ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1966
Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 9 Nr kol. 159

MARIA ZDYBIEWSKA, ANNA SZNURA

PRÓBY ZASTOSOWANIA JONITÓW DO ODZYSKIWANIA I UNIESZKODLIWIANIA NIEKTÓRYCH SUBSTANCJI ZAWARTYCH W ŚCIEKACH PRZEMYSŁOWYCH I. REGENERACJA CHROMU

Wraz z rozwojem przemysłu narasta problem dokładnego i ekonomicznego oczyszczania ścieków przemysłowych. Dużą wagę, oprócz usuwania, przykłada się do odzyskiwania cennych substancji zawartych w zużytych wodach poprodukcyjnych i zawracania ich do powtórnego wykorzystania w procesie technologicznym.

Ścieki zawierające chrom powstają w zakładach z chemicznej i elektrochemicznej obróbki metali, w przemyśle garbarskim i innych. Dotychczas ścieki te oczyszczano na drodze chemicznej stosując redukcję jonów chromu sześciowartościowego do trójwartościowego jonu chromawego, a następnie przeprowadzając w nierozpuszczalny wodorotlenek chromu przy pomocy silnej zasady. Metoda fizyczna oczyszczania ścieków zawierających chrom polega na elektrolizie ścieków w elektrolizerze o żelaznej katodzie i anodzie. W tych warunkach powstaje chromian żelaza w postaci osadu opadającego na dno elektrolizera.

Metody fizyczne i chemiczne stosowane są w tych przypadkach, gdy mamy do czynienia ze znaczną zawartością jonów chromu. Jednak w ściekach jony chromu występują czasami w niewielkich stężeniach i ilości te są zbyt małe, by można zastosować metody fizyczne lub strąceniowe, a jednocześnie zawartość metalu w ściekach jest tego rzędu, że według istniejących przepisów prawnych [1] ścieki te nie mogą być wprowadzane do odbiornika. Dlatego też konieczne wydaje się znalezienie metody, która pozwoliłaby na zatrzymanie i unieszkodliwienie oraz ewentualne odzyskanie metali ze ścieków.

Wśród wielu stosowanych metod czynione są również liczne próby zastosowania do tego celu odpowiednich jonitów dla

usunięcia metali, a następnie odzyskania metali z jonitów, przy ich regeneracji.

W ściekach z zakładów wytrawiania metali, chrom występuje w postaci trójwartościowego kationu chromawego i sześciowartościowego anionu chromianowego lub dwuchromianowego. W zależności od tego, z którą postacią chromu mamy do czynienia, stosujemy odpowiednie jonity. Trójwartościowy jon chromawy zatrzymuje się na kationitach w postaci wodorowej, a następnie regenerację zatrzymanego przez kationit jonu przeprowadza się roztworem kwasu solnego [2]. Przy tym udaje się odzyskać około 80% zatrzymanego przez kationit jonu $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$, gdyż posiadają one zdolność tworzenia kompleksowych jonów siarczanowych, nie dających się zatrzymać na kationicie [3, 4].

Sześciowartościowy chrom w postaci anionu chromianowego lub dwuchromianowego może być wychwytywany ze ścieków na anionitach w postaci chlorkowej. Odzyskanie zatrzymanych jonów Cr_2O_4'' lub Cr_2O_7'' z anionitu może być przeprowadzone za pomocą jakiegoś wodorotlenku [3, 4].

Inni autorzy [5] zalecają regenerację anionitu obsadzonego jonami Cr^{VI} mieszaniną NaOH i NaCl, gdyż podwyższa to wytrzymałość mechaniczną anionitu i zwiększa stopień usunięcia zatrzymanych na anionicie jonów.

ŁURIE i ANTIPOWA [6] stosowali do odzyskiwania chromu sześciowartościowego różne roztwory regenerujące w zależności od budowy anionitu. W przypadku anionitu AW-17, zawierającego 16% dwuwinylo-benzenu do regeneracji stosowali 10% NaOH, a następnie 10% HCl. Ten sam anionit o zawartości 6% dwuwinylobenzenu regenerowali mieszaniną 10 g/l NaOH i 70 g/l NaCl. Analogiczne wyniki dawało zastosowanie mieszaniny 20 g/l NaOH i 60 g/l NaCl. Metoda opisana przez RIABCZIKOWA [3] pozwalała odzyskać 85% zatrzymanego Cr^{VI} natomiast pozostałe metody dawały praktycznie wyniki bliskie 100%, warunkiem jednak było uprzednie przeprowadzenie anionitu w postać chlorkową.

