącym od 3,5 do 8,7 pH uzyskiwano w odpływie odpowiednio od 6,8 do 8,3 pH.

Wnioski z badań

1. Masy dofiltru (o badanym uziarnieniu) nie można stosować do oczyszczania ścieków silnie kwaśnych, gdyż powodują one szybkie jej zużycie obniżając równocześnie wytrzymałość mechaniczną (niszczenie struktury ziaren złoża). Ścieki o odczynie 6–10 pH nie zakłócają procesu i nie działają niszcząco, a jednocześnie możliwe jest uzyskanie w odpływie odczynu pozwalającego na odprowadzenie ich do miejskiej sieci kanalizacyjnej (6,5–9,0 pH).
2. Dopływ ścieków o stężeniu jonów metali, powyżej 100 mg/dm³, powoduje szybkie zatykanie porów złoża wytrącającymi się w nim wodorotlenkami tych metali.
3. Efekt usuwania testowanych metali ze ścieków w procesie filtracji przez dofiltr jest w przybliżeniu zgodny z wykresem rozpuszczalności metali ciężkich w zależności od stężenia i odczynu pH podanym przez Wedekinda [1].
4. Ze względu na wymogi dotyczące odprowadzania ścieków do kanalizacji miejskiej, stężenie metali ciężkich w dopływie na złożo nie powinno być większe niż 10 mg/dm³.
5. Badania potwierdzają również, że do neutralizacji ścieków silnie kwaśnych najkorzystniej jest stosować (ze względu na koszty i sposób prowadzenia procesu) wapno w postaci: pylistej lub suspensji w wodzie. Postać i rodzaj stosowanego wapna są bowiem zależne od: ilości, rodzaju i składu neutralizowanych ścieków.

LITERATURA

1. F. MEINCK, H. STOFF, H. KOHLSCHÜTTER: Ścieki przemysłowe, Arkady, Warszawa 1975.
2. F. MALZ: Über die Anwendung von Ionenaustauschern zur Behandlung von Abwässern, Industrieabwasser 1965. Kommunal Verlag Düsseldorf.
3. A. KOLACZKOWSKI: Wytwarzanie przeciwkorozyjnych powłok ochronnych w wodociągach za pomocą dolomitu częściowo zdekarbonizowanego. GWiTS 1962, s. 365–368.
4. E. BUCZYŁO: Oczyszczanie ścieków z wytrawialni i galwanizerni. Wyd. Śląsk. Katowice 1974, s. 65.
5. Raport Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska P. Wr. Raport serii SPR nr 30/79, Wrocław, 1979.