ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2005
Seria: GÓRNICTWO z. 266 Nr kol. 1689

Zbigniew TAJCHMAN, Barbara TORA
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków
Marian KURZAC
Reaflot sp. z o.o., Zabrze

OCZYSZCZANIE WÓD ODPADOWYCH Z PROCESU ODZYSKU SREBRA Z ODPADÓW PRZEMYSŁU FOTOCHEMICZNEGO

Streszczenie. W artykule przedstawiono analizę możliwości oczyszczania ciekłych odpadów z procesu odzysku srebra metodą elektrolizy. Z uwagi na wysoką zawartość związków szkodliwych i niebezpiecznych odpady nie mogą być bezpośrednio przesyłane do oczyszczalni komunalnych. Przedstawiono propozycję schematu technologicznego oczyszczania ścieków. Stopień oczyszczenia spełnia kryteria i normy polskie i europejskie.

REFINEMENT OF SLUDGE ORGINATING FROM PROCESS OF SILVER RECOVERY IN PHOTO-CHEMICAL INDUSTRY

Summary. In this paper authors presented analysis of possibility of purification of liquid wastes from electrolytic process of silver recovery.
These wastes cannot be directly utilized in municipal water treatment plan because of high content of hazardous and toxic wastes. Proposition of technological scheme of slugde refinement is presented. Level of refinement is in line with Polish and European standards.

1. Wstęp

Działania techniczne i organizacyjno-prawne, których celem jest zachowanie lub przywrócenie wodom naturalnym pełnej przydatności jakościowej oraz utrzymanie równowagi bilansu wodno-gospodarczego kraju stanowią podstawę prawną ochrony wód przed zanieczyszczeniem. Prawo wodne, którym jest zbiór przepisów określających m.in.: zasady klasyfikacji wód w zależności od stopnia ich zanieczyszczenia, warunki odprowadzania ścieków do wód powierzchniowych i kanalizacji miejskiej, ustanawia zasady stref ochronnych ujęć i źródeł wody.

Wody naturalne w Polsce dzieli się na klasy czystości. Warunkiem zakwalifikowania wody do danej klasy jest nieprzekroczenie ustalonych dla tej klasy wartości wszystkich wskaźników zanieczyszczenia (zanieczyszczenia wód).

Najskuteczniejszą formą ochrony wód powierzchniowych przed zanieczyszczeniem jest redukcja ilości ścieków i ich oczyszczanie. Prawo wodne ustala maksymalne wartości wskaźników zanieczyszczenia ścieków oczyszczonych odprowadzanych do wód lub do ziemi. Spełnienie tego warunku nie wystarcza do uzyskania pozwolenia na odprowadzanie ścieków wtedy, gdy ich ilość jest duża i w związku z tym duży jest ładunek odprowadzanych zanieczyszczeń lub istnieją warunki techniczne do lepszego oczyszczania ścieków. Stopień oczyszczenia ścieków oraz ich jakość ustala się tak, by woda odbiornika po przyjęciu zanieczyszczeń zachowała założoną klasę czystości. Na zakłady przemysłowe odprowadzające nadmierne ilości zanieczyszczeń nakładane są kary pieniężne. Organem uprawnionym do kontroli w tym zakresie jest Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska. Zanieczyszczenia organiczne nietoksyczne stanowią dla wód mniejsze zagrożenie, gdyż ulegają rozkładowi biochemicznemu. Proces ten, zwany samooczyszczaniem wód, powoduje spadek stężenia tlenu w wodzie; jest on stopniowo kompensowany naturalnym procesem reaeracji. Ilość zanieczyszczeń doprowadzana ze ściekami do wody nie może spowodować deficytu tlenowego, tj. spadku stężenia tlenu poniżej 4 mg/dm^3, gdyż w tych warunkach następuje obumieranie i rozkład (gnicie) organizmów wodnych, prowadzące do dalszego zanieczyszczenia wody. Ustalenie dopuszczalnego obciążenia odbiornika ściekami lub określenie zdolności samooczyszczania się wody odbywa się na podstawie bilansu tlenowego sporządzanego dla odbiornika po ustaleniu zależności między zawartością tlenu a czasem trwania samooczyszczania na danym odcinku rzeki. Proces samooczyszczania można wspomagać sztucznym napowietrzaniem w tzw. oczyszczalni rzecznej. Stan czystości wód można poprawić przez wprowadzanie nowych, czystszych technologii, zmniejszających ładunek zanieczyszczeń w ściekach, przez racjonalne stosowanie pestycydów oraz zastępowanie pestycydów toksycznych i trwałych mniej toksycznymi i łatwiej rozkładalnymi, przez produkcję substancji powierzchniowo czynnych ulegających biodegradacji, nie-odprowadzanie wód podgrzanych bezpośrednio do zbiorników wodnych. Zanieczyszczeniu szczególnie chronionych wód - wód podziemnych - zapobiega się m.in. przez właściwą lokalizację i eksploatację wysypisk odpadów. Prawo wodne zabrania odprowadzania ścieków, nawet oczyszczonych, do wód podziemnych. Podstawą realizacji zadań w dziedzinie ochrony wód jest opracowywanie perspektywicznych planów obejmujących całokształt zagadnień oczyszczania ścieków (z nawiązaniem do wymagań poszczególnych użytkowników wód,

