ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1971
Seria: INŻYNIERIA SANITARNA Nr kol. 309

Maria Zdybiewska

MOŻLIWOŚCI ODZYSKIWANIA NIEKTÓRYCH SUBSTANCJI ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Rosnący z roku na rok rozwój przemysłu, szczególnie w rejonie Górnego Śląska, wykazuje równocześnie niepokojący wzrost zanieczyszczenia środowiska. Z tych względów powstające ścieki są nie tylko zagrożeniem dla gleby i wód powierzchniowych, ale także odprowadzanie ich w stanie nieoczyszczonym kryje za sobą ważny aspekt ekonomiczny, jakim może być odzyskiwanie zawartych w ściekach substancji.

W odniesieniu do miasta Gliwic problem ten jest szczególnie symptomatyczny, gdyż płynąca przez miasto rzeka Kłodnica wskutek wieloletniego wprowadzania do niej ścieków z ponad 100 zakładów przemysłowych przestała być rzeką we właściwym tego słowa znaczeniu, a stała się szczególnie na terenie samego miasta kanałem ściekowym. Tak więc jedynie właściwie potraktowane oczyszczanie także ścieków przemysłowych, ze szczególnym uwzględnieniem utylizacji zawartych w nich innych substancji, może sytuację tę poprawić, a jednocześnie przynieść określone korzyści ekonomiczne.

Przykładem takiego potraktowania zagadnienia może być wykorzystanie substancji zawartych w ściekach dwóch zakładów przemysłowych, znajdujących się na terenie miasta Gliwic, a mianowicie

1) Zakładów Koksowniczych "Gliwice"
2) P.P.H. "Polskie Odczynniki Chemiczne".

Odnośnie Z.K. "Gliwice" w skład ścieków powstających w procesie koksowania węgla kamiennego wchodzą przede wszystkim fenole, sole amonowe, cyjanki, rodanki itp.

Ze składników tych szczególną uwagę zwracają fenole, gdyż stały się one w ostatnich czasach cennym surowcem dla wielu syntez chemicznych, a jednocześnie stanowią kłopotliwe zanieczyszczenie odbiorników wodnych, powodujące zmiany organoleptyczne wody oraz toksycznie działające na ich biocenozę.

W procesie wysokotemperaturowego koksowania węgla kamiennego powstaje ich średnio około 800-900 g/tonę węgla, z czego w przybliżeniu 20% pozostaje w wodzie amoniakalnej, stanowiącej po odpędzeniu amoniaku główne źródło ścieków, a reszta pozostaje w smole koksowniczej [1].

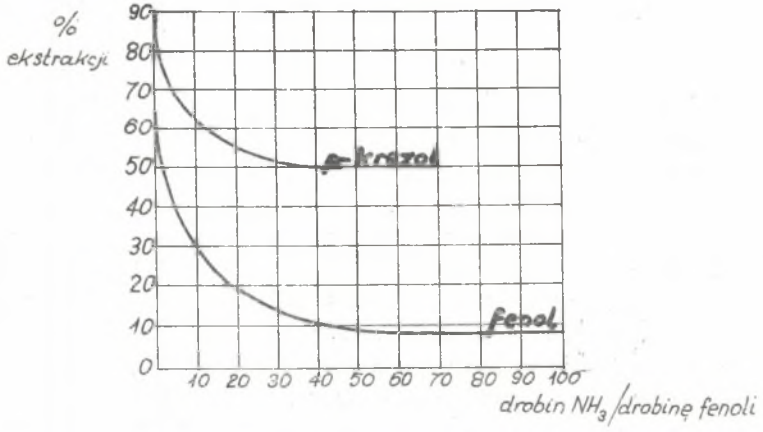
Z fenoli tych zwykle 76,8% stanowią monofenole, a 23,3% polifenole.

W efekcie, w ściekach z koksowni fenole występują w ilości od kilku do kilkunastu gramów na litr, w zależności od parametrów procesu koksowania,

natomiast ilość ścieków przypadających na 1 tonę koksowanego węgla wynosi od 1,5–5,0 m^3. Praktycznie okazuje się, że odzyskiwanie fenoli ze ścieków staje się celowym i ekonomicznie uzasadnionym, jeśli ilość ich przekracza 2 g/l.

