ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1996
Seria: GÓRNICTWO z. 231 Nr kol. 1349

Stanisława SANAK-RYDLEWSKA

Zakład Przeróbki Kopalin, Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

# OCZYSZCZANIE WÓD ZRZUTOWYCH Z PRZEMYSŁU RUD METALI NIEŻELAZNYCH ZA POMOCĄ METOD FIZYKOCHEMICZNYCH

**Streszczenie.** W pracy podano przegląd metod eliminujących zanieczyszczenia jonowe ze ścieków. Równocześnie przytoczono wyniki badań własnych, które wykonano z próbką wód zrzutowych pochodzących z jednego z zakładów przeróbki rud cynku i ołowiu.

# CLEANING WASTEWATER FROM NON-FERROUS METAL ORES PREPARATION, BY PHYSICOCHEMICAL METHODS

**Summary**. This paper reviews methods for eliminating ionic pollutants from wastewater. Also presented are the results of my own research conducted on a sample of wastewater discharged at one of zinc and lead ore processing plants.

## 1. Wstęp

Działalność górnicza oraz procesy przeróbcze powodują m. in. zmiany w stosunkach wodnych i są przyczyną odprowadzania dużych ilości wód kopalnianych ( często zasolonych ) do wód powierzchniowych. Szczególnie uciążliwe odpady ciekłe powstają w procesach hydrometalurgicznych i w obróbce powierzchniowej metali nieżelaznych.

Przemysł metali nieżelaznych ma opinię głównego trucicielа w Polsce, szczególnie mocno ugruntowaną na terenach województw katowickiego i legnickiego [ 1 ]. Wynika to m. in. i z tego, że obecność metali ciężkich jest niebezpieczna ze względu na toksyczność połączoną ze zdolnością do kumulacji ich w organizmach żywych. Metale ciężkie hamują także procesy samooczyszczania i zakłócają naturalną równowagę biologiczną w zbiornikach wodnych. Usuwanie metali ciężkich ze ścieków, w których występują często w dużych koncentracjach, jest więc bardzo ważnym zadaniem. Obecnie najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanie-

czyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi określa Załącznik nr 2 do Rozporządzenia Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 roku [ 2, 3 ]. W tabeli 1 podano istotne fragmenty z tego załącznika.

Tabela 1

Najwyższe dopuszczalne wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi

| Lp. | Symbol i nazwa grupy - nazwa wskaźnika | Jednostka | Wartość |
|---|---|---|---|
| | A - Podstawowe | | |
| 1. | Temperatura | °C | 35 |
| 2. | Odczyn | pH | 6,5 - 9,0 |
| 3. | Zawiesiny ogólne | mg/l | 50,0 |
| 4. | $BZT_5$ | mg $O_2$/l | 30,0 |
| 5. | ChZT | mg $O_2$/l | 150,0 |
| 6. | OWO | mg C/l | 40,0 |
| | B - Eutroficzne | | |
| 7. | Azot amonowy | mg N - $NH_4$/l | 6,0 |
| 8. | Azot azotanowy | mg N - $NO_3$/l | 30,0 |
| 9. | Azot ogólny | mg N/l | 30,0 |
| 10. | Fosfor ogólny | mg P/l | 5,0 |

Tymczasem ładunki zanieczyszczeń odprowadzanych do odbiorników powierzchniowych w ściekach oczyszczonych z przemysłu metali nieżelaznych były w 1992 r. następujące (kg/d ): ChZT - 8310, $BZT_5$ - 590, zawiesina ogólna - 21693, chlorki - 646655, siarczany - 347771,metale ciężkie - 965, fenole lotne - 57. Jednocześnie 9 zakładów przemysłu metali nieżelaznych zrzuca swe ścieki do kanalizacji miejskiej. Ich objętość wynosiła w 1992 r. 1762635$m^3$. O dużej wielkości ładunku zawiesiny, chlorków, siarczanów i metali ciężkich decyduje praktycznie kilka zakładów odprowadzających wody kopalniane do odbiorników powierzchniowych[ 1 ].

Dlatego więc ważnym zadaniem stojącym przed przemysłem jest uporządkowanie gospodarki wodno - ściekowej. W przemyśle metali nieżelaznych prowadzi się obecnie wiele prac, mających na celu dobór metod oczyszczania wód ściekowych oraz zamykanie obiegów wody, przy równoczesnym odzyskiwaniu z niej składników użytecznych. Można powiedzieć, że

ostatnie lata są przykładem ożywionej działalności badawczo-wdrożeniowej i inwestycyjnej, zmierzającej do ograniczenia szkodliwego wpływu przemysłu metali nieżelaznych na środowisko naturalne.

