

Tadeusz Wierzbicki, Wacław Kusznik
Katedra Technologii Wody i Ścieków

PRÓBY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW POPRODUKCYJNYCH
Z ZAKŁADÓW CHEMICZNEJ I ELEKTROCHEMICZNEJ
OBRÓBKI PRODUKTÓW WYKONANYCH Z GLINU

1. Wstęp

Ścieki, powstające przy chemicznej i elektrochemicznej obróbce metali są niezwykle uciążliwe. Cechuje je odczyn silnie kwaśny lub alkaliczny, duża zawartość jonów metali ciężkich, znaczne zasolenie, a często obecność barwników nieorganicznych. Zależnie od stosowanych na zakładzie procesów powstają każdorazowo specyficzne warunki - nie pozwalające na ujednoczenie metod oczyszczania [1]. Technologia oczyszczania takich wód poprodukcyjnych składa się na ogół z szeregu procesów jednostkowych. Dobór tych procesów oraz ich zastosowanie we właściwej kolejności stanowią czynnik decydujący o efektach procesu oczyszczania.

Niniejsze doniesienie przedstawia wyniki prób wykonanych w celu ustalenia właściwego procesu oczyszczania ścieków poprodukcyjnych powstałych przy chemicznej obróbce swych produktów wykonanych z glinu.

Podczas procesów uszlachetniania wyrobów powstaje szereg rodzajów ścieków dość znacznie różniących się składem i własnościami.

1. Ścieki ogólne stanowiące wody płuczące, płynące stale.
2. Ścieki po elaksowaniu, zrzucane jeden raz w miesiącu.

3. Ścieki z odtłuszczenia alkalicznego, zrzucane periodycznie w odstępach co 2 godziny.
4. Ścieki z procesu barwienia, zrzucane w odstępach 2 tygodniowych.
5. Ścieki powstające przy procesie anodowania, zrzucane periodycznie w odstępach kilkudniowych oraz
6. Ścieki potrawienne, zrzucane periodycznie w odstępach miesięcznych.

Różnorodność powstających ścieków poprodukcyjnych oraz periodyczny charakter ich zrzutu (z wyjątkiem wód popłucznych), nasunęły wniosek, aby ustalić taką koncepcję technologiczną oczyszczania, przy której można by zastosować wspólne urządzenia dla możliwie wielu rodzajów ścieków, a wykonane badania miały odpowiedzieć na pytanie, czy założona koncepcja jest słuszna, jak również ustalić optymalne parametry technologiczne dla poszczególnych procesów.

2. Metodyka badań

2.1. Badania analityczne

Dla dokładniejszego scharakteryzowania poszczególnych rodzajów ścieków, kilkakrotnie dokonano poboru prób ścieków w uprzednio ustalonych punktach, a następnie poddano je skróconej analizie fizykochemicznej. Równocześnie po przeprowadzonych na skalę laboratoryjną procesach oczyszczania, w celu ustalenia efektu usunięcia zanieczyszczeń, przeprowadzono skróconą analizę fizykochemiczną ścieków oczyszczonych.

Badania analityczne pobranych prób ścieków prowadzono ogólnie przyjętymi metodami [2,3,4]. Uzyskane wyniki stanowiące porównanie składu ścieków surowych oraz oczyszczonych zestawiono w tablicach 1-6.

Tabela 1

Porównanie analiz fizykochemicznych ścieków surowych i oczyszczonych ogólnopopłucznych.
Stosowano sedimentację 2-godzinną i sorbcję na kolumnie z węglem aktywnym przy obciążeniu:
 $5 \text{ m}^3/\text{m}^3/\text{h}$, $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$

Ip.	Oznaczenie	Jedn.	S e r i a p r ó b									
			I		II		III		IV		V	
			ścieki		ścieki		ścieki		ścieki		ścieki	
sur.	ocz.	sur.	ocz.	sur.	ocz.	sur.	ocz.	sur.	ocz.	sur.	ocz.	
1	Odczyn	pH	8,7	8,7	8,6	8,6	8,5	8,6	8,7	8,7	8,6	8,6
2	Barwa (próg barwy)		zanika przy dawce 1:20	0,0	zanika przy dawce 1:15	0,9	zanika przy dawce 1:18	0,0	zanika przy dawce 1:20	0,0	zanika przy dawce 1:25	0,0
3	Kwasowość wobec fenoleftaleiny Kp	mval/l	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	Kwasowość wobec metyloranżu Km	mval/l	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	Zasadowość wobec fenoloftaleiny Zp	mval/l	32,4	31,8	19,4	19,2	27,3	27,4	28,5	28,5	27,9	28,2
6	Zasadowość wobec metyloranżu Zm	mval/l	42,4	42,6	27,5	27,6	38,4	38,6	39,7	40,0	35,5	34,4
7	Glin	mg/l Al	12,0	0,5	13,2	0,4	14,1	0,7	12,0	0,6	8,3	0,5

Tabela 2

Porównanie analiz fizykochemicznych prób ścieków surowych i wody nadosadowej po oczyszczeniu ścieków z elaksowania przy następującym schemacie technologicznym:

- 1) neutralizacji: 4,75 - 4,9 m³ 10% CaO/1 m³ ścieków
- 2) sedimentacja: 2 godziny
- 3) oddzielenie cieczy nadosadowej, sorbcja, dynamiczna przy obciążeniach 1.25 m³/m³/h, 0,5 m³/m²/h. Zakwaszenie wycieku od odczynu pH 1,0 przy zastosowaniu 0,25 m³ stężonego H₂SO₄ 1 m³ ścieków
- 4) redukcja przy zastosowaniu 6-7 kg FeSO₄ · 7 H₂O/1 m³ ścieków czas redukcji 1 - 1,5 godziny
- 5) neutralizacja amoniakiem 1:2 do odczynu pH = 9-9
- 6) sedimentacja 2 godziny

Lp	Oznaczenie	Jedn.	Seria prób									
			I		II		III		IV		V	
			ścieki sur.	ścieki ocz.	ścieki sur.	ścieki ocz.	ścieki sur.	ścieki ocz.	ścieki sur.	ścieki ocz.	ścieki sur.	ścieki ocz.
1	Odczyn	pH	0,1	8,2	0,1	8,3	0,1	8,6	0,1	8,4	0,1	8,2
2	Barwa (próg barwy)		zanika przy rozcieńcz. 1:10000	0,0	zanika przy rozcieńcz. 1:8000	0,0	zanika przy rozcieńcz. 1:12500	0,0	zanika przy rozcieńcz. 1:10000	0,0	zanika przy rozcieńcz. 1:11000	0,0
3	Mętność	mg/lSO ₃	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0
4	Kwasowość wobec fenolt. Kp	mval/l	18000	0,0	18600	0,0	18100	0,0	17200	0,0	17600	0,0
5	Kwasowość wobec metyloranżu Km	mval/l	17100	0,0	18200	0,0	17800	0,0	16900	0,0	17400	0,0
6	Zasadowość wobec fenolof. t.	mval/l	0,0	12,2	0,0	14,6	0,0	13,5	0,0	10,6	0,0	12,0
7	Zasadowość wobec metyloranżu	mval/l	0,0	20,4	0,0	21,7	0,0	19,8	0,0	18,5	0,0	19,3
8	Siarczany	mg/lSO ₄	830800,0	1650,0	839000,0	2840,0	860500,0	2460,0	813000,0	1930,0	842300,0	2650,0
9	Żelazo	mg/l Fe	19200,0	4,8	8600,0	3,6	14300,0	3,2	16300,0	3,5	12100,0	3,1
10	Chrom	mg/l Cr	920,0	0,0	730,0	0,0	630,0	0,0	540,0	0,0	680,0	0,0
11	Glin	mg/l Al	31,2	1,6	30,0	1,4	29,8	1,8	31,6	1,7	38,2	1,2

Tablica 3

Porównanie analiz fizykochemicznych prób ścieków surowych i oczyszczonych po odłuszczeniu alkalicznym. Ścieki saturowano w ciągu 2 godzin dawką 9 kg CO₂/m³ i poddawano sorbacji przez kolumnę z węglem aktywnym przy obciążeniu 2,5 m³/m²/h, 1 m³/m²/h

Lp.	Oznaczenie	Jedn.	S e r i a p r ó b									
			I		II		III		IV		V	
			ścieki sur.	ścieki ocz.	ścieki sur.	ścieki ocz.	ścieki sur.	ścieki ocz.	ścieki sur.	ścieki ocz.	ścieki sur.	ścieki ocz.
1	Odczyn	pH	10,9	7,5	11,2	7,5	11,1	7,2	10,9	7,6	11,0	7,2
2	Barwa (próg barwy)		zanika przy dawce 1:10	0,0	zanika przy dawce 1:14	0,0	zanika przy dawce 1:10	0,0	zanika przy dawce 1:20	0,0	zanika przy dawce 1:18	0,0
3	Kwasowość wobec fenoltaleiny Kp	mval/l	0,0	2,2	0,0	1,4	0,0	1,5	0,0	0,6	0,0	0,9
4	Kwasowość wobec metyloranżu Km	mval/l	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	Zasadowość wobec fenoltaleiny Zp	mval/l	140,0	0,0	130,0	0,0	125,0	0,0	120,0	0,0	130,0	0,0
6	Zasadowość wobec metyloranżu Zm	mval/l	195,0	14,6	205,0	15,1	178,0	16,1	180,0	17,0	190,0	16,4

Tabela 4

Porównanie analiz fizykochemicznych prób ścieków surowych i oczyszczonych z procesu barwienia.
 Stosowano neutralizację, 2-godziną sedymentację, chlorowanie dawką $20 \text{ g Cl}_2/\text{m}^3$
 korekcie odczynu do pH = 8,0 - 8,5 10% CaO i sorbuję na kolumnie
 z węglem aktywnym przy obciążeniu $1,25 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$