Przedstawione poniżej doświadczenia miały na celu stwierdzenie możliwości wydzielenia ze ścieków zakładów wytrawiania metali chromu metodą jonitową, a następnie jego ilościowego odzyskania.

Część doświadczalna

Wymianę jonową prowadzono w kolumnach laboratoryjnych proponowanych przez SAMUELSONa [7]. Kolumny te miały pojemność 80 ml. Przepływ cieczy następował z dołu do góry. Dla lepszej wymiany jonów używano jonitów o granulacji 0,25--1,0 mm.

Cechy jonitów stosowanych do usuwania i odzyskiwania jonów chromu były następujące [8]:

a) kationity

Lewatyt S-100,	prod.	Bayer Co-NRF;	zdol. wym.	4,75 mval/g
Wofatyt F	"	VEB-Wolfen NRD;	" "	2,9 mval/g
MK-2	"	Polska	" "	0,9 mval/g

b) anionity

Wofatyt L-150, prod. VEB-Wolfen NRD; zdol. wym. 10,0 mval/g.

Ścieki poddawane badaniom pochodziły z zakładów produkcyjnych opakowania metalowe.

Metale zawarte w ściekach oddziałów wytrawiania metali oznaczano kolorymetrycznie. Sumę żelaza oznaczano z rodankiem amonu; cynk z fioletem krystalicznym [9], miedź z dwuetylodwutiokarbaminianem sodu; nikiel z dwumetyloglioksymem [10], a ołów z ditizonem [9].

Szczególną uwagę zwrócono na dokładnie ilościowe oznaczenie chromu trój- i sześciowartościowego obok siebie. Chrom sześciowartościowy oznaczano kolorymetrycznie w silnie kwaśnym ośrodku z dwufenylokarbazydem [10]. Natomiast chrom trójwartościowy utleniano uprzednio do chromu sześciowartościowego nadsiarczanem amonu i oznaczano w tej postaci wspólnie z chromem sześciowartościowym. Z różnicy wyników oznaczeń otrzymywano stężenie $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ występującego w ściekach.

Średnie wyniki z pięciu serii oznaczeń podano w tablicy I.

Doświadczenia nad usuwaniem chromu ze ścieków rozpoczęto od napełnienia do 7/8 objętości kolumn napęczniałymi jonitami. Kationity przeprowadzono w formę wodorową a anionit w formę chlorkową przez przepuszczenie 2% HCl. Po wypłukaniu nadmiaru kwasu solnego przystąpiono do właściwych doświadczeń. Każdorazowo przez kolumny przepuszczano 1-litrowe porcje ścieków o składzie podanym w tablicy I.

Tablica I

Stężenie metali w ściekach z wytrawialni
(wyniki z pięciu serii oznaczeń)

J o n y	Stężenie mg/l od-do
Chrom ogólny	2300÷2320
Chrom trójwartościowy	568÷575
Chrom sześciowartościowy.	1730÷1745
Żelazo	0
Cynk	280÷310
Miedź	4÷5
Nikiel	0
Ołów	5÷10

Stosowana szybkość przepływu wynosiła średnio 0,5-0,6 l/godz. Dla uniknięcia przypadkowości cykl przepuszczania poszczególnych partii ścieków powtarzano trzykrotnie.

Jako kontrolę analityczną procesu zatrzymania metali na kationitach stosowano oznaczanie w wycieku z kolumn stężenia chromu trój- i sześciowartościowego podanymi uprzednio metodami.

Wyniki zatrzymania $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$ na kationitach przedstawia tablica II.

Regenerację kationitów i wymywanie zatrzymanych jonów $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$ przeprowadzono 6% wodnym roztworem HCl, przepuszczając ciecz z analogiczną szybkością jak poprzednio. Ilości używanego roztworu regenerującego były różne w zależności od kationitu. W przypadku Lewatytu S-100 dla całkowitego wymycia $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$ trzeba było 250-280 ml roztworu HCl; dla regeneracji Wofatytu F 330-360 ml i dla kationitu MK-2 około 300 ml roztworu regenerującego. Wyniki regeneracji kationitów i stopień odzyskania $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$ obrazuje tablica III.