## 2. Charakterystyka metod eliminacji jonów ze ścieków

Oczyszczanie ścieków może opierać się na usuwaniu z nich niepożądanych domieszek, ich rozkładzie na prostsze bądź całkowitej ich mineralizacji, lub przemianie na produkty obojętne dla odbiornika i otoczenia. Ciągle narastające skażenia oraz wymagania wysokiej jakości oczyszczanego cieku stwarzają konieczność stosowania specyficznych metod oczyszczania. Prognoza opracowana przez Główny Instytut Górnictwa przewiduje, iż do 2010 roku ilość zrzucanych do rzek ładunków siarczanów i chlorków, jeżeli nie zostaną podjęte odpowiednie działania ochronne, wzrośnie o ponad 100% w stosunku do aktualnego stanu [4]. Istniejący powszechnie problem nadmiernego zanieczyszczenia wód powierzchniowych jest więc impulsem ciągłych poszukiwań coraz skuteczniejszych technologii usuwania zanieczyszczeń z wód i ze ścieków.

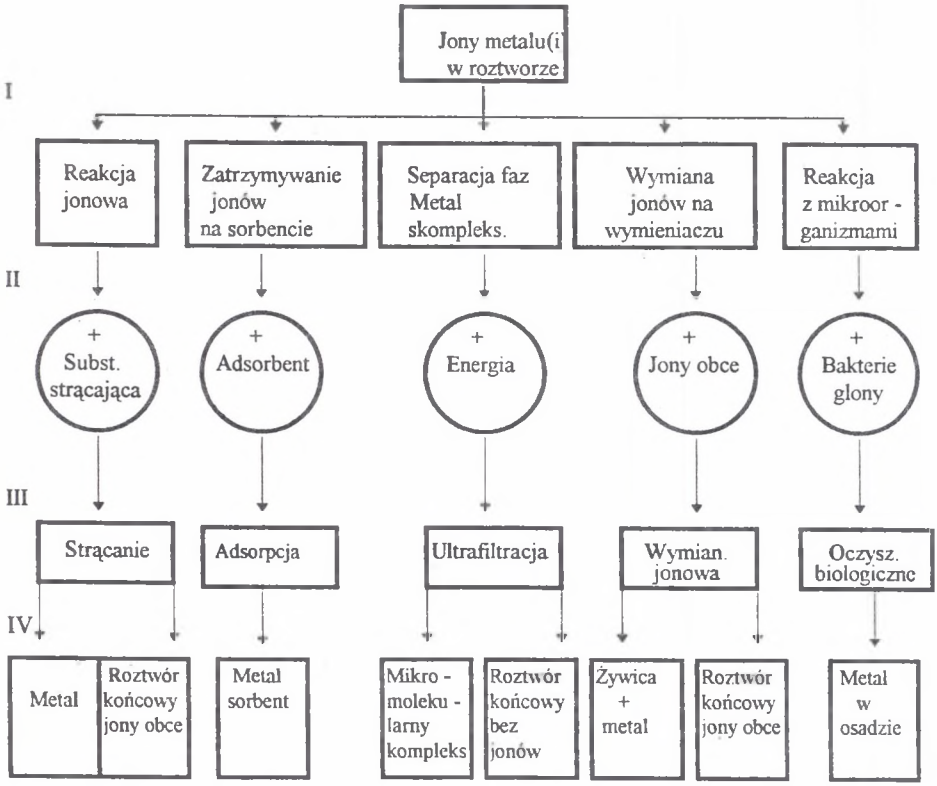
Sposoby przeciwdziałania zasoleniu ścieków i wód można podzielić zasadniczo na dwie grupy:

a) kierowanie ścieków do odbiorników, które mogą przyjąć zrzut bez zanieczyszczenia śródlądowych powierzchniowych wód płynących;

b) zastosowanie różnych metod fizykochemicznych do przerobu wody zasolonej na tzw. wodę słodką.

Pierwsza grupa metod polega na kierowaniu wód zasolonych za pośrednictwem kanałów, płynących wód powierzchniowych lub kombinacji kanałów i wód płynących do rzek i do morza. Jeżeli wody powierzchniowe, z uwagi na okresowe przekroczenie dopuszczalnych zawartości zanieczyszczeń, nie mogą przyjmować zrzutów tych cieków w sposób ciągły, to należy stosować ich dozowanie [5 ].

Druga grupa metod ma na celu odzysk lub likwidację jonów zanieczyszczających ścieki, do których można zaliczyć: strącanie, adsorpcję, ultrafiltrację, wymianę jonową (w różnych jej modyfikacjach ) oraz metody biologiczne. Poniżej podano rysunek, na którym przedstawiono najważniejsze metody oczyszczania ścieków.