Z licznych sposobów odzyskiwania fenoli ze ścieków na pierwsze miejsce wysuwają się metody ekstrakcyjne. Do tego celu można mianowicie stosować całą gamę rozpuszczalników, jak: etery proste i złożone, alkohole, związki aromatyczne itp. [2]. Jednak najważniejszym warunkiem jest tu, aby rozpuszczalnik dobrze rozpuszczał fenole, a sam możliwie jak najmniej był rozpuszczalny w ściekach i co się z tym ściśle wiąże, był łatwo oddzielany po wyczerpaniu jego zdolności ekstrakcyjnych. Nie bez znaczenia jest również jego dostępność i koszt, a także zachowanie się wobec innych substancji zawartych w ściekach jak amoniak, cyjanki i rodanki, pirydyna, smoły i inne.

Najczęściej do ekstracji fenoli ze ścieków stosowany jest benzol, jako produkt uzyskiwany wprost w koksowni. Niewątpliwie ze względów ekonomicznych odgrywa to pierwszorzędną rolę, ale metoda posiada jednak również wiele wad, do których należy przede wszystkim znaczna rozpuszczalność w wodzie, mały współczynnik podziału oraz ekstrahowanie w stosunkowo wysokim stopniu monofenoli w granicach nawet 90–92%, wobec usuwania polifenoli w ilości nie większej od 60%. W tych warunkach sumaryczny efekt usunięcia fenoli ze ścieków wynosi około 80% (tablica 1). W procesie tym przeszkadza obecność amoniaku (rys. 1), który wpływa na pH, wobec czego powinien on być przed tym w możliwie w jak najwyższym stopniu usunięty [3]. Dalszą wadą tej metody ekstrakcji jest znaczna rozpuszczalność technicznego benzolu w wodzie, co może również przeszkadzać w dalszym biologicznym oczyszczaniu takich ścieków [4] oraz wpływać ujemnie na biocenozę odbior-



Rys. 1. Wpływ NH_3 na ekstrakcję fenoli z wodnych roztworów

Tablica 1

Uzyskiwane efekty odzyskiwania fenoli ze względu na stosowane rozpuszczalniki

Rodzaj rozpuszczalnika	Cechy rozpuszczalnika				% usuwania fenoli		
	rozpuszcz. w H_2O %	temp. wrzenia °C	ilość w stosunku do ścieków %	współczynnik podziału	mono-	poli-	ogółem
benzol	0,17	ok. 85-120	80 - 220	2,2	90 - 92	60	ok. 80
octan butylowy	0,70	126	15,0	48,0	96,5	59,3	85,7
fosforan trójkrezylu	0,003	280 - 285	5 - 10	28,0	-	-	ok. 90
eter dwuizopropylowy	0,2	68	10	ok. 28,7	95,1-96,0	58,1-63,5	85,1-86,5
fenosolwan	0,5 - 0,07	110 - 130	10,0	49,0	98,7	84,2	91,5
oleje lekki i średni	0,002	270 - 300	100 - 300	ok. 20	-	-	88 - 96

nika, gdyż sam benzen praktycznie rozkłada się bardzo słabo [5], a w procesach biochemicznych w niewielkich stężeniach bywa tolerowany przez organizmy biorące udział w tych procesach.

W przypadku natomiast wspomagania procesu dodatkowo innymi węglowodorami [2], jak np. chinoliną dla podwyższenia efektów ekstrakcji (5% dodatek podwyższa współczynnik podziału dla monofenoli do 13,8 - 22,6), stanowi to dodatkowy czynnik zanieczyszczający otoczenie.