Stwierdzono, że kationity Wofatyt F i MK-2 wykazywały własności redukowania chromu sześciowartościowego do trójwartościowego i stąd wyciek z jonitów zawierał tylko jony

Tablica II

Zatrzymanie $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ na stosowanych kationitach
(wyniki z trzech serii doświadczeń)

Nazwa kationitu	Początkowe stężenie $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ w ściekach	Ilość jonów $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ zatrzymana na kationicie	Końcowe stężenie $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ w wycieku	Stopień zatrzymania jonów $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ %
Lewatyt S-100	570	370-390	180-200	66,7-70,0
Wofatyt F	2310	1100-1110	1200-1210	49,5-50,0
MK-2	2310	570	1740	26,0

Uwaga: Kationity Wofatyt F i MK-2 posiadały zdolność redukcji jonów Cr^{VI} do Cr^{III}.

Tablica III

Stężenie jonów $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ w roztworze regenerującym kationity
(wyniki z trzech serii doświadczeń)

Nazwa kationitu	Ilość 6% HCl użytego do regeneracji ml	Stężenie jonów $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ w roztworze regenerującym mg/l	Stopień odzyskania jonów $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ %
Lewatyt S-100	250-280	1210-1280	77,0-81,0
Wofatyt F	330-360	2400-2480	75,0-78,0
MK-2	300-310	1500	79,0-80,0

Tablica IV

Zależność redukcji chromianu do jonu chromawego od ilości kationitu MK-2 w kolumnie

Ilość kationitu MK-2 w kolumnie	Stężenie jonów $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ w wycieku mg/l	Stężenie jonów $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ w roztworze regenerującym mg/l
100 ml	900	powyżej 2000
70 ml	1740	1500

Tablica V

Regeneracja chromianu z anionitu Wofatyt L-150

Numer serii	Ilość mieszaniny NaCl i NaOH użyta do regeneracji ml	Stężenie chromianu w roztworze regenerującym mg/l	Stopień odzyskania chromianu %
I	380	4500	97,7
II	400	4300	98,9
III	380	4500	97,7

Tablica VI

Stężenie jonów $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ po przejściu ścieków przez anionit Wofatyt L-150 i dwukrotnym przepływie wycieku z anionitu przez kationity
(wyniki z trzech serii doświadczeń)

Nazwa kationitu	Stężenie jonów $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ w wycieku z anionitu mg/l	Stężenie jonów $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ w wycieku z kationitu			
		po jednokrotnym przejściu przez kationit		po dwukrotnym przejściu przez kationit	
		mg/l	% zatrz.	mg/l	% zatrz.
Lewatyt S-100	570	170-180	68,4-70,2	70-75	86,8-87,7
Wofatyt F	570	200-220	61,4-65,0	80-90	84,2-85,9
MK-2	570	270-280	50,8-52,7	100	82,5

Tablica VII

Usunięcie metali
ze ścieków z wytrawialni przy pomocy jonitów

Jony	Stężenie początk. jonów w ściekach surowych mg/l	Ścieki przepuszczone przez anionit i wyciek dwukrotnie przepuszczony przez kationity					
		Wofatyt S-100		Wofatyt F		MK-2	
		mg/l	% zatrz.	mg/l	% zatrz.	mg/l	% zatrz.
Chrom ogólny	2310	70-75	93,4-93,9	80-90	92,1-92,9	100	91,3
Chrom trójwartościowy	570	70-75	86,8-87,7	80-90	84,2-85,9	100	82,5
Chrom sześciowartościowy	1740	0	100,0	0	100,0	0	100,0
Cynk	300	10	97,0	10	97,0	10	97,0
Miedź	5	0	100,0	0	100,0	0	100,0
Ołów	10	0	100,0	0	100,0	0	100,0