Fazy procesów oczyszczania:

I - Zasada procesu
II - Reagent
III - Proces
IV - Wynik

Rys.1. Przegląd metod oczyszczania ścieków zawierających jony metali ciężkich
Fig.1. Review of methods waste water cleaning containing heavy metalsions

### 3. Przedmiot i metodyka badań

Badania wykonano z próbką wody (zrzutowej, zwrotnej) pobranej w stawie osadowym w jednym z zakładów przeróbki rud Zn-Pb. Skład chemiczny tej wody był następujący: pH ok. 8,0; zawiesiny ok. 35 mg/l; jonow siarczanowych ok. 1500 mg/l oraz jony metali ciężkich, takie jak:Pb, Zn, Fe, Cd i in., których suma stężeń waha się od 0,5 do 5 mg/l. Wobec zmien-

nej i wysokiej mineralizacji tych wód i faktu, iż ok. 1/3 ich ilości jest kierowana do stawu osadowego, a stamtąd do ogólnego cieku wodnego, podjecie próby ich utylizacji jest zagadnieniem bardzo ważnym.

Celem pracy było określenie skutecznej metody usuwania jonów metali ciężkich i anionów siarczanowych z omawianych wód.

Na podstawie danych literaturowych i doświadczeń własnych zastosowano w prezentowanej pracy metodę strącania soli trudno rozpuszczalnych oraz metodę wymiany na jonitach. Do strącania zastosowano chlorek baru i strontu o stężeniach podanych w pracy, a jako wymieniacza użyto anionowej żywicy o symbolu DA 303. Jest to średniozasadowy wymieniacz z grupami jonowymiennymi hydroksylowymi, o szczególnie dużym powinowactwie z anionami posiadającymi duży promień jonowy, jak np., $CrO_4^{2-}$ lub $SO_4^{2-}$.

## 4. Omówienie wyników badań

### *4.1. Oczyszczanie wody metodą strącania chemicznego*

Przy doborze odczynników strącających jony metali ciężkich kierowano się wartościami iloczynów rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych związków, takich jak : siarczan ołowiu, strontu i baru.

J. Minczewski [6,7] podaje cztery następujące mechanizmy współstrącania mikroskładnika (tj. substancji występującej w dużym rozcieńczeniu z nośnikiem, czyli mikroskładnikiem - z dodatkiem $BaCl_2$ lub $SrCl_2$ ).

1. Współwytrącanie polega na tworzeniu kryształów mieszanych, w których jony mikroskładnika izomorficznie zastępują jony makroskładnika. Warunkiem istnienia takiego mechanizmu współstrącania są zbliżone wielkości promieni jonowych składników.
2. Współstrącanie związane jest z przebiegiem reakcji chemicznej pomiędzy mikroskładnikiem i nośnikiem.
3. Mikroskładnik absorbuje się na nośniku.
4. Następuje okluzja mikroskładnika przez tworzące się kryształy nośnika.

Badacze zajmujący się tworzeniem kryształów mieszanych podają jako przykład szeregu izomorficznego grupę związków : $BaSO_4$, $PbSO_4$, $SrSO_4$. Obok podobieństwa budowy cząsteczek występuje w tych związkach podobieństwo struktury krystalicznej i promieni jonowych.

Wybrane właściwości ww. związków zestawiono w tabeli 2 [ 6 ].

Tabela 2

Struktura krystaliczna i iloczyn rozpuszczalności niektórych siarczanów

| Związek chemiczny | Układ krystalograficzny | Grupa przestrz. | Wymiary komórki elementarnej A | Promień jonowy A | Iloczyn rozpuszczalności w 298 K |
|---|---|---|---|---|---|
| $PbSO_4$ | rombowy | Pnma | 8,48; 39,6; 6,96 | $Pb^{++}$ 1,26 | $1,6 * 10^{-3}$ |
| $SrSO_4$ | rombowy | Pnma | 8,36; 5,35; 6,87 | $Sr^{++}$ 1,20 | $3,2 * 10^{-7}$ |
| $BaSO_4$ | rombowy | Pnma | 8,87; 5,45; 7,14 | $Ba^{++}$ 1,38 | $1,1 * 10^{-10}$ |

Z zaprezentowanych w tej pracy wyników widać, że dodatek chlorku baru ( tab. 3) wpływa na wyraźne obniżenie stężenia jonów siarczanowych (doś. 4, tab.3), co jest zgodne z zachodzeniem reakcji:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2} \longrightarrow BaSO_4 \downarrow$$

Podobnych efektów oczekiwano wprowadzając do wody zwrotnej chlorek strontu, który działa zgodnie z reakcją :

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow SrSO_4 \downarrow$$

Wobec zastosowanych ilości $SrCl_2$ w tej pracy otrzymano zdecydowanie mniejsze obniżenia stężenia jonów siarczanowych w porównaniu z użytym $BaCl_2$ (porównaj tab.3 i 4 ), natomiast obserwuje się większą eliminację stężenia jonów cynku ( tab. 4).