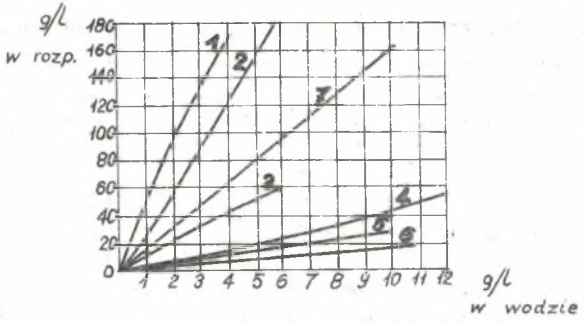
Z innych rozpuszczalników zwracają uwagę octan butylowy i eter izopropylowy, mające wprawdzie również znaczną rozpuszczalność w wodzie, (0,7 i 0,2%), ale dużo wyższe współczynniki podziału (tablica 1), co pozwala na zastosowanie ich zaledwie w ilości 15 i 10% w odniesieniu do ekstrahowanych ścieków i uzyskanie wyjątkowo wysokich efektów usuwania i następnie odzyskiwania fenoli ze ścieków, w granicach 85,7 85,1 - 86,5 % w odniesieniu do fenoli ogólnych i około 96,0% monofenoli [6]. Dodatnią stroną tych rozpuszczalników, jeżeli pominiemy stronę ekonomiczną traconego wskutek znacznej rozpuszczalności ekstrahenta, jest to, że nie wpływają one ujemnie na procesy biochemiczne w czasie dalszego unieszkodliwiania ścieków, gdyż ulegają w nich rozkładowi.

Jeżeli chodzi o inne łatwo dostępne na terenie samego zakładu rozpuszczalniki, to są to oleje lekki i średni. Charakteryzują się one małą rozpuszczalnością w ściekach, stosunkowo wysokim współczynnikiem podziału (ok. 20) oraz efektem usunięcia fenoli w granicach 88-96% (tablica 1). Wadą natomiast jest konieczność zastosowania znacznych ilości dla usunięcia fenoli ze ścieków oraz wysoka temperatura dla oddzielenia od pochłoniętych przez nie fenoli [7].

Najefektywniejszym jednak rozpuszczalnikiem stosowanym do odzyskiwania fenoli ze ścieków jest fenosolwan (mieszanina estrów, głównie izobutylowego oraz amylowego i propylowego). Charakteryzuje się on szeregiem zalet w porównaniu z innymi rozpuszczalnikami, gdyż posiada wysoką zdolność rozpuszczania i to wszystkich fenoli. Jest ona ponad 20-krotnie większa od benzolu (49,0 i 2,2). Również zużycie rozpuszczalnika jest mniejsze od innych i wynosi tylko 10% w stosunku do odfenolowywanych ścieków (tablica 1). Szersze jego zastosowanie hamują znaczne koszty rozpuszczalnika, gdyż na jego korzyść świadczy również to, że estry wchodzące w jego skład nie wpływają ujemnie na procesy biochemiczne stosowane zwykle przy rozkładzie pozostałych w ściekach zanieczyszczeń organicznych, a między innymi i fenoli

Poza wyżej wymienionymi rozpuszczalnikami, można stosować wiele innych wariantów, co jak widać z rys. 2, daje różne efekty.

Reasumując, należy stwierdzić, że dla najbardziej efektywnego usunięcia fenoli ze ścieków koksowniczych należałoby stosować metodę ekstrakcji fenosolwanem, co pozwala na odzyskanie dużej ilości ogólnych fenoli, a szczególnie monofenoli, bo aż w 98,7% ale wymaga znacznych nakładów finansowych.



Rys. 2. Rozdział fenoli pomiędzy rozpuszczalnikami i wodą

1 - woda - fenol - octan butylowy, 2 - woda - fenol eter dwuizopropylowy, 3 - woda - pirokatechina - octan n-butylowy, 4 - woda - pirokatechina - eter dwuizopropylowy, 5 - woda - fenol - benzol, 6 - woda - fenol -p-ksylen, 7 - woda - fenol - alkohol amylowy

Z tego właśnie względu Zakłady Koksownicze "Gliwice" stosując metodę ekstrakcji benzolem, jako produktem łatwo dostępnym na terenie Zakładów, uzyskują odzyskiwanie monofenoli w ok. 90%, obniżając ich ilość z 2000 mg/l do 200 mg/l, a tym samym odzyskując cenny surowiec i zmniejszając stopień zanieczyszczenia zarówno ścieków miejskich jak i odbiornika, jakim jest rzeka Kłodnica. W efekcie woda tej rzeki zawiera w swym przebiegu przez miasto Gliwice ilości monofenoli rzędu 0,1 - 0,8 mg/l [8],a więc stosunkowo niewielkie, jak dla tak silnie zanieczyszczonej rzeki.