$Cr^{\circ\circ\circ}$. Ponieważ wyciek z kolumny wypełnionej kationitem MK-2 zawierał 1740 mg/l $Cr^{\circ\circ\circ}$, co odpowiadało stężeniu $Cr^{\circ\circ\circ}$ w surowych ściekach, dla zbadania czy kationit MK-2 zatrzymuje całkowicie $Cr^{\circ\circ\circ}$, zaś cały Cr^{VI} redukuje do $Cr^{\circ\circ\circ}$, przeprowadzono dodatkowe doświadczenie. Polegało ono na napełnieniu dwóch biuret różnymi ilościami spęczniałego kationitu MK-2, a mianowicie w ilości 100 ml i 70 ml. Dalszy tok był analogiczny jak przy normalnym usuwaniu chromu. Okazało się, że ze wzrostem ilości jonitu rośnie także stopień zatrzymania $Cr^{\circ\circ\circ}$.

Wyniki tego doświadczenia obrazuje tablica IV. Chrom sześciowartościowy zatrzymywany był całkowicie na anionicie Wofatyt L-150, stosowanym w postaci chlorkowej. Regenerację anionitu przeprowadzano wodnym roztworem o zawartości 70 g/l NaCl i 50 g/l NaOH. Po wypłukaniu anionitu wodą do reakcji obojętnej przeprowadzano go w formę chlorkową, przepuszczając 2% HCl.

W czasie regeneracji następowało zatężenie Cr^{VI} z przepuszczanej przez kolumnę objętości 1000 ml do 380 ml. Wtedy stężenie chromu w roztworze regenerującym wzrastało do 4500 mg/l, co odpowiadało około 98% odzyskaniu Cr^{VI} (tablica V).

Ponieważ w ściekach z wytrawialni większość chromu występowała w postaci Cr^{VI}, dla całkowitego usunięcia chromu ze ścieków wyciek z anionitu pozbawiony Cr^{VI} przepuszczano przez opisane powyżej kationity. Ponieważ usuwały one z roztworu najwyżej 70% $Cr^{\circ\circ\circ}$ dlatego po zregenerowaniu jonitów, wyciek zawracano powtórnie na kolumny.

Wyniki tych doświadczeń zebrano w tablicy VI.

Natomiast końcowe efekty usunięcia metali ze ścieków przepuszczonych przez anionit Wofatyt L-150 i dwukrotnym przepuszczeniu przez poszczególne kationity obrazuje tablica VII.

Omówienie wyników

Oczyszczanie ścieków z zakładów wytrawiania metali i jednoczesne ilościowe odzyskiwanie zawartych w nich metali podyktowane było dwojakimi względami. Przede wszystkim metale zawarte w odpadowych wodach galwanizerni np. chrom, miedź, cynk i inne są bardzo cenne dla gospodarki narodowej i z tego powodu należy przeciwdziałać ich stratom przez

odzyskiwanie ze ścieków. Drugim względem przemawiającym za koniecznością oczyszczania ścieków zawierających te metale to ich duża toksyczność. Niektórzy autorzy podają [11], że stężenie 4,5 mg/l kwasu chromowego powoduje znaczne obniżenie efektów oczyszczania na złożach biologicznych, a przy stężeniu 5,5 mg/l kwasu chromowego złoża biologiczne przestają spełniać swoje zadanie. Również zawartość związków chromu w wodzie odbiornika może powodować bardzo poważne zaburzenia w procesach samooczyszczania. Z tego względu dopuszczalne stężenia metali w wodzie i ściekach normują odpowiednie przepisy prawne [1], określające górną granicę stężenia metali ciężkich w wodach powierzchniowych łącznie do 1 mg/l, a w szczególności dla $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ do 0,1 mg/l; Cr^{VI} do 0,5 mg/l; $Zn^{\cdot\cdot}$ 0,7 mg/l; $Cu^{\cdot\cdot}$ do 0,1 mg/l; $Pb^{\cdot\cdot}$ do 0,1 mg/l itd. Natomiast dla oczyszczonych ścieków przemysłowych przy rozcieńczeniu wodą odbiornika w ustawowym stosunku 1:6-1:20, łączna ilość metali ciężkich nie może przekraczać 5 mg/l, a pojedynczo 1 mg/l.

W tych warunkach zarówno oczyszczanie ścieków zawierających metale jak i odzyskiwanie tych metali stało się konieczne. W tym celu wypróbowano właśnie możliwości wykorzystania do tego celu jonitów.