Tabela 3

Wyniki oczyszczania wody zwrotnej w obecności różnych stężeń chlorku baru

| Numer doświadczenia i warunki oczyszczania | Zawartość form jonowych [ mg/l ] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $Zn^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ |
| Surowa próbka wody zwrotnej. | 2,65 | 0,165 | 388,9 | 140,2 | 1470,6 |
| Doś. 1<br>temp. - ok. 50°C<br>$t_{miesz.}$ - 1 godz.<br>$pH_0$- 7,73<br>2 ml. 1% $BaCl_2$<br>Vo -200 $cm^3$<br>$pH_K$ - 7,79 | 1,75 | > 0,2 | 390,4 | 141,9 | 1206 |
| Doś. 2<br>temp. - ok. 50°C<br>$t_{miesz.}$ - 1 godz.<br>$pH_0$- 7,63<br>4 ml. 1% $BaCl_2$<br>Vo -200 $cm^3$<br>$pH_K$ - 7,80 | 1,65 | > 0,2 | 324,2 | 160,2 | 1203 |
| Doś. 3<br>temp. - ok. 50°C<br>$t_{miesz.}$ - 1 godz.<br>$pH_0$- 7,45<br>8 ml. 1% $BaCl_2$<br>Vo -200 $cm^3$<br>$pH_K$ - 7,80 | 1,52 | > 0,2 | 338,5 | 155,1 | 1098 |
| Doś. 4<br>temp. - ok. 50°C<br>$t_{miesz.}$ - 1 godz.<br>$pH_0$- 7,38<br>20 ml. 1% $BaCl_2$<br>Vo -200 $cm^3$<br>$pH_K$ - 7,69 | 1,29 | 0,165 | 345,8 | 137,0 | 831 |

Tabela 4

Wyniki oczyszczania wody zwrotnej w obecności różnych stężeń chlorku strontu

| Numer doświadczenia i warunki oczyszczania | Zawartość form jonowych [ mg/l ] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $Zn^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ |
| Surowa próbka wody zwrotnej. | 2,65 | 0,165 | 388,9 | 140,2 | 1470,6 |
| Doś. 5<br>temp. - ok. 50°C<br>$t_{miesz.}$ - 1 godz.<br>$pH_0$- 7,79<br>0,4 ml. 1% $SrCl_2$<br>Vo -200 $cm^3$<br>$pH_K$ - 7,96 | 1,12 | > 0,2 | 403,9 | 151,0 | 1268 |
| Doś. 6<br>temp. - ok. 50°C<br>$t_{miesz.}$ - 1 godz.<br>$pH_0$- 7,65<br>0,8 ml. 1% $SrCl_2$<br>Vo -200 $cm^3$<br>$pH_K$ - 8,02 | 1,45 | > 0,2 | 462,3 | 172,6 | 1275 |
| Doś. 7<br>temp. - ok. 50°C<br>$t_{miesz.}$ - 1 godz.<br>$pH_0$- 7,62<br>2 ml. 1% $SrCl_2$<br>Vo -200 $cm^3$<br>$pH_K$ - 8,03 | 0,86 | > 0,2 | 475,0 | 169,4 | 1331 |
| Doś. 8<br>temp. - ok. 50° C<br>$t_{miesz.}$ - 1 godz.<br>$pH_0$- 7,58<br>10 ml. 1% $SrCl_2$<br>Vo -200 $cm^3$<br>$pH_K$ - 7,94 | 1,03 | > 0,2 | 452,4 | 165,6 | 1165 |

W podsumowaniu należy podkreślić, że dla przyjętych stężeń soli strącających - $BaCl_2$ i $SrCl_2$ suma stężeń jonów cynku i ołowiu w wykonanych doświadczeniach nie była niższa od 1 mg/l. Świadczy to o tym, że użyte ilości soli były zbyt małe, by wyeliminować wspomniane jony do stężenia poniżej 1 mg/l. Zastosowanie $BaCl_2$ w dużym nadmiarze ( tzn. na 50 $cm^3$

ścieku 50 $cm^3$ $10^{-2}$ mol/l $BaCl_2$ ) powoduje obniżenie stężenia jonów siarczanowych do ok. 2 mg/l ( tab. 7, doś. 12 ), natomiast suma stężeń jonów cynku i ołowiu wynosi ok. 0,6 mg/l. Tak korzystne rezultaty oczyszczania wody wymagają jednak dużych nakładów związanych z zastosowaniem nieorganicznego odczynnika. W omawianych doświadczeniach następowało obniżenie zawartości zawiesiny, co wskazuje na dużą skuteczność metod strącania.