łącznie z wyborem najwłaściwszych sposobów i urządzeń do oczyszczania) oraz kompleksowe i długoterminowe prognozowanie korzystania z naturalnych zasobów wodnych kraju przy uwzględnieniu potrzeb całej gospodarki.

2. Podział ścieków

Ze względu na charakter ścieki występujących zanieczyszczeń i właściwości można podzielić na:

1. Ścieki o charakterze mineralnym, które zawierają głównie zawiesiny mineralne i rozpuszczone w roztworze związki nieorganiczne. Ścieki te charakteryzują się małą zawartością związków organicznych i są to na ogół ścieki przemysłu hutniczego, sodowego, produkcji nawozów mineralnych, kopalni i zakładów obróbki metali.
2. Ścieki z przeważającą ilością zanieczyszczeń organicznych, które bardzo często ulegają rozkładowi. Ścieki te przeważnie pochodzą z przemysłu spożywczego.
3. Ścieki o charakterze częściowo organicznym i po części mineralnym. Do tej grupy można zaliczyć ścieki przemysłu celulozowo-papierniczego, tworzyw sztucznych, przemysłu włókienniczego i inne.

Często ścieki dzieli się ze względu na rodzaj zawartych w nich zanieczyszczeń, np.: ścieki olejowe, siarczanowe, fenolowe, chromowe, cyjankowe i inne.

W myśl stosowanej Ustawy o odpadach z dnia 27 czerwca 1997 roku, a następnie nowelizowanej w myśl praw Unii Europejskiej wszystkie odpady można jednoznacznie określić przy pomocy kodu liczbowego. Dwie pierwsze cyfry kodu oznaczają grupę odpadów wskazującą źródło powstawania, dwie następne podgrupy, a 6-cyfrowy kod identyfikuje konkretne odpady.

Konkretnie dla przemysłu fotograficznego:

- 09 – odpady przemysłu fotograficznego,
- 0901 – usługi fotograficzne,
- 090901 – wodne roztwory wywoływacza i aktywatora,
- 090102 – wodne roztwory wywoływacza i aktywatora do płyt offsetowych,
- 090103 - wywoływacze oparte na rozpuszczalnikach organicznych,
- 090104 – roztwory utrwalacza,
- 090105 – roztwory wybielacza,

- 090106 – osady z zakładowych oczyszczalni ścieków zawierających srebro,
- 0901013 – odpady ciekłe z regeneracji srebra nie wymienione w pkt. 090106.

Klasyfikacja odpadowych substancji niebezpiecznych jest określona w odrębnych przepisach.

3. Charakterystyka metod oczyszczania ścieków

W praktyce stosowane metody oczyszczania ścieków można podzielić na:

1. Metody mechaniczne.
2. Metody fizykochemiczne.
3. Metody biologiczne.

Każda z wyżej wymienionych metod w końcowym efekcie procesu oczyszczania prowadzić może do regeneracji lub destrukcji zanieczyszczeń.