Lp.	Oznaczenie	Jedn.	S e r i a p r ó b									
			I		II		III		IV		V	
			ścieki		ścieki		ścieki		ścieki		ścieki	
		sur.	ocz.	sur.	ocz.	sur.	ocz.	sur.	ocz.	sur.	ocz.	
1	Odczyn	pH	0,8	8,3	1,1	8,2	0,6	8,1	0,7	8,4	0,9	8,2
2	Barwa (próg barwy)		zanika przy rozcieńcz. 1:10000	0,0	zanika przy rozcieńcz. 1:12000	0,0	zanika przy rozcieńcz. 1:19000	0,0	zanika przy rozcieńcz. 1:10000	0,0	zanika przy rozcieńcz. 1:11000	0,0
3	Kwasowość wobec fenoltaleiny Kp	mval/l	345,0	0,0	355,0	0,0	300,0	0,0	325,0	0,0	318,0	0,0
4	Kwasowość wobec metyloranżu Km	mval/l	320,0	0,0	345,0	0,0	280,0	0,0	320,0	0,0	310,0	0,0
5	Zasadowość wobec fenoltaleiny Zp	mval/l	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,4	0,0	0,2
6	Zasadowość wobec metyloranżu Zm	mval/l	0,0	6,9	0,0	7,4	0,0	8,5	0,0	6,4	0,0	8,2
7	Siarczany	mg/l SO ₄	15400,0	692,0	16000,0	718,0	14800,0	543,0	15800,0	627,0	14900,0	745,0

Tabela 5

Porównanie analiz fizykochemicznych prób ścieków surowych i oczyszczonych z procesu anodowania. Ścieki po neutralizacji dawką 0,65 - 1,2 m³ 10% CaO/m³ ścieków i 2-godzinnej sedymentacji

Ip.	Znaczenie	Jedn.	S e r i a p r ó b									
			I		II		III		IV		V	
			ścieki		ścieki		ścieki		ścieki		ścieki	
		sur.	ocz.	sur.	ocz.	sur.	ocz.	sur.	ocz.	sur.	ocz.	
1	Odczyn	pH	0,6	8,1	0,2	8,2	0,3	8,2	0,4	8,3	0,2	8,3
2	Barwa (próg barwy)		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	Kwasowość wobec fenoltaleiny Kp	mval/l	2300,0	0,0	4050,0	0,0	2220,0	0,0	2150,0	0,0	2900,0	0,0
4	Kwasowość wobec metyloranżu Km	mval/l	2200,0	0,0	3900,0	0,0	2100,0	0,0	2000,0	0,0	2800,0	0,0
5	Zasadowość wobec fenoltaleiny Zp	mval/l	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,6	0,0	0,4	0,0	0,7
6	Zasadowość wobec metyloranżu Zm	mval/l	0,0	12,1	0,0	13,2	0,0	11,8	0,0	14,2	0,0	13,4
7	Siarczyn	mg/lSO ₄	108000,0	654,0	18400,0	491,0	10200,0	363,0	10200,0	529,0	14100,0	615,0
8	Żelazo	mg/lFe	14,3	3,4	17,6	2,9	18,8	6,5	14,4	3,1	16,2	2,8
9	Glin	mg/l Al	26,3	1,8	24,2	1,7	23,8	1,4	27,4	0,9	24,6	1,9

Tabela 6

Porównanie analiz fizykochemicznych prób ścieków potrawiennych surowych i oczyszczonych.
 Ścieki po neutralizacji i 2-godzinnej sedymentacji i sorbcji barwy
 na kolumnie z węglem aktywnym przy obciążeniu $5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, $2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

Op.	Znaczenie	Jedn.	S e r i a g r u p									
			I		II		III		IV		V	
			ścieki		ścieki		ścieki		ścieki		ścieki	
		sur.	ocz.	sur.	ocz.	sur.	ocz.	sur.	ocz.	sur.	ocz.	
1	Odczyn	pH	0,1	8,4	0,2	8,2	0,1	8,5	0,1	8,2	0,1	8,3
2	Barwa (próg barwy)		zanika przy rozcieńc. 1:3	0,0	zanika przy rozcieńc. 1:4	0,0	zanika przy rozcieńc. 1:5	0,0	zanika przy rozcieńc. 1:5	0,0	zanika przy rozcieńc. 1:3	0,0
3	Mętność	mg/lSiO ₃	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0
4	Kwasowość wobec fenoltaleiny Kp	mmal/l	2240,0	0,0	2140,0	0,0	2430,0	0,0	2270,0	0,0	2150,0	0,0
5	Kwasowość wobec metyloranżu Km	mmal/l	2180,0	0,0	2100,0	0,0	2400,0	0,0	2240,0	0,0	2100,0	0,0
6	Zasadowość wobec fenoltaleiny Zp	mmal/l	0,0	0,3	0,0	0,4	0,0	0,2	0,0	0,4	0,0	0,2
7	Zasadowość wobec metyloranżu Zm	mmal/l	0,0	8,3	0,0	8,2	0,0	8,6	0,0	9,1	0,0	7,1
8	Glin	mg/l Al	41,3	1,8	40,1	1,7	38,2	1,6	36,4	1,7	36,7	1,6

2.2. Badania technologiczne

Na podstawie uzyskanych wyników badań analitycznych ustalono dla każdego rodzaju ścieków odpowiedni proces technologiczny. Optymalne parametry dla każdego procesu wyznaczano w skali laboratoryjnej, przy użyciu laboratoryjnych modeli proponowanych urządzeń. W przypadku, gdy przewidywano stosowanie jakiegoś procesu jednostkowego przy oczyszczaniu kilku rodzajów ścieków, wyznaczano optymalne parametry tego procesu dla każdego rodzaju ścieków osobno.