### *4.1. Oczyszczanie wody za pomocą jonitu*

Żywice jonowymienne są stosowane do usuwania zarówno kationów, jak i anionów z wód przemysłowych. Użycie ich związane jest z łatwą techniką ich eksploatacji, jak i z opanowanym sposobem regeneracji żywic. Przy właściwie dobranym wymieniaczu żywotność jego jest długa i przy niewielkim procencie ubytku masy żywicy oraz wysokiej żywotności jonowymiennej może być używany do czyszczenia ścieków nawet w dużych zakładach przemysłowych. Kierując się doniesieniami literaturowymi oraz wstępnymi doświadczeniami własnymi, w pracy zaprezentowano wyniki oczyszczania wód na wytypowanych jonitach: DA 303, Wofatit, Amberlit oraz WSBW, w tabeli 5 podano wyniki doświadczeń, z których widać, że każdy z wybranych jonitów wykazuje zdolność jonowymienną do kationów i anionów bądź też zdecydowanie w stosunku do kationów.

Biorąc pod uwagę założony cel pracy, wydaje się, że najkorzystniej działa anionit DA 303, wobec którego osiągnięto zamierzone stężenie jonów metali ciężkich, a stężenie jonów siarczanowych odpowiada drugiej klasie czystości wód [2 ].

Podobnie dobre wyniki osiągnięto stosując do sorbcji metali ciężkich węgiel aktywny oraz dolomit prażony ( tabela 5 ). Utrzymujące się wysokie stężenie jonów siarczanowych prawdopodobnie związane jest z jednokrotnym przesączeniem wody zwrotnej przez sorbent. Wątpliwości autora co do opłacalności metody budzi jednak fakt zastosowania dość dużej ilości węgla aktywnego w stosunku do objętości przepuszczanego ścieku.

W podanych wyżej doświadczeniach woda zwrotna była kierowana na sorbent w jednym cyklu. W tabelach 6 i 7 zamieszczono wyniki oczyszczania tej samej wody, ale podawanej na jonit z zastosowaniem zawrotu i regeneracji jonitów w warunkach doświadczenia ( regenerację wykonywano za pomocą NaOH bądź $NaHCO_3$ ). Czas kontaktu ścieku z jonitem ( DA 303 ) wpływa na zdolności wymiany jonów ( tabela 6, doś. 1 i 2 ). Użyty jonit ma zdolność wymiany głównie anionów, co odzwierciedla różnica stężeń jonów $SO_4$, przy powolnym sączeniu otrzymano stężenie ich wynoszące ok. 400 mg/l ( doś. 1 ). Zastosowanie tego samego jonitu

Tabela 5

Wyniki oczyszczania wody zwrotnej za pomocą sorbentów

| Numer doświadczenia i warunki oczyszczania | Zawartość form jonowych [ mg/l ] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $Zn^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ |
| Surowa próbka wody zwrotnej. | 2,65 | 0,165 | 388,9 | 140,2 | 1470,6 |
| 50 g anionitu DA 303 $V_0$ - 500 $cm^3$ $t_{sącz.}$ - 1 h i 25 min. $pH_K$ - 8,53 | 0,12 | > 0,2 | 242,7 | 123,9 | 465 |
| 50 g WSBW $V_0$ - 500 $cm^3$ $t_{sącz.}$ - 1 h i 48 min. $pH_K$ - 6,62 | 2,54 | 0,15 | 377,0 | 134,0 | 1,01 |
| 50 g Wofatitu $V_0$ - 500 $cm^3$ $t_{sącz.}$ - 1 h i 40min. $pH_K$ - 4,11 | 0,32 | > 0,2 | > 0,1 | > 1,0 | 1440 |
| 50 g Amberlitu $V_0$ - 500 $cm^3$ $t_{sącz.}$ - 3 h i 20 min. $pH_K$ - 7,02 | 1,20 | > 0,2 | 322,8 | 119,6 | > 0,1 |
| 54,25g - węgla aktywnego $V_0$ - 500 $cm^3$ $t_{sącz.}$ - 3 h $pH_K$ - 7,80 | 0,36 | > 0,2 | 348,9 | 131,0 | 1080 |
| 26, 68 g - dolomitu prażonego $t_{sączenia}$ - 30 min. Vo -500 $cm^3$ $pH_K$ - 12,11 | 0,14 | > 0,2 | 1411,2 | > 1,0 | 1210 |

zregenerowanego za pomocą NaOH niestety obniża zdolność zatrzymywania $SO_4$, co obrazują dane doświadczenia 3 w tabeli 6 ( stężenie jonów $SO_4$ wzrasta z 400 do 1000 mg/l ).