Do destrukcyjnych zalicza się takie metody, przy których substancje zanieczyszczające ścieki ulegają rozkładowi przez utlenianie lub redukcję. Powstałe produkty rozkładu usuwane są ze ścieków w postaci gazów i osadów lub mogą pozostawać w roztworze jako rozpuszczone związki. Procesy destrukcji stosowane są przede wszystkim w przypadku metod biologicznych, a także w niektórych metodach fizykochemicznych.

Procesy regeneracji stosuje się głównie wtedy, gdy otrzymane produkty znajdują zastosowanie w innych dziedzinach. Istotnym czynnikiem jest też aspekt ekonomiczny, który równoważy koszty regeneracji.

Procesy stabilizowania odpadów zmieniają niebezpieczne własności składniki odpadów, a przez to przekształcają odpady niebezpieczne w inne, które jednak w dalszym ciągu są odpadami procesu. Procesy zestalania zmieniają tylko stan fizyczny odpadów (np. zmiana stanu skupienia) i nie stabilizują całkowicie własności składników niebezpiecznych, które mogą wpływać na środowisko w krótkim lub długim horyzoncie czasowym.

Technologia i urządzenia w oczyszczalniach miejskich i przemysłowych są na ogół takie same i służą do przeprowadzenia określonych procesów oczyszczania na tych samych zasadach.

Mechaniczne metody oczyszczania ścieków polegają na usuwaniu ze ścieków różnego rodzaju zawartych w nich zanieczyszczeń mechanicznych, takich jak zawiesiny, piasek i

tłuszcze. Procesy te prowadzi się za pomocą sit, piaskowników, osadników, filtrów i pras hydraulicznych.

Biologiczne oczyszczanie polega na usuwaniu zanieczyszczeń organicznych i ich mineralizacji. W przypadku substancji nieorganicznych prowadzone są na przykład metody degradacji siarkowodoru poprzez działanie bakteryjne.

Na fizykochemiczne metody oczyszczania zanieczyszczeń składają się procesy i operacje jednostkowe, które w zależności od rodzaju, charakteru i własności ścieków występować mogą w różnych konfiguracjach technologicznych [4].

Do procesów jednostkowych należą operacje:

1. zobojętnianie i regulacja pH ścieków,
2. wytrącanie osadów,
3. koagulacja roztworów koloidalnych,
4. flokulacja i sedymentacja zawiesin drobnouziarnionych,
5. utlenianie związków organicznych i nieorganicznych.
6. wymiana jonowa,
7. inne operacje.

3.1. Zobojętnianie

W większości ścieków stężenie jonów wodorowych jest wynikiem podstawowych procesów technologicznych i otrzymane ścieki mają odczyn charakterystyczny dla danego procesu. Wybór odpowiedniego pH roztworu jest natomiast konieczny z uwagi na rodzaj oczyszczania ścieków.

Każda przedstawiona powyżej operacja jednostkowa zależy od zmian stężenia jonów wodorowych, które z jednej strony wpływają na przebieg operacji jednostkowej, natomiast z drugiej strony wpływają na efekt końcowy oczyszczania ścieków, gdyż stosowane normy jednoznacznie określają zakres wartości pH dla odpadów.

W poszczególnych procesach jednostkowych bardziej konieczna jest w zasadzie regulacja wartości pH niż tylko zobojętnienie.

3.2. Wytrącanie osadów

Operacja ta ma na celu usuwanie niektórych jonów poprzez wytrącanie słaborozpuszczalnych związków usuwanych jonów. Wytrącone osady często spełniają rolę sorbentów dla innych zanieczyszczeń. Proces ten najczęściej stosowany jest w oczyszczaniu wód

przeznaczonych do celów przemysłowych, a także do usuwania nadmiernej twardości węglanowej i ogólnej w wodzie przeznaczonej do celów wodociągowych.

Czasami strącanie stosowane jest łącznie z koagulacją.

3.3. Koagulacja roztworów koloidalnych

Proces ten stosowany jest do usuwania cząstek o rozdrobnieniu koloidalnym o wymiarach poniżej jednego mikrometra. Zapewnia destabilizację i agregację cząstek zarówno organicznych, jak i nieorganicznych, które jako większe aglomeraty mogą być usunięte z wody w procesach sedymentacji, flokulacji, flotacji i klasyfikacji przepływowej i filtracji.