Ścieki zawierające metale pochodziły z fabryki opakowań metalowych. Specyficzność ich polegała na stosunkowo dużym stężeniu jonów chromu trój- i sześciowartościowego wynoszącym 2310 mg/l, całkowitym braku takich metali jak żelazo, nikiel; niewielkim stężeniu ołowiu - 10 mg/l i miedzi - 5 mg/l, a podwyższonym cynku - 300 mg/l (tablica I). Spowodowało to, w czasie przeprowadzanych doświadczeń, zwrócenie największej uwagi właśnie na usuwanie i odzyskiwanie jonów chromu z roztworu. Ze względu na jednoczesną obecność w ściekach $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ i Cr^{VI} do ich usuwania stosowano zarówno kationity jak i anionity.

Stosowane kationity w postaci wodorowej w środowisku kwaśnym zatrzymywały chrom trójwartościowy w różnym stopniu. Ilości jonów zatrzymywanych na poszczególnych kationitach malały w następującej kolejności: najwięcej jonów $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ zatrzymywał Lewatyt S-100 w granicach 66,7-70,0%; nieco mniej gdyż około 50% Wofatyt F, a MK-2 zaledwie 26% (tablica II).

Tak różnorodne wyniki zatrzymania jonów $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ były niewątpliwie spowodowane różnymi zdolnościami wymiennymi poszczególnych żywic kationitowych i różnicami w budowie chemicznej ich siatki przestrzennej.

Jak to już stwierdzono w części doświadczalnej, kationity Wofatyt F i MK-2 powodowały redukcję Cr^{VI} do $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$ i wycieki z kolumn zawierały wyłącznie jony chromu trójwartościowego. Obserwowane procesy redukcji nie wywoływały widocznych, destrukcyjnych zmian żywicy, jak również nie wydawały się obniżać jej zdolności wymiennej. Źródłem zdolności redukcyjnych jonitów nie są zwykle grupy jonowymienne, funkcyjne lub podstawowe części składowe mikrocząsteczki żywicy jonowymiennej. Prawdopodobnie własności redukcyjne jonitów wytwarzają się w czasie polimeryzacji lub polikondensacji. Stopień destrukcji utleniającej i związane z tym własności redukujące jonitu mogły również zależeć od warunków sulfonowania i od zastosowanego typu odczynnika sulfonującego [4].

Ponieważ kationity Wofatyt F i MK-2 są węglami sulfonowanymi ich własności redukujące mogły być związane z budową i własnościami węgli użytych do produkcji tych jonitów. Procesy redukcyjne i wymiany jonów chromianowych do chromawych zachodzą prawdopodobnie na tych kationitach równolegle [4].

Przez wykorzystanie własności redukujących tych jonitów można by oczyszczać ścieki zawierające chrom trój- i sześciowartościowy jednostopniowo, to znaczy przepuszczając je tylko przez kationity. Aby jednak proces taki był efektywny, kationity o własnościach redukcyjnych powinny posiadać także dużą zdolność i pojemność wymienną w stosunku do wymienianych jonów. Natomiast - jak to wykazały przeprowadzone doświadczenia - kationity Wofatyt F i MK-2 zatrzymują stosunkowo niewielkie ilości jonów chromu. Kationit Wofatyt F zatrzymywał 50% jonów $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$, a MK-2 zaledwie 26% $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$ (tablica II).

Również dużą przeszkodą przy wykorzystaniu w praktyce zdolności redukcji jonów przez niektóre kationity okazał się proces stopniowego zmniejszania się własności redukcyjnych żywic w miarę zwiększania się liczby cyklów pracy [4].

Regeneracja zatrzymanych przez kationity jonów $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$ przy pomocy roztworu HCl dawała dla poszczególnych kationitów odmienne efekty. Przy odzyskiwaniu chromu z kationitu Lewatyt S-100 uzyskano w regeneracie średnio stężenie 1280 mg/l $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$, co stanowiło około 80,0% odzyskania zatrzymanych przez ten kationit jonów $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$.

Regeneracja $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$ z kationitu Wofatyt F wykazała stężenie w roztworze regenerującym równe 2400 mg/l $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$, co odpowiadało odzyskaniu około 77,0% jonów $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$, zatrzymanych na jonicie. Stosując kationit MK-2 uzyskano stężenie w regeneracie 1500 mg/l $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$, co odpowiadało około 80,0% odzyskaniu jonów $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$, zatrzymanych uprzednio na kationicie (tablica III).