Regeneracja tego jonitu za pomocą 5% $NaHCO_3$ i ponowne wprowadzenie ścieku powoduje niewielki spadek wymiany jonów siarczanowych. W omawianym doświadczeniu (tab. 6, doś. 4 ) stężenie jonów $SO_4$ wzrosło z ok. 400 do 570 mg/l. Wprowadzenie na tę porcję jonitu dalszej objętości ( 250 $cm^3$ ) ścieku powoduje ponowny wzrost stężenia jonów siarczanowych w wycieku z tegoż jonitu ( doś. 5, tab. 6 ). Należy zwrócić uwagę na to, że w omawianych

Tabela 6

Wyniki oczyszczania wody zwrotnej

| Numer doświadczenia i warunki oczyszczania | Stężenie form jonowych [ mg/dm$^3$ ] | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Zn^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Fe^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Cd^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ | $Cl_2$ | pH | zawiesina |
| Surowa próbka wody zwrotnej | 1,08 | 0,09 | 0,10 | 339,24 | 155,29 | 0,01 | 1479,0 | 31,91 | 8,0 | 34,8 |
| Doś. 1<br>50g DA 303 + 250 cm$^3$ ścieku. (przepuszczano raz) Bardzo wolne sączenie. | 0,36 | 0,080 | 0,025 | 132,50 | 136,2 | 0,007 | 381,6 | 102,83 | 7,9 | * |
| Doś. 2<br>50 g DA 303 + 250 cm$^3$ ścieku. Sączenie szybkie. | 0,21 | 0,001 | 0,057 | 72,90 | 125,2 | 0,005 | 800,9 | 219,85 | 8,1 | * |
| Doś. 3<br>50g DA 303 po regeneracji + 250 cm$^3$ ścieku. | 0,19 | 0,080 | 0,031 | 298,7 | 124,6 | 0,008 | 1082,5 | 24,84 | 8,1 | * |
| Doś. 4<br>50 g DA 303 po regeneracji ($NaHCO_3$) + 250 cm$^3$ ścieku. | 0,19 | 0,040 | 0,033 | 190,9 | 119,2 | 0,004 | 569,3 | 180,85 | 8,1 | * |
| Doś. 5<br>Po doświadczeniu 4 do tego samego jonitu dodano 250 cm$^3$ ścieku. | 0,18 | 0,010 | 0,195 | 391,8 | 179,8 | 0,007 | 1299,8 | 166,66 | 8,1 | * |

cd. tabeli 6

| Nr doś. i warunki oczyszczania | $Zn^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Fe^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Cd^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ | $Cl_2$ | pH | zawiesina |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Doś. 6 DA 303 po regeneracji (NaOH) + 250 $cm^3$ ścieku. ( bardzo szybkie sączenie) | 0,15 | 0,001 | 0,040 | 44,70 | 91,8 | 0,002 | 1359,7 | 78,01 | 9,0 | * |
| Doś. 7 Na ten sam anionit po doś. 6 dodano dalszych 250 $cm^3$ ścieku. Sączenie j.w. | 0,20 | 0,003 | 0,181 | 212,4 | 154,8 | 0,002 | 1166,3 | 99,29 | 8,5 | * |
| Doś. 8 DA 303 po regeneracji ( NaOH ) dodano 250 $cm^3$ ścieku. Powolne sączenie. | 0,17 | 0,030 | 0,077 | 7,73 | 65,2 | 0,005 | 231,8 | 42,55 | 9,8 | * |
| Doś. 9 Po doś. 8 dodano dalszych 250 $cm^3$ ścieku Sączenie j.w. | 0,17 | 0,001 | 0,032 | 114,5 | 174,6 | 0,004 | 831,0 | 78,01 | 9,2 | * |

* Makroskopowe oznaczenie czystości próbek wody wskazywało na ich wysoką czystość pod względem zawartości zawiesiny.