Odrębnym problemem jest możliwość odzyskiwania niektórych cennych substancji ze ścieków P.P.H. "Odczynniki Polskie".

Ze względu na bardzo szeroki asortyment produkcji ścieki te zawierają mieszaninę bardzo różnorodnych składników [9], co z konieczności wymagałoby usuwania ich na poszczególnych oddziałach, przed wprowadzeniem do ścieków ogólnozakładowych, a tym bardziej do kanalizacji miejskiej.

Szczególną grupę stanowią tu ścieki zawierające metale jak: chrom, cynk glin, miedź, ołów i nikiel. Metale te występują zwykle w ośrodku kwaśnym (pH = 2,4 - 2,8), wobec czego podstawowym procesem przed ich unieszkodliwieniem i ew. wykorzystaniem jest zobojętnienie. Mimo tego przy zastosowaniu mleka wapiennego i podwyższeniu pH do 7,3 uzyskany stopień usunięcia wymienionych metali wynosił tylko 37,5%, co wobec początkowej ilości 127,8 mg/l powodowało obecność ich w zobojętnionych ściekach w ilości 79,8 mg/l. Redukcja chromu 6-cio wartościowego do 3-wartościowego oraz podwyższenie pH do 8,0 powodowało zwiększenie efektów usunięcia do 77,6% natomiast proces cementacji, zachodzący zresztą tylko w odniesieniu do miedzi, ołowiu i niklu, daje usunięcie tylko w 17,5%.

W tych warunkach najwłaściwszy wydaje się proces usuwania metali na jonitach, a następnie ich odzyskiwanie w procesie regeneracji, tym bardziej, że dotychczas stosowane metody chemicznego oczyszczania nie zawsze dawały gwarancję całkowitego usuwania niepożądanych domieszek, powodując dodatkowe zanieczyszczenie roztworu przez wprowadzane odczynniki [10]. Koncepcję zastosowania jonitów do usuwania metali ze ścieków potwierdzają poprzednio przeprowadzone badania własne [11].

Wobec tego pozbawione zawiesin ścieki przepuszczano przez kationity w formie wodorowej, a mianowicie: Lewatyt S - 100 produkcji NRF, o zdolności wymiennej 2,2 mval/ml, Wofatyt F - produkcji NRD o zdolności wymiennej 0,9 mval/ml, MK - 2 produkcji krajowej o zdolności wymiennej 0,68 mval/ml oraz Permatil HC również produkcji NRF, o najmniejszej zdolności wymiennej, gdyż tylko 0,49 mval/ml.

Zarówno przeprowadzenia jonitów w formę wodorową jak i regeneracji dokonywano przy pomocy roztworu kwasu solnego, przepuszczając go przez kolumnę jonitową z szybkością 0,5-0,6 l/h. Do regeneracji stosowano 6% HCl w 3 porcjach po 100 ml w odniesieniu do kolumn jonitów, przez które przepuszczono 1 litr ścieków zawierających następujące ilości metali: 74,6 mg/l $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ (po uprzedniej redukcji chromu 6-cio wartościowego), 14,7 mg/l $Zn^{\cdot\cdot}$; 11,0 mg/l $Al^{\cdot\cdot\cdot}$; 8,8 mg/l $Cu^{\cdot\cdot}$; 8,5 mg/l $Pb^{\cdot\cdot}$ oraz 7,0 mg/l $Ni^{\cdot\cdot}$ (tablica 2).

W tych warunkach w zależności od stosowanego kationitu usunięcie poszczególnych metali jak również z kolei ich odzyskiwanie następowało w różnym stopniu.

I tak na kationicie Lewatyt S - 100 chrom był usuwany w 61,4%, cynk w 84,4%, glin w 85,5%, miedź w 71,7%, ołów w 92,9% i nikiel w 67,2%. Z zatrzymanych ilości metali na drodze regeneracji udało się odzyskać odpowiednio 59,7% $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, 92,4% $Zn^{\cdot\cdot}$, 82,2% $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, 87,2% $Cu^{\cdot\cdot}$, 94,6% $Pb^{\cdot\cdot}$ i nawet 100% $Ni^{\cdot\cdot}$.