Łącznie z cząstkami koloidalnymi usuwane są również inne zasocjowane z nimi zanieczyszczenia, takie jak: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy i przede wszystkim jony metali ciężkich.

3.4. Flokulacja, filtracja i sedymentacja drobnouziarnionych zawiesin

Proces ten zapewnia usunięcie zawiesin obecnych zarówno w wodzie surowej, jak i w ściekach po koagulacji lub strącaniu chemicznym. Procesowi temu ulegają cząstki, których wielkość jest większa od 2 μm.

Temperatura, zawartość fazy stałej, pH środowiska i dodatek odczynników flokulacyjnych zdecydowanie wpływają na zdolności cząstek do ich agregacji [5]. Ma to znaczny wpływ na ich sedymentację, klasyfikację hydrauliczną oraz zdolność do filtracji [6].

3.5. Utlenianie związków organicznych i nieorganicznych

Utleniaczami najczęściej stosowanymi w technologii oczyszczania wody są ozon, chlor, dwutlenek chloru i manganian (VII) potasu. Operacja ta może być stosowana tylko wtedy, gdy nie powstają w jej wyniku związki, które są bardziej niebezpieczne niż substraty utlenienia.

Utleniacze stosowane są w celu:

- usuwania związków barwnych, a także wpływających na smak i zapach wody,
- utleniania organicznych związków trudnych do usunięcia w innych procesach,
- dezynfekcji glonów itp.
- wspomagania flokulacji i koagulacji,
- utleniania żelaza, manganu i koloidów ochronnych.

3.6. Inne metody fizykochemiczne

Inne stosowane procesy jednostkowe oczyszczania ścieków to:

- flotacja,
- napowietrzanie,
- sorpcja na węglu aktywnym,
- procesy membranowe,
- koalescencja,
- ekstrakcja,
- odgazowanie.

3.7. Wymiana jonowa

Wymiana jonowa stosowana jest do oczyszczania wód przemysłowych z rozpuszczonych związków chemicznych [1] [2].

Podczas wymiany jonowej obecne w wodzie jony i cząsteczki mające określone ładunek wiązane są przez jonit oddający równocześnie jony OH^-, H^+, Na^+, Cl^-, które nie są jonami „szkodliwymi".

Przebieg wymiany jonowej można przedstawić za pomocą równań:

- wymiana kationów:

$$RX^{(n-)} + nAY \rightleftharpoons R(XA)_n + nY^-,$$

- wymiana anionów:

$$RX^{(m-)} + mBZ \rightleftharpoons R(XZ)_m + mB^+,$$

w których:

R – szkielet wymieniacza jonowego,

X – trwale związane ze szkieletem żywicy grupy kationo- lub anionowymienne,

A, B – ruchliwe kationy tzw. przeciwjony grup jonoczynnych kationitu lub współjony grup jonoczynnych anionitu,

n, m – odpowiednie poliwartościowości kationitu i anionitu.

Proces wymiany jonowej z roztworów na jony wymieniacza jonowego to: transport jonu z roztworu do powierzchni ziarna jonitu, a następnie do miejsca wymiany, reakcja wymiany podwójnej i transport wypartego jonu wewnątrz ziarna jonitu od miejsca wymiany do powierzchni ziarna jonitu, a następnie do roztworu. Transportowi dyfuzyjnemu jonów towarzyszy natychmiast powstanie potencjału międzyfazowego zwanego potencjałem

Donnana, będącego różnicą potencjałów elektrycznych w fazie jonitu i w fazie zewnętrznego roztworu. Sumaryczną prędkość procesu wymiany jonowej określa prędkość najwolniejszego etapu, którym jest transport dyfuzyjny w fazie jonitu i w warstwie międzyfazowej.

Prędkość reakcji jonowymiennych zwiększa się wraz ze zmniejszeniem się wielkości ziarna jonitu. Wyjątkiem są procesy zachodzące przy użyciu jonitów o słabych grupach funkcyjnych.

Ogólnie prędkość reakcji jonowymiennych określają:

- rodzaj wymienianych jonów,
- warunki prowadzenia procesu,
- skład fizykochemiczny oczyszczanych roztworów,
- stężenie elektrolitów,
- wielkość ładunku elektrycznego,
- stopień uwodnienia jonów biorących udział w wymianie.