Tabela 7

Wyniki oczyszczania wody zwrotnej

| Numer doświadczenia i warunki oczyszczania | Stężenie form jonowych [ $mg/dm^3$ ] | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Zn^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Fe^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Cd^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ | pH | zawiesina |
| Doś. 10<br>50 g DA 303 + 150 $cm^3$ ścieku. | 0,020 | - 0,001 | 0,16 | 64,09 | 83,81 | - 0,001 | 33,42 | 7,00 | * |
| Doś. 11<br>50 g DA 303 + 150 $cm^3$<br>ścieku i wyciek jeszcze raz na anionit. | 0,008 | - 0,001 | 0,17 | 37,21 | 77,68 | - 0,001 | 8,45 | 7,30 | * |
| Doś. 12<br>Strącenie $BaCl_2$<br>50 ml ścieku + 50 ml $BaCl_2$ ( $10^{-2}$ mol/l ) | 0,560 | - 0,001 | 0,21 | 160,76 | 64,19 | - 0,001 | 1,58 | 7,10 | * |
| Doś. 13<br>150g kationitu + 150 $cm^3$ ścieku<br>a potem na anionit.<br>(50 g DA 303) | 0,140 | - 0,001 | 0,34 | 65,60 | 45,68 | - 0,001 | 413,88 | 7,30 | * |
| Doś. 14<br>50 g DA 303 + 150 $cm^3$ ścieku na kationit. | 0,090 | - 0,001 | 0,20 | 4,23 | 1,35 | - 0,001 | 715,58 | 6,80 | * |
| Woda zwrotna | 1,080 | 0,090 | 0,10 | 339,24 | 155,29 | 0,010 | 1479,0 | 8,00 | * |

* Makroskopowe oznaczenie czystości próbek wody wskazywało na ich wysoką czystość pod względem zawartości zawiesiny.

doświadczeniach nastąpiła eliminacja jonów metali $Pb^{2+}$ i $Zn^{2+}$. Stężenie jonów cynku obniżyło się pięciokrotnie i ilość stosowanych zawrotów świeżej wody zwrotnej nie miała znaczenia. Stężenie jonów ołowiu obniżało się w miarę ponawianych zawrotów i malało z 0,09 mg/l do 0,01 mg/l ( doś. 5, tab. 6 ).

Regenerację jonitu wykonywano także za pomocą NaOH ( doś. 6, tab. 6 ), a następnie skierowano stałą objętość wody zwrotnej ( 250 $cm^3$ ) i sączono „ szybko ". W tych warunkach wyeliminowano jony metali ciężkich, natomiast stężenie siarczanów spadło jedynie do ok. 1350 mg/l. Podanie nowej objętości ścieku ( 250 $cm^3$ ) spowodowało, przy powolnym jego przepływie przez kolumnę, dalsze obniżenie jonów siarczanowych do ok. 1170 mg/l, a jony metali dwuwartościowych cynku i ołowiu uległy nieznacznemu podwyższeniu (doś.7, tab.6 ).

Powolny wyciek ścieku przez kolumnę z DA 303, po uprzedniej regeneracji jonitu za pomocą roztworu NaOH, spowodował korzystne obniżenie anionów siarczanowych do ok. 230 mg/l ( doś. 8, tab. 6 ) oraz zmniejszenie stężenia jonów cynku i ołowiu. Podanie świeżej porcji ścieku ( 250 $cm^3$ ) spowodowało wzrost stężenia siarczanów do ok. 830 mg/l. Stężenia metali praktycznie nie uległy zmianie. ( doś. 9, tab. 6 ).

W dalszych doświadczeniach wykazano, że podanie mniejszej objętości ścieku na anionit DA 303 ( tzn. 150 $cm^3$ ) powoduje znaczną poprawę parametrów wody. Świadczą o tym dane zawarte w tabeli 7 ( doś. 10 i 11 ). Eksperyment 11 różni się tym od doś. 10, iż wyciek po przejściu przez anionit został powtórnie zawrócony na ten wymieniacz. Fakt ten spowodował dalsze obniżenie stężenia anionów $SO_4^{2-}$ i jonów cynku oraz ołowiu.

Próba zastosowania kombinacji kationitu, a następnie anionitu dała w rezultacie wyniki opisane w tabeli 7 ( doś. 13 ). Następuje tu w fazie pierwszej zatrzymanie przez kationit jonów dodatnich, a skierowanie wycieku na anionit powoduje obniżenie stężenia anionów siarczanowych do około 415 mg/l ( doś. 13 ). Alkaliczność wycieku jest bardzo korzystana, gdyż pH oscyluje wokół wartości 7 - 7,3.