Wyniki te były bardzo zbliżone do spotykanych w literaturze [3, 4, 11]. Potwierdziło się tu w pełni cytowane już we wstępie twierdzenie CZMUTOWA [4] o tworzeniu się kompleksowych jonów siarczanowych, uniemożliwiających podwyższenie odzyskiwania $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$ ponad 80,0%.

Bardziej efektywnym procesem, jak wskazują wyniki przeprowadzonych badań, było usuwanie chromu sześciowartościowego za pomocą silnie zasadowego anionitu Wofatyt L-150 (tablica V). Anionit ten w postaci chlorkowej całkowicie zatrzymywał Cr^{VI}. Dla ilościowego wymycia chromu z kolumny wystarczało od 380 do 400 ml mieszaniny NaCl i NaOH. Roztwór regenerujący zawierał od 4300-4500 mg/l Cr^{VI}, co stanowiło 97,7-98,9% odzyskania chromianu z anionitu.

Dla całkowitego usunięcia jonów chromu ze ścieków z wytrawiania metali koniecznym okazało się dwukrotne przepuszczenie wycieku z anionitu, pozbawionego jonów Cr^{VI} przez uprzednio zregenerowane kationity. Proces ten dawał dobre rezultaty, gdyż stężenie jonu $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$ w wycieku z anionitu wynoszące 570 mg/l $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$ obniżało się po jednorazowym przepuszczeniu przez Lewatyt S-100 do 170 mg/l $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$, a po dwukrotnym przepływie nawet do 70-75 mg/l, co oznaczało obniżenie stężenia $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$ o około 88,0%.

Przy zastosowaniu do tego celu kationitu Wofatyt F można było uzyskać dochodzące do 86,0% usunięcie jonów $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$, co było równoznaczne z obniżeniem stężenia do 80-90 mg/l $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$. Kationit MK-2 dawał nieco niższe wyniki, gdyż uzyskane obniżenie stężenia jonów $Cr^{\bullet\bullet\bullet}$ dochodziło do 82,5%, czyli do zawartości w wycieku 100 mg/l (tablica VI).

Stosując kombinowane oczyszczanie za pomocą anionitu Wofatyt L-150 i kationitu Lewatyt S-100 można było prawie w 94,0% usunąć sumę chromu trój- i sześciowartościowego ze ścieków. Gdy Lewatyt S-100 zastąpiono Wofatytem F efekt ten był w granicach 93,0%, a przy kationicie MK-2 w 91,3% (tablica VII).

Inne metale zawarte w ściekach z wytrawiania ulegały usunięciu po jednorazowym przepływie przez kolumny jonito-

we. Wszystkie kationity: Lewatyt S-100, Wofatyt F oraz MK-2 zatrzymywały całkowicie miedź i ołów, zaś cynk w 97,0% (tablica VII).

Przeprowadzone próby wykazały, że związki chromu sześciowartościowego zawarte w ściekach z zakładów wytrawiania metali w stężeniach rzędu 1700 mg/l można prawie całkowicie wydzielić ze ścieków i około trzykrotnie zatężyć do ilości rzędu 4500 mg/l.

Również związki chromu trójwartościowego w znacznym stopniu ulegają usunięciu i zatężeniu, co pozwala już do takich roztworów zastosować inne metody np. chemiczno-strąceniowe, fizyczne lub inne.

Jak z tego wynika metoda wymiany jonowej nadaje się do usuwania i odzyskiwania niektórych metali ze ścieków i po jej dokładniejszym rozpracowaniu mogłaby znaleźć zastosowanie w przemyśle.

S t r e s z c z e n i e i w n i o s k i

1. Stwierdzono przydatność jonitów do usuwania i odzyskiwania metali ze ścieków, przy czym kationity zatrzymywały $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, a dla zatrzymywania Cr^{VI} odpowiedniejszymi okazały się anionity.
2. Uzyskany stopień zatrzymania chromu wynosił ok.98% Cr^{VI} na anionicie i 26 do 80% na kationitach, w zależności od rodzaju żywicy.
3. Stopień odzyskania chromu z jonitów wahał się w granicach 75 do 81% na kationitach i około 98% na anionicie.
4. Przy zastosowaniu jonitów stężenie chromu w roztworze regenerującym zwiększało się około trzykrotnie.