W przypadku kationitu Wofatyt F ilości usuwanych na jonicie metali były nieco niższe i wynosiły: 52,4% $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, 77,5% $Zn^{\cdot\cdot}$, 72,7% $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, 65,9% $Cu^{\cdot\cdot}$, 87,0% $Pb^{\cdot\cdot}$ i 57,2% $Ni^{\cdot\cdot}$. Z tego udawało się odzyskać odpowiednio: 56,4%; 88,6%; 90,8%; 83,8%; 93,3% oraz 97,3%.

Zastosowanie kationitu MK - 2 do usuwania metali ze ścieków powodowało obniżenie efektywności tego procesu odpowiednio do 41,8% dla $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, 72,7% dla $Zn^{\cdot\cdot}$, 78,2% dla $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, 55,7% dla $Cu^{\cdot\cdot}$ i 54,3% dla $Ni^{\cdot\cdot}$ oraz podwyższenie do 94,1% dla $Pb^{\cdot\cdot}$.

W tych warunkach odzyskiwanie zatrzymanych metali wynosiło: 60,7%, 93,1% 88,6%, 84,3%, 92,2%, 83,6%, a więc było stosunkowo wysokie i bliskie wynikom uzyskiwanym przy poprzednich jonitach.

Ze stosowanych jonitów najmniejsze zdolności usuwania metali wykazał kationit Permutyt HC, gdyż zaledwie w 31,9% w odniesieniu do chromu, w 49,0% cynku, w 70,0% glinu, 50,0% miedzi, 60,0% ołowiu i 35,7% niklu.

Tablica 2

Efekty usuwania na jonitach metali ze ścieków oraz ich odzyskiwanie

Rodzaj metalu	Stężenie pocz. mg/l	Ilość metali po przepuszczeniu przez jonit i regeneracji w %											
		Lewatyt S - 100			Wofatyt P			M K - 2			Permutyt HC		
		usun.	pozos.	odzysk.	usun.	pozos.	odzys.	usun.	pozos.	odzysk.	usun.	pozos.	odzys.
Cr^{+++}	74,6	61,4	38,6	59,7	52,4	47,6	56,4	41,8	58,2	60,7	31,9	68,1	57,6
Zn^{++}	14,7	84,4	15,6	92,4	77,5	22,5	88,6	72,7	27,3	93,1	49,0	51,0	94,3
Al^{+++}	11,0	85,5	14,5	82,2	72,7	27,3	90,8	78,2	21,8	88,8	70,0	30,0	95,6
Cu^{+++}	8,8	71,7	28,3	87,2	65,9	34,1	83,8	55,7	44,3	84,3	50,0	50,0	94,0
Pb^{++}	8,5	92,9	7,1	94,6	87,0	13,0	93,3	94,1	5,9	92,2	60,0	40,0	80,6
Ni^{++}	7,0	67,2	32,8	100,0	57,2	42,8	97,3	54,3	45,7	83,0	35,7	64,3	79,8

Natomiast odzyskiwanie zatrzymanych metali następowało w wysokim stopniu, czasami nawet wyższym jak przy poprzednich jonitach, co odnosiło się szczególnie do cynku, glinu i miedzi (tablica 2). Jednak mimo to słaba wymiana jonowa w czasie usuwania metali ze ścieków nie kwalifikuje tego jonitu do stosowania go na szerszą skalę.

Z przeprowadzonych prób natomiast wynika możliwość zastosowania krajowego jonitu MK - 2, łatwo dostępnego i znacznie tańszego od cytowanych jonitów zagranicznych. W efekcie bowiem tego procesu uzyskujemy podwójne korzyści, a mianowicie w formie odzyskanych metali, z których szczególnie ważnymi są chrom, miedź i nikiel, odzyskiwane w 60,7 - 84,3%, tym bardziej że ogólny stopień usunięcia metali ze ścieków wynosił w tym przypadku 55,1%.

Drugą korzyść stanowiło zmniejszenie ilości metali w ściekach, nie w każdym przypadku zadowalające, jak dla chromu, którego pozostawało jeszcze 43,4 mg/l $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, ale bardziej efektywne dla innych metali (stężenie w ściekach: 4,0 mg/l $Zn^{\cdot\cdot}$, 2,4 mg/l $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, 3,9 mg/l $Cu^{\cdot\cdot}$, 0,5 mg/l $Pb^{\cdot\cdot}$ i 3,2 mg/l $Ni^{\cdot\cdot}$), co po ew. powtórnym procesie przepuszczenia przez jonit lub nawet rozcieńczeniu ściekami ogólnozakładowymi przed wpuszczeniem do kanalizacji miejskiej, daje już zadowalające rezultaty.