3.7.1. Wymieniacze jonowe

Wymieniaczami jonowymi (jonitami) są substancje praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, które wymieniają z roztworu elektrolitu dodatnio lub ujemnie naładowane jony na równoważne ilości jednoimiennych jonów wchodzących w skład jonitów.

Z uwagi na rodzaj wymienianych jonów jonity dzieli się na:

- kationity (Kt) – wymieniające kationy (charakter kwasów lub soli),
- anionity (An) – wymieniające aniony (charakter zasad lub soli).

Jonity zbudowane są z obojętnej cząsteczki oraz grup funkcyjnych zawierających ruchliwe jony zdolne do dysocjacji elektrolitycznej. Z uwagi na pochodzenie jonity dzielą się na naturalne i syntetyczne, ze względu zaś na rodzaj makrocząsteczki na organiczne i nieorganiczne. W praktyce obecnie stosowane są naturalne i syntetyczne wymieniacze organiczne. Do wymieniaczy organicznych należą naturalne produkty chemicznej przeróbki węgla, zwane węglami sulfonowymi, oraz wielkocząsteczkowe związki organiczne otrzymywane syntetycznie, zwane żywicami jonitowymi [2,3].

Wymieniacze jonowe różnią się zarówno budową podstawowego szkieletu makrocząsteczek, jak też charakterem grup jonoczynnych. Szkielet żywicy stanowi nieregularny, przestrzenny usieciowany łańcuch węglowodorów, zawierających wbudowane na stałe tzw. jony stałe. W praktyce najczęściej stosuje się jonity jednofunkcyjne zawierające jeden rodzaj grup jonogennych. Jonity wielofunkcyjne zawierające różne grupy funkcyjne stosuje się do

celów specjalnych, czego przykładem są jonity amfoteryczne mające kwasowe i zasadowe grupy funkcyjne.

W oczyszczaniu wody istotny jest stopień dysocjacji grup funkcyjnych wpływający na rodzaj i efektywność wymiany jonowej;

- obojętne lub słabo kwaśne Kt_s wymieniają kationy wywodzące się z soli słabych kwasów i efektywne są w obojętnym lub słabo alkalicznym środowisku.
- silnie kwaśne Kt_m posiadające silne grupy funkcyjne (wodorosiarczanowa IV, grupy sulfonowe) zdolne są do wymiany wszystkich kationów i są skuteczne w szerokim zakresie pH;
- słabo zasadowe An_s mają słabo zdysocjowane grupy funkcyjne (trzeciorzędowe aminy), wymieniają aniony mocnych kwasów, a nie reagują z solami obojętnymi, stąd są stosowane wyłącznie po silnie kwaśnych kationitach pracujących w cyklu wodorowym;
- silnie zasadowe An_s posiadają silnie zdysocjowane grupy funkcyjne i są zdolne do wymiany anionów nawet bardzo słabych kwasów.

Tabela 1

Wymagania jakości wody dopływowej do jonitów

Wskaźnik	Jednostka	Wartość dopuszczalna
Mętność	g/m^3	5
Żelazo	g Fe/m^3	0,1
Mangan	g Mn/m^3	0,1
Glin	g Al/m^3	0,1
Utlenialność	g $KMnO_4/m^3$	zmiękczanie 30 demineralizacja 15
Chlor wolny	g Cl/m^3	0,3
Substancje rozpuszczone	Val/m^3	zmiękczanie 18 demineralizacja 15
Twardość ogólna	Val/m^3	18
Krzemionka	g SiO_2/m^3	40
Oleje		0
Detergenty		0

4. Badania własne

Celem pracy było opracowanie propozycji technologii neutralizacji odpadów przemysłowych z procesów utylizacji odpadów z przemysłu fotochemicznego i offsetowego.

Technologia stosowana w utylizacji odpadów przebiega dwustopniowo:

1. Odzyskiwanie czystego srebra metodą elektrolizy, która technologicznie i maszynowo jest dokładnie opracowana.
2. Neutralizacja i usuwanie pierwiastków znajdujących się w roztworze elektrolitu po wydzieleniu srebra, których zwartości przekraczają dopuszczalne normy.

Schemat technologiczny przedstawiono na rysunku 1.