W skali laboratoryjnej ustalano optymalne parametry dla następujących procesów jednostkowych:

Neutralizacja

Proces neutralizacji ścieków kwaśnych prowadzono przez dozowanie 10% mleka wapiennego, przy czym w celu przyspieszenia biegu reakcji stosowano 10 minutowe szybkie mieszanie, a następnie sedymentowano w leju Imhoffa przez okres 2 godzin. Proces neutralizacji zawiesiną mleka wapiennego przyjęto z uwagi na:

- niski koszt tego odczynnika,
- łagodny i bezpieczny dla obsługi przebieg procesu neutralizacji,
- powstanie nierozpuszczalnego osadu CaSO_4 i usunięcie tym sposobem znacznej części siarczanów,
- sorbcyjne własności osadu powstającego przy wytrącaniu mlekiem wapiennym.

Neutralizację ścieków alkalicznych powstających przy procesie odtłuszczenia, prowadzono metodą saturacji gazowym dwutlenkiem węgla. Metodę tę zaproponowano dlatego, aby uniknąć dodatkowego zabarwienia w przypadku mieszania ścieków alkalicznych z za-

barwionymi ściekami kwaśnymi (zwiększenie objętości dość trudnych do oczyszczenia ścieków).

Usunięcie barwy metodą sorbcji

Badania nad odbarwianiem ścieków prowadzono metodą sorbcji statycznej i dynamicznej na węglu aktywnym. W badaniach nad sorbcją dynamiczną stosowano laboratoryjne modele filtrów z granulowanym węglem aktywnym o średnicy uziarnienia 0,4 cm. Stosowano kolumny o średnicy 4 cm, wysokości 40 cm, czyli o objętości złoża filtracyjnego wynoszącej 0,502 litra. Przez odpowiednie dławienie odpływu kranem u dołu kolumny, można było uzyskać śądane obciążenia zarówno na powierzchni, jak i objętości złoża.

Przebieg procesu sorbcji metodą statyczną prowadzono przez dawkowanie do 1 l badanych ścieków różnych ilości pylistego węgla aktywnego, po czym intensywnie mieszano przez różne okresy czasu. W dalszym etapie węgiel aktywny, który nie podlegał sedymentacji w leju Imhoffa w ciągu 2 godzin, oddzielano od ścieków na laboratoryjnym modelu filtru żwirowego, przy obciążeniu $2,5 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ h}$, co odpowiada około $1,0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$. Jednocześnie stwierdzono, że w przypadku ścieków potrawiennych oraz po barwieniu stosowane procesy neutralizacji i sorbcji okazały się nie wystarczające, w związku z czym dodatkowo przebadano szereg innych metod chemicznych, mających na celu usunięcie barwy. Wykonano próby, mające ustalić sposób usunięcia barwy pozostałej po procesie sorbcji metodą redukcji barwników. W tym celu przeprowadzono korektę odczynu ścieków, po czym dla różnych wartości pH dodawano różne ilości siarczanu żelazowego ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$).

Alkalinizacja ścieków z elaksowania amoniakiem

Dalsze próby nad redukcją barwy obejmowały proces usunięcia żelaza wprowadzonego do badanych ścieków. W tym celu dodawano ustaloną doświadczalnie ilość amoniaku, który wytrącał zawarte w ściekach żelazo. Dla uzyskania tego parametru dozowano z biurety różne ilości amoniaku do 1l badanych ścieków, dla każdej porcji amoniaku badano efekt oczyszczania przez kontrolę odczynu i barwy.

Dla ścieków powstałych w procesie barwienia metalu uzyskano negatywne wyniki odbarwiania tak przy sorbcji (po której pozostawała znaczna barwa), jak i dla procesu redukcji. Jednocześnie stwierdzono, że próby zastosowania samego utleniania, przy użyciu różnych utleniaczy, również nie dawały rezultatu. Dopiero pozytywny efekt uzyskano przy kombinowanej metodzie - sorbcji oraz utlenienia pozostałej barwy chlorem. Wywołało to konieczność ustalenia optymalnej dawki chloru potrzebnej do utleniania pozostałej barwy. W tym celu do 1 l częściowo oczyszczonych ścieków wprowadzano różne ilości wody chlorowej, o znanej zawartości chloru.