Podobnie dobre wyniki dało zastosowanie kombinacji wymieniaczy, użytych w kolejności - anionit ( DA 303 ), a następnie kationit ( doś. 14 ). W wyniku takiego schematu wymiany nastąpiło bardzo dobre „ pochłonięcie " kationów ze ścieku, a aniony uległy po tych operacjach obniżeniu do około 720 mg/l.

## 5. Podsumowanie

Eliminacja jonów metali ciężkich oraz anionów siarczanowych z wód zwrotnych może być wykonana za pomocą strącania chemicznego bądź wymiany jonowej na sorbentach. Użycie $BaCl_2$ lub $SrCl_2$ w ilościach przyjętych w pracy (tablica 3 i 4) powoduje obniżenie stężeń kationów do wartości ok. 1,5mg/l do 2,0mg/l. Dopiero wprowadzenie chlorku baru w nadmiarze (tablica 7, doś. 12) powoduje obniżenie stężenia jonów metali ciężkich do wartości poniżej 1mg/l, a stężenie siarczanów spada do wartości ok. 2mg/l.

W omawianych doświadczeniach następuje zawsze obniżenie zawartości zawiesiny, co wskazuje na dużą skuteczność metod strącania.

Spośród zastosowanych żywic jonowymiennych do oczyszczania badanych wód najkorzystniejsze wyniki daje anionit DA 303 (tab.5, tab.6, doś.1 i tab. 7).

Skuteczność obniżenia stężenia jonów metali ciężkich, jak i anionów siarczanowych zależy od przyjętych warunków kinetycznych procesu. Świadczą o tym wyniki analiz chemicznych wód oczyszczonych, które podano w tablicy 7.

Na korzyść stosowania jonowymiennych świadczy to, że sorbenty mogą być używane dostatecznie długo pod warunkiem przestrzegania właściwych warunków ich pracy.

## LITERATURA

1. Chmielarz, A.: Problematyka ekologiczna w przemyśle metali nieżelaznych, Rudy i Metale Nieżelazne, 1994, R. 39, nr 7, s. 191.
2. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 roku, Dziennik Ustaw RP Nr 116, z dnia 16 grudnia 1991 roku, poz. 503.
3. Kusznik W.: Problemy ochrony wód w województwie katowickim, Sympozjum pt., Oczyszczanie ziemi, powietrza i wody. Rada Terenowa Federacji Stowarzyszeń Naukowych NOT, Gliwice 1994, s. 7.
4. Dudek - Basiński, J., Krajewski, J.: Nowa metoda usuwania siarczanów i metali ciężkich z wód i ścieków, Cuprum 1989, Nr 1 - 2, s. 26.
5. Ważewska - Riesenkampf, W., Krynicki, J.: Możliwości odsalania wód kopalnianych Nowego Zagłębia Miedziowego, Rudy i Metale Nieżelazne, 1966, R. 11, Nr 10, s. 542.

6. Krupkowa, D.: Usuwanie związków ołowiu z roztworu siarczanu cynku, Część II, Rudy i Metale Nieżelazne, 1991, R. 36, Nr 10, s. 338; Ibid., cz.I, 1991, R. 36, Nr 9, s. 306.
7. Minczewski, J., Marczenko, Z.: Chemia analityczna, PWN, Warszawa 1975.
8. Kowalski, T.: Oczyszczanie wód kwaśnych i miękkich na złożach dolomitowych. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1992, Nr 8, s. 197.

Praca jest wykonywana w ramach badań własnych w AGH pod numerem 10. 100. 190.

Recenzent: Dr hab.inż. Andrzej Ślączka
Profesor Politechniki Śląskiej

Wpłynęło do Redakcji 29.09.1996 r.

**Abstract**

In the industry of non-ferrous metals, research is conducted to select methods for cleaning and recycling wastewater with simultaneous recovery of useful components. This research and investment is aimed at reducing harmful impact of the non-ferrous metals industry on the environment. One of the sources of noxious effluent is process water from ore beneficiation. These effluents contain chlorides, sulphates and heavy metal ions. Most often the wastewater is discharged to settling ponds and subsequently, in the form of clarified effluent or overflow water, reaches surface or ground waters. In some plants considerable portion of wastewater is recycled in the process. Stringent standards of allowable pollutant concentrations in wastewater discharged to surface and ground waters [Dz.U. No, 116 of 16 Dec.1991] call for developing processes for wastewater utilization, including e.g. effluents with elevated content of sulphates and heavy metal ions.

This paper reviews methods for eliminating ionic pollutants from wastewater. Also presented are the results of my own research conducted on a sample of wastewater discharged at one of zinc and lead ore processing plants.