Woda uzyskana z procesu oczyszczania powinna spełniać warunki i wymogi normowe dla wód odprowadzanych do ścieków komunalnych, natomiast odpady stałe wydzielone w procesie oczyszczania wody powinny spełniać wymogi stawiane odpadom innym niż niebezpieczne.

Próby technologiczne polegały na określeniu własności fizykochemicznych odpadów, a następnie na podstawie uzyskanych wyników opracowaniu kolejnych etapów procesu technologicznego. W tabeli 2 zamieszczono wyniki badania własności fizykochemicznych próbek poddanych badaniom.

Ze względów technologicznych odzysku srebra metodą elektrolizy z uwagi na pochodzenie odpadów można rozróżnić trzy rodzaje próbek:

- próba A – utrwalacz – kod identyfikacyjny 090104,
- próba B – wywoływacz – kod identyfikacyjny 090101,
- próba C – wzmacniacz – kod identyfikacyjny 090104.

Tabela 2

Własności fizykochemiczne badanych próbek

Próbka	pH roztworu	Gęstość x 10^3 [g/dm^3]	Ilość zanieczyszczeń [g/dm^3]	Charakter zanieczyszczeń
A	5,5	1,09	170,50	Substancje organiczne, chlorowce
B	11,0	1,05	145,50	Siarczany, tiosiarczany
C	13,5	1,25	75,60	Ałuny, octany, pigmenty

Próby A, B i C zmieszano ze sobą w stosunku objętościowym A:B:C = 1:1:1.

Operację zmieszania przeprowadzono z dwóch powodów:

- Przy założeniu ciągłej pracy instalacji oczyszczania ścieków brak jest możliwości zmian konfiguracji procesów jednostkowych w schemacie technologicznym.

- Proces mieszania wywoływacza, utrwalacza i wzmacniacza powoduje wytrącanie osadów.

W wyniku takiego postępowania uzyskano układ składający się z układu: faza ciekła-osady. Po przesączeniu uzyskano klarowną wodę o zawartości fazy stałej 120 g/dm^3 i pH = 11.1. W tabeli 4 przedstawiono własności fizykochemiczne oczyszczonej wody, natomiast w tabeli 5 zamieszczono wyniki analizy chemicznej badanych próbek odpadów po procesie odzysku srebra metodą elektrolizy odpadów fotochemicznych i poligraficznych.

Tabela 3

Skróty i oznaczenia

Lp.	Parametr	Wartość normowa
1.	Odczyn	Stężenie jonów wodorowych
2.	BZT_5	Biologiczne zapotrzebowanie na tlen
3.	$ChZT_{Mn}$	Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (metodą manganową)
4.	$ChZT_{Cr}$	Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (metodą chromową)
5.	MeC	Metale ciężkie
6.	SEEN	Substancje ekstrahujące się eterem naftowym
7.	$P_{całk.}$	Fosfor całkowity
8.	Cl^-	Chlorki
9.	SO_4^-	Siarczany
10.	Z_{SED}	Zawiesiny łatwo sedymentujące