3. Omówienie wyników

3.1. Badania analityczne

Wyniki badań analitycznych przeprowadzonych na ściekach surowych odprowadzanych z procesów produkcyjnych wykazały, iż większość z nich charakteryzuje się bardzo silnym odczynem kwaśnym. Jedynie ścieki odpływające z kąpieli odtłuszczającej mają charakter silnie alkaliczny. Jednocześnie stwierdzono, że tylko odczyn wody popłucznej mieści się w granicach dopuszczalnych przez normy. Dodatkowym obciążeniem ścieków kwaśnych są znaczne ilości kwasu siarkowego, a w pewnych przypadkach żelaza, chromu i glinu. Ścieki po barwieniu i po elaksowaniu są przy tym

silnie zabarwione, zaś wody popłuczne nieco mniej. Wyniki badań analitycznych ścieków oczyszczonych według zaproponowanych schematów technologicznych wykazały, że można uzyskać skład ścieków oczyszczonych, odpowiadający stawianym wymaganiom. Jedynie zastrzeżenie mogą budzić siarczany, a właściwie siarczan wapnia CaSO_4 , którego rozpuszczalność w wodzie wynosi około 1700 mg/l SO_4^{2-} [5] przy dopuszczalnej wartości 500 mg/l SO_4^{2-} . Ponieważ jednak ścieki zawierające znaczne ilości siarczanów są zrzućane okresowo i stanowią niewielki procent ścieków ogólnych, po rozcieńczeniu nie powinny one budzić obaw.

3.2. Badania technologiczne

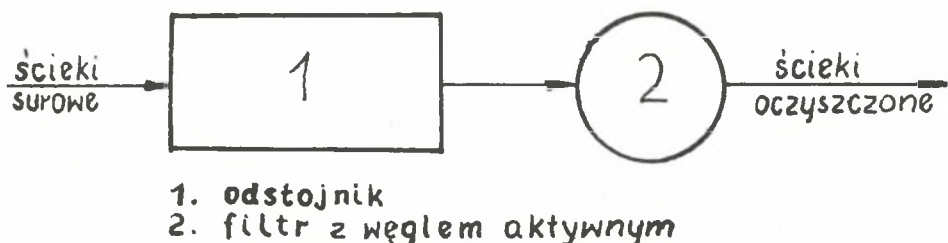
Badania technologiczne wykazały, że mieszanie ścieków stanowiących kąpiele produkcyjne jest niecelowe i może powodować trudności w ich oczyszczaniu. Dlatego też przyjęto zasadę oddzielnego oczyszczania odpływów z poszczególnych kąpeli.

Osobne zagadnienie stanowią ścieki popłuczne, które z uwagi na stosunkowo niewielki ładunek zanieczyszczeń i stały przepływ, winny być oczyszczane oddzielnie. Mieszanie ich ze ściekami stanowiącymi zużyte kąpiele technologiczne spowodowałoby pogorszenie jakości ścieków popłucznych i tym samym utrudniłoby proces oczyszczania.

Ostatecznie na podstawie przeprowadzonych doświadczeń omówionych w p. 2.2. ustalono w efekcie następujący schemat technologiczny oczyszczania poszczególnych rodzajów ścieków: Ścieki ogólne - wody płuczające - płynące stale.

- 1) sedymentacja przez 2 godziny w odstojniku
- 2) sorbcja barwy na kolumnie (filtrze) z granulowanym węglem aktywnym przy obciążeniach $5 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$ i $2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Proponuje się - podobnie jak dla innych rodzajów ścieków - metodę sorbcji dynamicznej, gdyż nie wymaga ona urządzeń mechanicznych takich jak komora reakcji, oraz dodatkowych filtrów zwirowych potrzebnych dla oddzielenia węgla aktywnego. Po wyczerpaniu roboczej zdolności sorbcyjnej kolumny, węgiel należy spalić i zastosować nowe złożo. Jak wykazały badania - desorbpcja jest bardzo utrudniona i jednocześnie powstaje problem ścieków bardzo silnie zabarwionych z desorbpcji.



Rys. 1. Schemat technologiczny procesu oczyszczania wód popłucznych

Ścieki po elaksowaniu

Badania nad procesem sorbcji prowadzone zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych wykazały, że tą metodą nie uzyskuje się całkowitego usunięcia barwy z omawianych ścieków. Nieco lepsze - aczkolwiek nie zadawalające rezultaty - daje sorbcja ścieków po uprzednio przeprowadzonym procesie neutralizacji. Wynika to z zatrzymania pewnej ilości barwnych związków przez powstający przy neutralizacji osad. W związku z tym jako regułę przyjęto, aby dla wszystkich rodzajów badanych ścieków wymagających procesu neutralizacji i odbarwienia, stosować w

pierwszej kolejności neutralizację, a w dalszym etapie odbarwienie.