Politechnika Śląska
Katedra Technologii Wody i Ścieków

LITERATURA

[1] Zbiorowe: "Prawo wodne" - Wydawnictwo Prawnicze, Warszawa (1964).

[2] TATUR H., NOWAKOWSKI W.: "Jonity. Teoria i zastosowanie w przemyśle" - PWT, Warszawa (1955).

[3] RIABCZIKOW D., CITOWICZ J.: "Jonoobmiennyje smoły i ich primienienije" - Izd. A.N. SSSR, Moskwa (1962).

[4] CZMUTOW K.: "Wymiana jonowa i jej zastosowanie" PWN. Warszawa (1962).

[5] SZTERN J. i inni: "Mietod oczistki stocznych wod ot Cr$^{\cdot\cdot\cdot}$" - Patent ZSRR Nr 149354 - "Referatiwnyj Żurnał - Chimija" Nr 7, (1962).

[6] ŁURIE J., ANTIPOWA P.: "Oczistka stocznych wod cechow metalopokrytij ot chroma metodom jonnowo obmiena" w "Oczistka promyszlennych wod" - Gos. Izd. Lit. po Stroit., Archit. i Stroit. Mat., Moskwa (1962).

[7] SAMUELSON D.: "Jonity w chemii analitycznej" - PWN, Warszawa (1958).

[8] RABEK T.: "Teoretyczne podstawy syntezy polielekrolitów i wymieniaczy jonów" - PWN, Warszawa (1960).

[9] JUST J., HERMANOWICZ W.: "Fizyczne i chemiczne metody badania wody do picia potrzeb gospodarczych" - PZWL, Warszawa (1964).

[10] ŁURIE J., RYBNIKOWA A.: "Metody analizy chemicznej ścieków przemysłowych" - PWT, Warszawa (1955).

[11] OČENAŠEK M., KYSELA B.: "Pusobeni oxydavatel na menice iontu. Stabilita nektorych katexu a anexu v roztocich chromanu a kyseliny chromove" - Sbornik Vysoke Skoly Chemicko-Technologicke v Praze, Technologie Vody 5, (2), 313 (1962).

ПРОБЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ СОДЕРЖАЩИХСЯ В ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ

I. РЕГЕНЕРАЦИЯ ХРОМА

Р е з ю м е

Работа касается вопроса обезвреживания сточных вод из вытравления металлов. Кроме того, она содержит результаты исследований над регенерацией ценных веществ из сточных вод, прежде всего, три- и шестивалентного хрома.

Относительно применяемых сточных вод, при применении этого метода получено хорошие результаты, так что этот метод может найти практическое применение в технике, тем более, что в последнее время отмечается большой прогресс в производстве ионообменных смол, пригодных так для технологических нужд как и из-за химических свойств сточных вод.

Полученные результаты показали, что возможно почти полное удаление металлов из сточных вод, а кроме того, можно из регенерировать. Что касается хрома, регенерация была ряда 80 до 98% в виде трехкратно концентрированного раствора.

Силезский политехнический институт
Кафедра технологии воды и сточных вод

TRIALS ON THE APPLICATION OF ION EXCHANGERS FOR RECOVERY AND DISPOSAL OF SOME SUBSTANCES FROM INDUSTRIAL WASTES

I. RECOVERY OF CHROMIUM

S u m m a r y

The study deals with the treatment of metal-processing waste waters. It describes also the trials carried out to recover some valuable substances, in this case some metals and particularly the trivalent and sixvalent chromium.

In regard to the waste waters under investigation the application of ion exchangers gave profitable results. This process can find a practical application in waste waters treatment as the increasing production of ion exchangers allows to select suitable types of resins, adopted as well to the technological requirements as to the chemical properties of wastes.

The results of performed investigations indicated that some metals can be almost completely removed from the waste waters and then recoverd. Chromium was recoverd in 80 to 98 per cent in the form of solution with the concentration tree times higher than in raw waste water.

Silesian Technical University
Laboratory of Water and Waste Waters Technology