LITERATURA

[1] SZUBA J.: "Analiza przebiegu procesu wydzielania gazu surowego lotnych produktów wysokotemperaturowego odgazowania węgla", Koks, Smoła Gaz, Nr 1, 28, 1956.

[2] DIERICHS A., KUBIČKA R.: "Fenoly a zasady z ubli", Praha, 1956.

[3] ŠOLIN V., SCHULMANN J.: "Fenolove odpadni vody", Praha, 1968.

[4] ZDYBIEWSKA M., KWIATKOWSKA K.: "Wpływ benzenu i pirydyny na biologiczne oczyszczanie ścieków koksowniczych na złożach zraszanych" Zeszyty Naukowe Pol. Śląskiej, Inż. Sanit. Nr 8, 149, Gliwice, 1965.

[5] SZNEERSON L.I.: "Biołogiczeskaja oczistka stocznych wod sodierżaszczich organiczeskije sojedinienija, alifaticzesjije i aromaticzeskije - w zbiorze "Oczistka promyszlennych stocznych wod", Moskwa 1957.

[6] BRIK A.N., MURAWLEW D.A., TURSKIJ J.I., FILIPPOW I.W.: "Primienienije diizopropilowowo efira dlja defenoliacji stocznych wod" - w zbiorze "Oczistka promyszlennych stocznych wod", Moskwa, 1962.

[7] GRINBERG A.M.: "Obesfenoliwanije stocznych wod koksochimiczeskich zawodow", Moskwa, 1968.

[8] KOKOWSKI J.: "Badania nad samooczyszczaniem substancji organicznych zawartych w Kłodnicy" - maszynopis, Gliwice, 1968.

[9] ZDYBIEWSKA M., SZARAN W.: "Badania nad unieszkodliwianiem ścieków z produkcji odczynników chemicznych", Zeszyty Naukowe Pol. Śląskiej, Inż., Sanit. Nr 13, 123, Gliwice, 1969.

[10] WEINER R.: "Die Abwässer in der Metallindustrie", wyd. radz. Moskwa, 1962.

[11] ZDYBIEWSKA M., SZNURA A.: "Próby zastosowania jonitów do odzyskiwania i unieszkodliwiania niektórych substancji zawartych w ściekach przemysłowych", Zeszyty Naukowe Pol. Śl., Inż. Sanit. Nr 9, 168 Gliwice, 1966.

S t r e s z c z e n i e

Omówiono możliwości odzyskiwania cennych substancji ze ścieków przemysłowych na przykładzie Zakładów Koksochemicznych i z produkcji odczynników chemicznych.

W odniesieniu do ścieków koksochemicznych przedstawiono rezultaty ekstrakcji przy pomocy różnych rozpuszczalników.

Przy ściekach z produkcji odczynników chemicznych skoncentrowano się na odzyskiwaniu metali takich jak: chrom, cynk, glin, miedź, ołów i nikiel przy zastosowaniu kationitów.

ВОЗМОЖНОСТЬ РЕКУПЕРАЦИИ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ
ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Р е з ю м е

Рассмотрено возможности рекуперации ценных веществ из промышленных сточных вод на примере коксохимических заводов и из продукции химических реагентов.

По отношению к коксохимическим сточным водам приведено результаты экстракции различными растворителями.

При сточных водах из производства химических реагентов сосредоточивались на рекуперации таких металлов, как: хром, цинк, алюминий, медь, свинец и никель при применении катионитов.

POSSIBILITY OF RECUPERATING SOME SUBSTANCES
FROM INDUSTRIAL SEWERS

S u m m a r y

Possibilities of recuperating valuable substances from the industrial sewers were discussed on the example of the Coke Chemical Works and from the production of chemical reagents.

With reference to the coke chemical sewers there were presented the results of extraction by means of different solvents.

At sewers from the chemical reagents production one's attention was fixed on the recuperation of metals such as: chromium, zinc, aluminium, copper lead and nickel with usage of cation exchangers.