W przypadku ścieków z kąpieli po elaksowaniu część barwy jaka pozostała po procesie sorbcji należy usunąć drogą chemiczną. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono następującą technologię oczyszczania:

1) neutralizacja dawką $4,75 - 4,9 \text{ m}^3 \text{ 10\% CaO/1m}^3$ ścieków (do $\text{pH} = 7,5$)

2) sedymentacja w osadniku o czasie zatrzymania 2 godziny

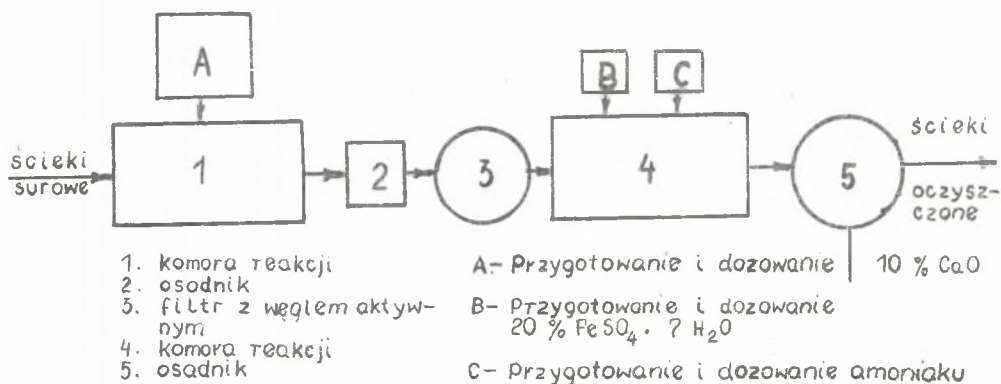
3) sorbcja dynamiczna przy obciążeniu $1,25 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$, $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$

4) zakwaszenie cieczy nadosadowej (po oddzieleniu od osadu) stężonym H_2SO_4 do odczynu $\text{pH}=1$

5) redukcja zanieczyszczeń przy zastosowaniu $6-7 \text{ kg FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O/1 m}^3$ ścieków. Czas reakcji $60 + 90$ minut (z zastosowaniem mieszania),

6) alkalizacja amoniakiem do odczynu $\text{pH} = 8-9$,

7) sedymentacja w osadniku o czasie zatrzymania 2 godziny.



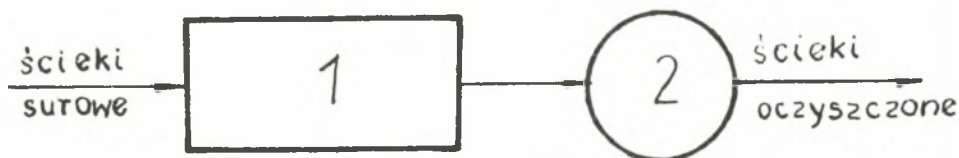
Rys. 2. Schemat technologiczny procesu oczyszczania ścieków po elaksowaniu

Celem powtórnej alkalizacji mlekiem wapiennym było między innymi maksymalne usunięcie siarczanów wprowadzonych przed procesem redukcji.

Ścieki z odtłuszczenia alkalicznego

Wyniki badań laboratoryjnych wykazały, że najbardziej korzystnym będzie proces saturacji dawką ok. 9 kg CO_2/m^3 ścieków (do $\text{pH} = 8,0$), a następnie sorbcja dynamiczna na kolumnie z węglem aktywnym przy obciążeniu $2,5 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$ i $1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Zaproponowano więc poniższy schemat technologiczny.



1. komora saturacji
2. filtr z węglem aktywnym

Rys. 3. Schemat technologiczny procesu oczyszczania ścieków z odtłuszczenia alkalicznego

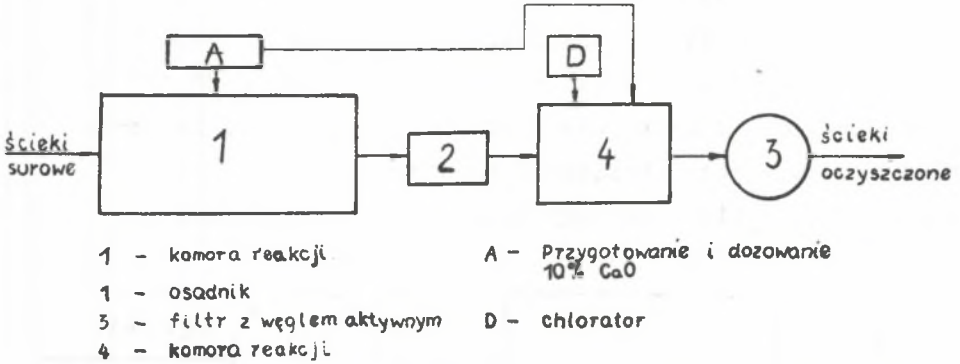
Ścieki po barwieniu

Podobnie jak w przypadku ścieków potrawiennych omawiane ścieki nie można odbarwić całkowicie jedynie przy zastosowaniu procesu sorbcji po uprzedniej neutralizacji. W wyniku szeregu badań, których negatywne wyniki nie uwzględniono w niniejszym opracowaniu - ustalono następujący schemat technologiczny:

- 1) neutralizacja dawką $0,25-0,35 \text{ m}^3$ 10% $\text{CaO}/1\text{m}^3$ ścieków
- 2) dwugodzinna sedymentacja
- 3) chlorowanie wody nadosadowej (po oddzieleniu) dawką chloru wynoszącą około $20 \text{ g Cl}_2/\text{m}^3$