Tabela 4

Własności fizykochemiczne wody oczyszczonej

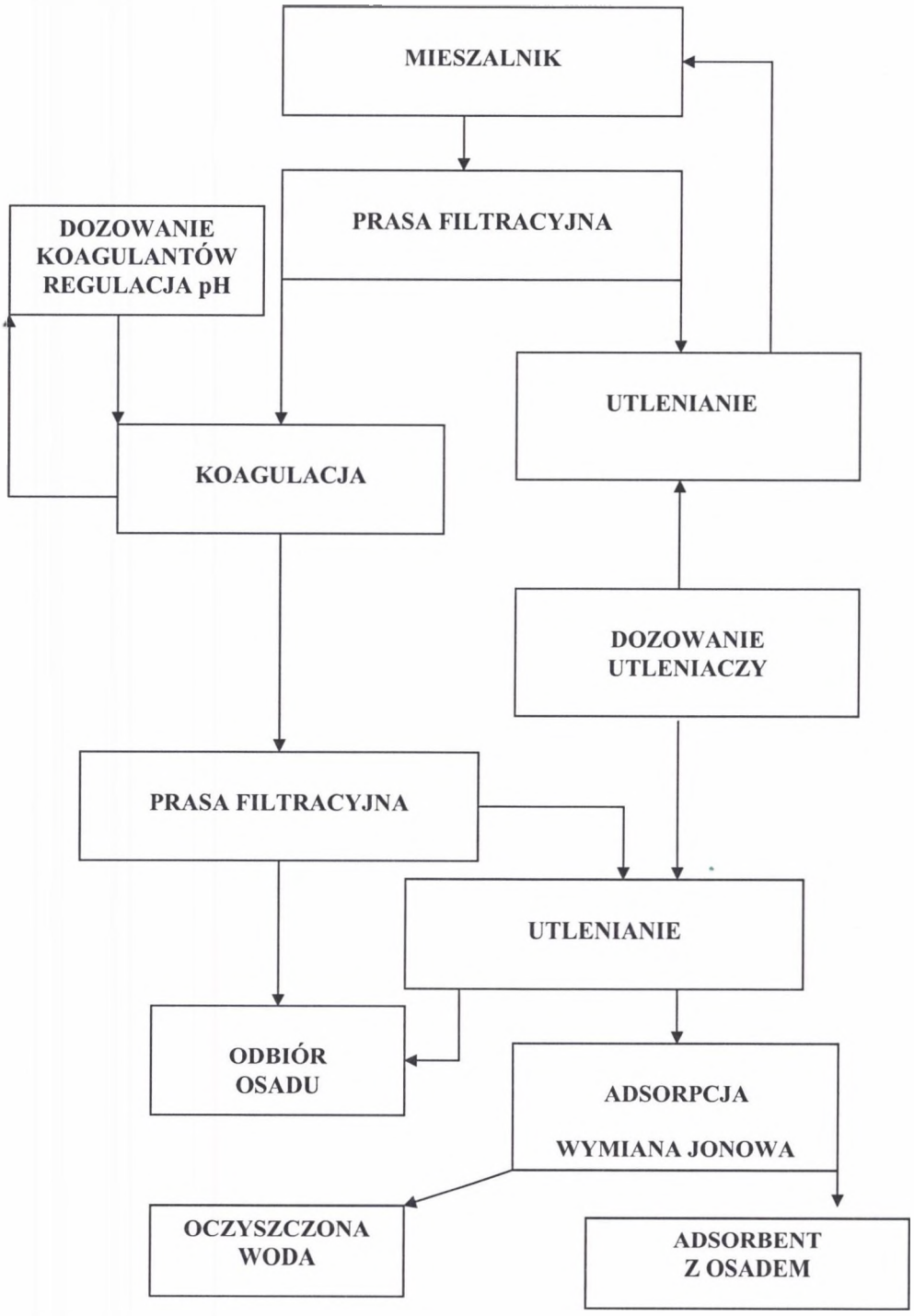
Lp.	Parametr	Wymiar	Wymagania normowe	Wartość oznaczona
1.	Odczyn	pH	7,5 – 9,5	8,2
2.	BZT_5	mg/dm^3	zależy od oczyszczalni	250
3.	$ChZT_{Mn}$	mg/dm^3		175
4.	$ChZT_{Cr}$	mg/dm^3		400
5.	MeC	mg/dm^3	1,5	3,4
6.	SEEN	mg/dm^3	100	65
7.	$P_{całk.}$	mg/dm^3	5,0	3,5
8.	Cl^-	mg/dm^3	-	3500
9.	SO_4^-	mg/dm^3	500	1170
10.	Z_{SED}	cm^3/dm^3	10	nie wykryto

Tabela 5

Analiza chemiczna badanych próbek odpadów po procesie odzysku srebra metodą elektrolizy odpadów fotochemicznych i poligraficznych