4) korekta odczynu do pH w granicach 8,0 do 8,5,

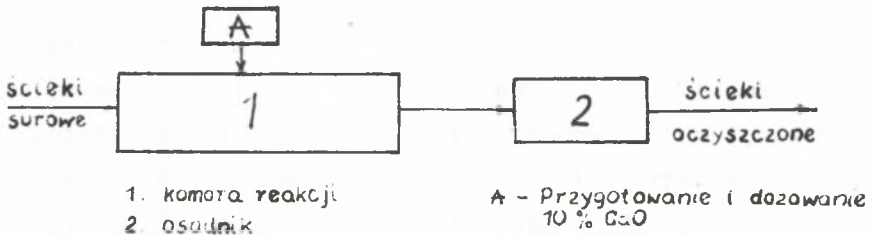
5) sorbcja dynamiczna na kolumnie z węglem aktywnym przy obciążeniach wynoszących $1,25 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$, $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.



Rys. 4. Schemat technologiczny procesu oczyszczania ścieków po barwieniu

Ścieki po anodowaniu

Ścieki po anodowaniu należy jedynie neutralizować dawką $0,65 - 1,2 \text{ m}^3$ 10% CaO/ 1 m^3 ścieków do pH = 7,0-8,0, a następnie poddać 2-godzinnemu osadzaniu.

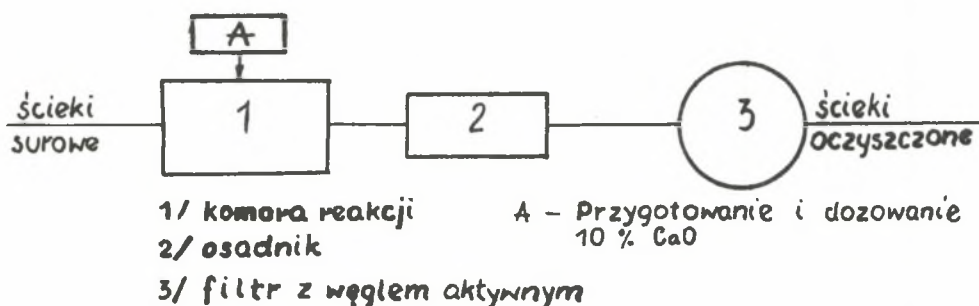


Rys. 5. Schemat technologiczny procesu oczyszczania ścieków po anodowaniu

Ścieki potrawienne

W oparciu o wykonane badania laboratoryjne efekt optymalnego oczyszczenia uzyskuje się przy zastosowaniu:

- 1) neutralizacji dawką $0,60-0,70 \text{ m}^3$ 10% CaO/1 m^3 ścieków do pH = 7,0 - 8,0
- 2) sedymentacji przez 2 godziny
- 3) sorbcji dynamicznej na kolumnie z węglem aktywnym przy obciążeniu $5 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$, $2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.



Rys. 6. Schemat technologiczny procesu oczyszczania ścieków potrawiennych

4. Wnioski

1. Wykonane badania wykazały, że proces oczyszczania ścieków z poszczególnych etapów chemicznej i elektrochemicznej obróbki metali jest złożony, oraz, że poszczególne ścieki - pozornie nawet zbliżone, należy oczyszczać indywidualnie.
2. Obecność znacznych ilości barwników w jednym z rodzajów ścieków powoduje, iż nie można stosować procesów neutralizacji ścieków alkalicznych kwaśnymi.
3. Procesy sorbcji dla usunięcia barwy należy stosować zawsze po neutralizacji. W przypadku, gdy nawet kilkakrotnie pow-

tarzany proces sorbcji nie daje rezultatów, konieczne jest zastosowanie metod utlenienia bądź redukcji.

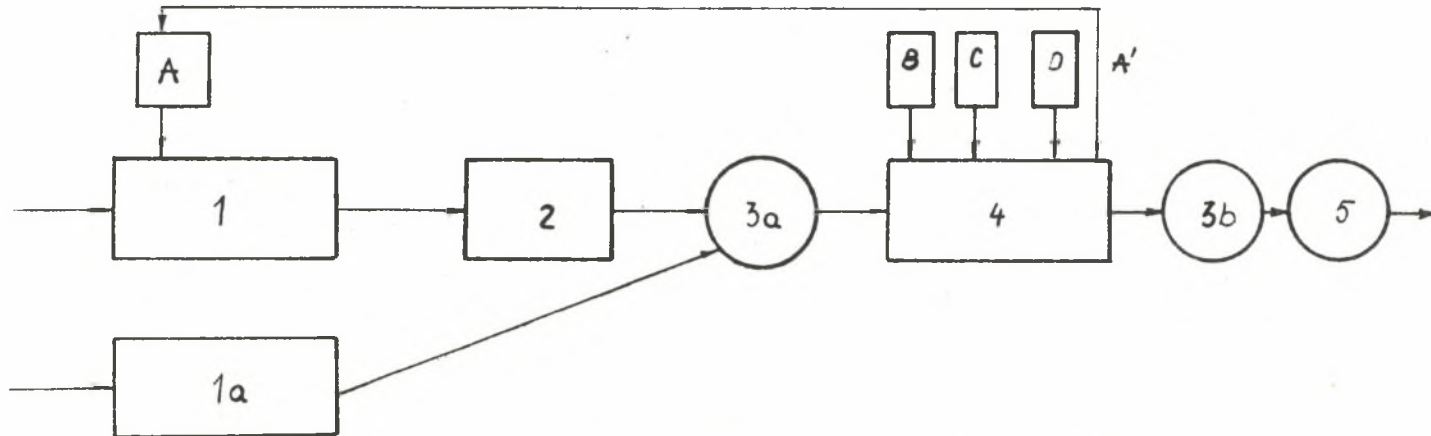
4. Przy okresowym zrzucie ścieków należy dążyć do wykorzystania tych samych urządzeń dla oczyszczenia kilku rodzajów ścieków, co w omawianym przypadku nasunęło koncepcję zastosowania zbiorczego schematu urządzeń, przedstawionego na rys. 7.