Lp.	Pierwiastek	Zawartości pierwiastków w badanych próbkach [mg/dm^3]		
		I	II	III
1.	Bor	1,2	1,45	1,25
2.	Cynk	1,95	1,66	1,77
3.	Fosfor	1300	1236	1178
4.	Glin	226,2	254,8	254,3
5.	Żelazo	4,55	3,75	4,46
6.	Krzemionka	44585	41663	43240
7.	Mangan	0,20	0,15	0,15
8.	Magnez	3,15	2,9	2,9
9.	Miedź	0,05	0,05	0,05
10.	Wapń	0,1	0,05	0,1
11.	Bar	0,7	0,9	0,9
12.	Sód	35696	32145	30100
13.	Potas	1366	1572	1470
14.	Cyna	0,05	0,05	0,05
15.	Tal	2,93	4,02	3,21
16.	Molibden	0,25	0,20	0,27
17.	Chrom	0,25	0,21	0,18
18.	Kadm	0,05	0,05	0,05
19.	Ołów	0,93	0,86	0,77
20.	Kobalt	0,25	0,25	0,3
21.	Nikiel	0,05	0,05	0,05
22.	Vanad	0,05	0,05	0,1
23.	Srebro	0,36	0,40	0,28
24.	Antymon	4,52	3,96	3,38
25.	Cyrkon	0,75	0,59	0,68
26.	Siarczany	1092	1139	1170

Otrzymane wyniki znacznie przekraczają wielkości określone dla I grupy czystości wody, natomiast mieszczą się w zakresie określonym w zezwoleniu wodnoprawnym dla zakładu utylizującego ścieki po procesie poligraficznym.



Rys.1. Schemat blokowy oczyszczania odpadów z procesu odzysku srebra
Fig. 1. Block scheme of waste from silver recuperation treatment

5. Podsumowanie

1. Na podstawie otrzymanych wyników badań procesów jednostkowych oczyszczania wód odpadowych po wtórnej utylizacji odpadów przemysłu fotograficznego i offsetowego zaproponowano schemat instalacji przemysłowej dla zakładów elektrolitycznego odzysku srebra.
2. Schemat przedstawiony na rysunku 1 dotyczy zakładu pracującego okresowo o stosunkowo małej wydajności do $1 m^3/h$.
3. Otrzymane wyniki nie spełniają wszystkich norm Prawa Wodnego, a dotyczy to przede wszystkim spektakularnej zawartości jonów metali ciężkich.
4. Dalsze badania w tym zakresie powinny iść dwiema drogami i obejmować:
   - badania nad optymalizacją wyników operacji jednostkowych,
   - modyfikację całego ciągu technologicznego w oparciu o zastosowane już procesy jednostkowe oraz ewentualne wprowadzenie do schematu innych operacji.

LITERATURA

1. Bielański A.: *Podstawy chemii nieorganicznej,* PWN, Warszawa 1998, Część 3.
2. Bolto B., Pawłowski I.: *Odzyskiwanie składników wód odpadowych w drodze wymiany jonowej.* Przemysł Chemiczny, 1985, 64/12.
3. Czmutowa K.W.: *Wymiana jonowa i jej zastosowanie.* PWN, Warszawa 1962.
4. Tajchman Z.: *Wpływ wybranych parametrów fizykochemicznych na proces klasyfikacji przepływowej ziarn skrajnie drobnych,* Praca doktorska, AGH, Kraków 1986.
5. Kowal A.L., Świderska–Bróż D.: *Oczyszczanie wody,* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa – Wrocław 2000.

Recenzent: Dr hab.inż. Aleksander Lutyński
Profesor Politechniki Śląskiej

Abstract

In this paper authors presented analysis of possibility of purification of liquid wastes from electrolytic process of silver recovery. These wastes cannot be directly utilized in municipal water treatment plan because of high content of hazardous and toxic wastes. Proposition of technological scheme of slugde refinement is presented. Level of refinement is in line with Polish and European standards.

The technology of waste treatement constists of two main steps:

1. Recuperation of clean silver by electrolitic metod,
2. Neutralization and cleaning of waste electrolyte , removal of elements from waste water.

The technological scheme od waste water treatement consist of the following steps: mixing of different waste water, pressing in filter press, pH regulation, koagulants batching,oxidation, koagulation, ion exchange, decantation. As a products it obtaine clean water and sediment with adsorbent. The physicochemical parameters of cleaned water and waste should be in line with ecological standards.

The three types of waste were used to exammine technology:

- Sample A – fixing agent - code 090104,
- Sample B – developer agent – code 090101,
- sample C – enhance agent - code 090104.

The process of cleaning was carried using mixture of above three samples. During mixing it observed the sedimentation of solid phase. After process it obtain water with solid phase concentration 120 g/dm^3 and pH = 11.1.