5. Literatura

- [1] KUCHARSKI B., KOZIOROWSKI J.: "Ścieki przemysłowe" WNT Warszawa, 1964.
- [2] HERMANOWICZ W., DOŻAŃSKA W., SIKOROWSKA C., KELIUS J.: "Fizycznochemiczne badania ścieków miejskich i osadów ściekowych", Arkady, Warszawa 1967.
- [3] STANDARD METHODS "for the Examination of Water, Sewage and Ind. Wastes", Amer. Publ. M.A., Nowy York 1955.
- [4] ŁURIE J.J., RYBNIKOWA A.I.: "Metody analizy ścieków przemysłowych", PWT, Warszawa, 1955.
- [5] Kalendarz Chemiczny, część I, PWT, Warszawa 1954.

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

Ścieki powstające przy procesie chemicznej i elektrochemicznej obróbki metali są niezwykle uciążliwe, ponieważ charakteryzują się one bardzo znacznymi zmianami odczynu, dużą zawartością jonów metali ciężkich, silnym zasoleniem i obecnością barwników głównie nieorganicznych.



- | | | |
|------------------------------|--------------------------------|---|
| 1. - komora reakcji | 4 - przygotowanie i dawkowanie | 10 % CuO |
| 1a - komora saturacji | B - " - " - | 20 % FeSO ₄ · 7 H ₂ O |
| 2 - osadnik | C - " - " - | amoniaku 1 : 2 |
| 3a - filtr z węglem aktywnym | D - chlorator | |
| 3b - " - " - | | |
| 4 - komora reakcji | | |
| 5 - osadnik | | |

Należy stosować przy:

1/ ściekach po etaksowaniu	1, 2, 3a, 4, 5	A, B, C
2/ ściekach z odtłuszczania	alkalicznego	1a, 3a,
3/ ściekach po barwieniu	1, 2, 4, 3b	A, D, A
4/ ściekach po anodowaniu	1, 2	A
5/ ściekach potrawiennych	1, 2, 3a	A

Rys. 7. Schemat technologiczny urządzeń pracujących okresowo

Celem przeprowadzonych badań były próby oczyszczania tych ścieków. Przeprowadzone doświadczenia wykazały możliwość oczyszczania przedmiotowych ścieków w układzie kilku postępujących po sobie procesów technologicznych.

Uzyskane wyniki analiz fizykochemicznych oczyszczonych tą metodą ścieków potwierdziły możliwość stosowania opracowanej metody na skalę techniczną.

ПЫТЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКИХ
ЗАВОДОВ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРОДУКТОВ
ВЫПОЛНЕННЫХ С АЛЮМИНИЕМ

Р е з ю м е

Образовавшиеся в процессе химической и электрохимической обработки металлов сточные воды очень затруднительны, так как они отмечаются значительными изменениями реакции, большим содержанием ионов тяжелых металлов, значительной засоленностью и наличием красителей, особенно, неорганических.

Целью проведенных исследований были попытки очистки этих сточных вод. На основании проведенных исследований видно, что очистка рассматриваемых сточных вод возможна в системе нескольких последовательных технологических процессов.

Полученные результаты физико-химических анализов подвергнутых зачистке этим методом сточных вод подтверждают возможность применения разработанного метода в техническом масштабе.

TRIALS OF TREATMENT OF INDUSTRIAL SEWAGE FROM BOTH
CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL TREATMENT PLANTS FOR
PRODUCTS MADE OF ALUMINIUM

S u m m a r y

The sewage produced during both chemical and electrochemical treatment of metals are unusually burdensome because they are characterized by significant differences of reaction, great contents of ions of heavy metals, great salinity and by the presence of dyes particularly inorganic ones.

The purpose of these investigations were the trials of this sewage treatment.

The experiments showed the possibility of sewage treatment during several successive technological processes.

The results of physical-chemical analysis of the treated sewage endorsed the possibility of using this method in technical scale.